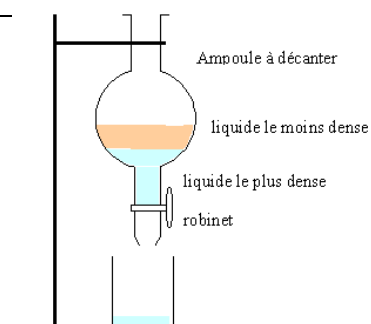


Forces intermoléculaires et Solvants

Au cours de ce chapitre on fera le point sur les phénomènes qui se produisent lors de la mise en solution d'un composé et quelles interactions intermoléculaires permettent d'expliquer la solubilité d'un composé dans un solvant.

Les interactions intermoléculaires sont des interactions de "faible énergie" en comparaison avec les énergies des liaisons covalentes. Elles ne modifient pas la nature des espèces moléculaires et n'influent que sur leur mode d'assemblage. Les interactions de faible énergie sont momentanées et réversibles.



I. Forces d'interaction dipolaire de Van der Waals

1. Les trois interactions de Van der Waals

On englobe dans l'appellation « interactions de Van der Waals » (physicien Hollandais, 1837 – 1923, prix Nobel en 1910) trois formes distinctes d'interaction entre molécules.

a. Interaction de Keesom

Deux molécules polaires présentent chacune un moment dipolaire permanent \vec{p} . Lorsque ces deux dipôles sont en présence, ils s'orientent de façon à minimiser leur énergie d'interaction.

a. Représenter l'orientation des dipôles l'un par rapport à l'autre.

L'énergie mise en jeu lors de l'interaction entre **deux molécules polaires**, appelée **énergie de Keesom**, est de la forme :

d représente la distance entre les deux molécules ;

K_{keesom} est une constante proportionnelle à p_1^2 et p_2^2 .



b. Cette interaction est-elle attractive ou répulsive ? Justifier.

c. Donner l'ordre de grandeur de cette interaction de VdW.

E_K est comprise entre

L'interaction est d'autant plus forte que les moments dipolaires sont élevés, que les masses molaires sont élevées et que la température est basse.

- d. Expliquer pourquoi le butane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ et la propanone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ qui ont la même masse molaire (58 g/mol) ont des températures de fusion et de vaporisation très différentes :

	Butane	Acétone
$T_{\text{fus}} (\text{°C})$	-138	-95
$T_{\text{vap}} (\text{°C})$ sous 101 325 Pa	-0,5	+56

- e. Les deux stéréoisomères Z et E du 1,2-dichloroéthène ont pour température de vaporisation 47,7°C et 60,3 °C. Pouvez-vous attribuer à chacun des stéréoisomères sa température ?

b. Interaction de Debye

Il existe des hydrates de gaz rares comme $\text{Ar}_n\text{H}_2\text{O}$. Or l'argon est gaz rare totalement apolaire et l'eau au contraire est polaire. Donc il existe une interaction permettant la cohésion de ces hydrates.

Une molécule de moment dipolaire \vec{p} crée en son voisinage un champ électrique \vec{E} qui peut _____
_____ qui l'entourent. Cette déformation entraîne
l'apparition d'un _____ \vec{p}_{induit} au niveau de ces molécules.
Ce processus est appelé _____ de la molécule.

- f. Schématiser le processus décrit ci-dessus.

- g. Rappeler le nom de la grandeur permettant de caractériser la capacité d'une molécule à se polariser. Comment évolue-t-elle dans la classification périodique ?

L'énergie d'interaction mise en jeu entre **une molécule de moment dipolaire permanent \vec{p} et une molécule polarisable de polarisabilité α** , appelée **énergie potentielle d'interaction de Debye**, est de la forme :

d représente la distance entre les deux molécules ;
 K_{debye} est une constante proportionnelle à **p^2 et α** .



- h. Cette interaction est-elle attractive ou répulsive ?

- i. Donner l'ordre de grandeur de cette interaction de VdW.

E_D est comprise entre

L'interaction est d'autant plus forte que le moments dipolaire permanent est élevé, que la polarisabilité (donc la taille du nuage électronique) de la molécule apolaire est élevée, que les masses molaires sont élevées et que la température est basse.

c. Interaction de London

L'expérience montre que les gaz rares, ou le dihydrogène, à une température suffisamment basse, deviennent liquides puis solides. Il existe donc entre leurs atomes ou leurs molécules une force de cohésion. Or les deux types d'interaction décrits jusqu'ici ne peuvent pas être invoqués ; il s'agit en effet d'atomes neutres ou de molécules non polaires. Un 3ème type d'interaction intervient donc nécessairement ici; ce sont les forces de dispersion ou forces de London.

- j. Proposer une explication à l'existence d'une énergie d'interaction entre des molécules apolaires.

- k. Schématiser le processus décrit ci-dessus.

L'énergie d'interaction mise en jeu entre **dipôles induits instantanés**, appelée **énergie potentielle d'interaction de London ou énergie de dispersion**, est de la forme :

d représente la distance entre les deux molécules ;

K_{London} est une constante proportionnelle à α_1 et α_2 .

l. Cette interaction est-elle attractive ou répulsive ?

m. Donner l'ordre de grandeur de cette interaction de VdW.

E_L est comprise entre

L'interaction est d'autant plus forte que la polarisabilité (donc la taille du nuage électronique) des molécules sont élevées, que les masses molaires sont élevées et que la température est basse.

2. Influence sur les propriétés physiques

n. Expliquer le lien entre la force des interactions de Van der Waals et les températures de changement d'état.

3. Bilan des forces et potentiel de Lennard-Jones

Le tableau ci-dessous donne pour quelques cas, la valeur de la contribution apportée par chaque type d'interaction de Van der Waals à l'énergie d'association par les forces de Van der Waals. Ces énergies sont celles qu'il faudrait fournir pour séparer des atomes ou des molécules associées par l'une ou l'autre de ces forces si elle intervenait seule.

	μ (D)	M (g/mol)	Energie d'interaction (kJ/mol)			
			Keesom	Debye	London	Total
Ar	0	40	0	0	8,50	8,50
HCl	1,03	36,5	3,30	1,00	16,80	21,10
HBr	0,78	81	0,68	0,50	21,90	23,08
HI	0,38	128	0,02	0,11	25,83	25,96

o. A partir du tableau, mettre en évidence l'universalité de l'interaction de London.

p. A partir du tableau, proposer une explication à l'évolution des différentes énergies d'interaction pour les trois hydroacides.

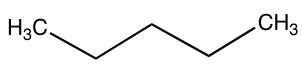
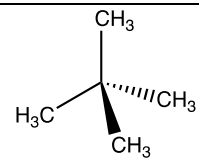
Pour comparer l'intensité des forces de Van der Waals, on peut également se référer aux températures de changement d'état qui sont plus faciles à obtenir, mais les indications qu'on peut en tirer sont globales.

	M (g/mol)	T_{vap} (°C)		M (g/mol)	T_{vap} (°C)		M (g/mol)	T_{vap} (°C)
He	4	-268,9	HCl	36,5	-83,7	CH ₄	16	-161
Ne	20	-245,9	HBr	81	-67,0	C ₂ H ₆	30	-88
Ar	40	-185,7	HI	128	-35,4	C ₃ H ₈	44	-42

q. Quelle est la dépendance entre la somme des énergies d'interaction de Van der Waals et la masse molaire ?

Le pentane et le néopentane ont la même formule brute C₅H₁₂ et la même masse molaire M = 72 g/mol.

r. Expliquer la différence de température de vaporisation observée entre ces deux espèces.

Pentane	Neopentane
	
$T_{\text{vap}} = 36,0 \text{ °C}$	$T_{\text{vap}} = 9,5 \text{ °C}$

En résumé, **l'énergie potentielle d'attraction de Van der Waals** prend en compte les trois interactions ci-dessus :

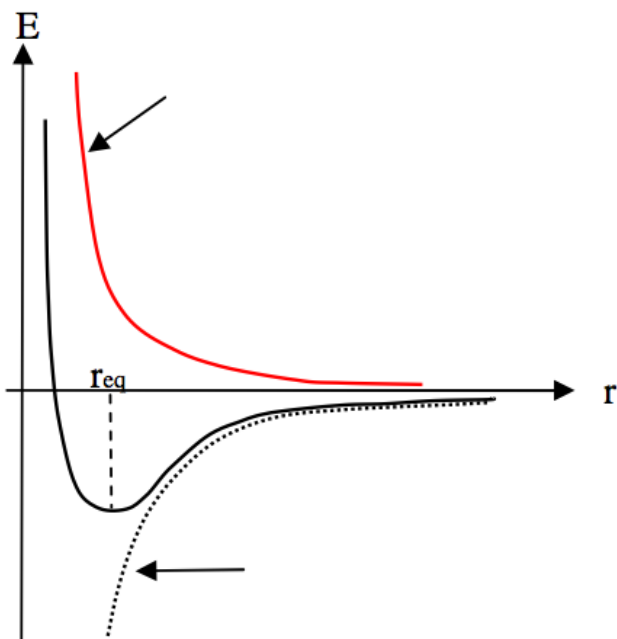
Cette énergie est de l'ordre de **la dizaine de kJ/mol** et décroît rapidement avec la distance : c'est une interaction de **courte portée**.

Les interactions de Van der Waals ont tendance à rapprocher les molécules. Les molécules ne peuvent cependant pas se rapprocher indéfiniment car, à très courtes distances, une interaction répulsive entre électrons et noyaux va prendre le dessus.

Cette **interaction répulsive** est souvent modélisée par **le potentiel dit de Lennard-Jones**, de la forme :

B est une constante positive et d est la distance entre deux molécules.

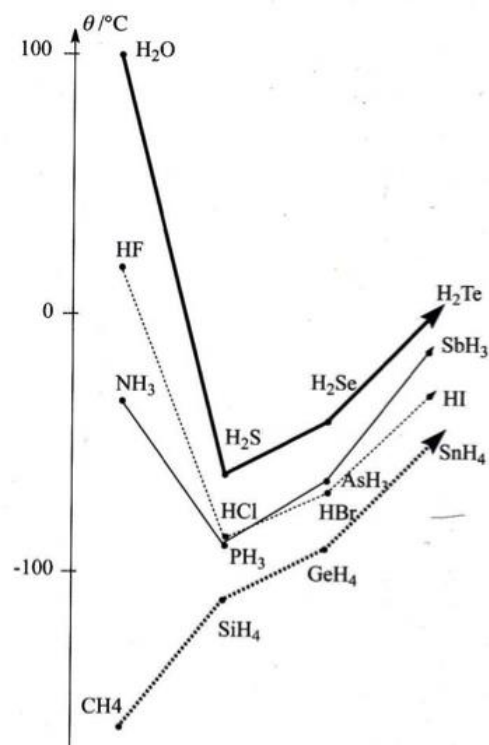
L'énergie totale est donc de la forme :



II. La liaison hydrogène

1. Mise en évidence expérimentale

a. Expliquer en quoi les molécules : NH_3 , HF et H_2O sont des anomalies.



Ces écarts constatés par rapport aux valeurs attendues témoignent de l'existence de forces d'attraction particulièrement attractives entre les molécules NH_3 , H_2O et HF .

2. Nature de la liaison hydrogène

➤ **Définition :**

b. Faire un schéma d'une liaison hydrogène (= liaison H).

La liaison hydrogène est une **liaison intermoléculaire attractive** très particulière.

On symbolise la liaison hydrogène par des pointillés :

Elles ont une énergie d'environ **20 kJ/mol** (de 5 à 40 kJ/mol).

➤ **Propriétés :**

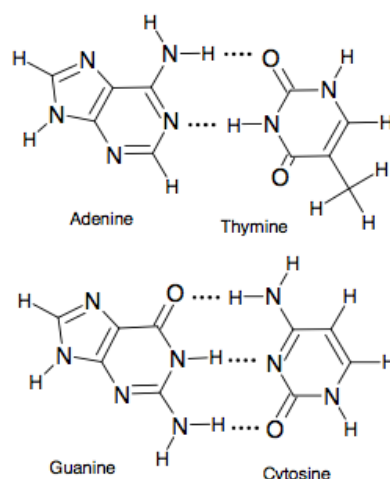
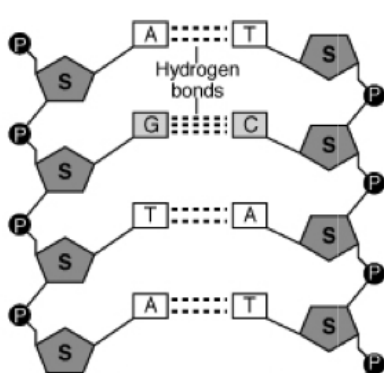
c. Comparer la liaison hydrogène à la liaison covalente en termes d'énergie et de longueur.

-
-

Remarque : L'énergie $E_{\text{liaison H}}$ est maximale et la longueur d_H est minimale lorsque les trois atomes **A-H** et **B** sont alignés.

d. La liaison hydrogène peut être intramoléculaire (au sein d'une même molécule) ou intermoléculaire (entre deux molécules différentes). Donner un exemple dans chaque cas.

➤ **Pour aller plus loin :**

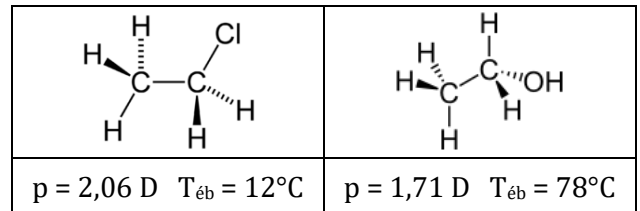


Les liaisons hydrogènes jouent un rôle primordial dans la chimie du vivant. Elles conditionnent en particulier la structure 3D des protéines ou de la double hélice de l'ADN. La double hélice de l'ADN résulte de l'association de deux brins, enchaînement de nucléotides. Chaque nucléotide présente un groupe phosphate (P) lié à un sucre (S) lui-même lié à une base azotée (A, T, G ou C). Les bases azotées assurent l'association des deux brins par liaisons hydrogène.

3. Influence sur les propriétés physiques

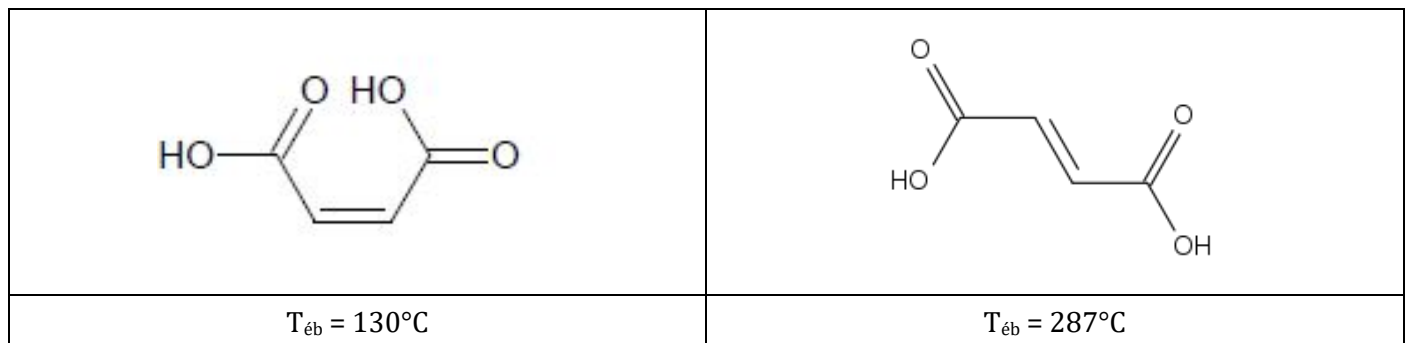
Considérons les molécules de chloroéthane et d'éthanol.

e. Expliquer la différence de température d'ébullition entre ces deux molécules.



Considérons les acides maléique et fumarique. Ce sont 2 isomères de configuration : diastéréoisomères Z et E.

f. Expliquer la différence de température d'ébullition entre ces deux molécules.



Généralisation :

- A forces de Van der Waals comparables, les composés pouvant former des liaisons hydrogène ont ainsi des _____

 _____.
- **Les liaisons hydrogènes intramoléculaires ne renforcent pas la cohésion** entre les molécules car _____
 _____.

III. Les solvants

1. Caractéristiques des solvants

a. Définir « un solvant ».

Un solvant est un composé liquide capable, après ajout d'autres composés liquides, solides ou gazeux, nommés solutés, de _____.

On dit que le solvant **dissout** les solutés.

Le solvant n'est _____.

a. Permittivité relative et pouvoir dissociant

Un solvant est caractérisé par _____

La permittivité relative est une grandeur **sans dimension** égale à 1 dans le vide et supérieure à 1 pour un milieu matériel.

Elle intervient dans la **loi de Coulomb** donnant l'intensité de la force se développant entre deux charges q et q' :

$$F = \frac{|qq'|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$$

b. Comment le solvant influence-t-il la dissociation des ions ?

c. On a pour habitude de classer les solvants en 3 catégories en fonction de leur permittivité. Compléter le tableau.

	$\epsilon_r < 10$
	$10 < \epsilon_r < 40$
	$\epsilon_r > 40$

d. Attribuer les trois permittivités suivantes aux 3 solvants ci-dessous : 6,2 ; 78,5 ; 32,6 et qualifier la nature dissociante du solvant.

% de paires d'ions pour une solution de KCl à 0,1 mol.L⁻¹ dans différents solvants :

Solvant	ϵ_r	Ions libres	Paires d'ions	Type de solvant
Eau		100 %	0 %	
Méthanol		68 %	32 %	
Acide éthanoïque		0,1 %	99,9 %	

b. Polarité et pouvoir solvant et ionisant

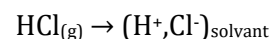
La polarité d'un solvant est définie par _____

La solvation est le développement _____

e. Représenter la solvation des ions sodium et chlorure dans l'eau (orientation des molécules d'eau autour).

f. A quoi est due l'excellente solvation des ions dans l'eau ?

Un solvant dont les molécules sont **très polaires** est **ionisant** : le champ électrique créé par ces molécules peut conduire à l'ionisation de composés très polaires comme HCl :



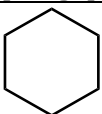
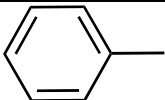
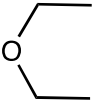
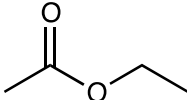
g. Classer ces solvants par ordre croissant global de polarité et donner un exemple : cétones/esters ; eau/acide carboxylique ; alcanes ; éthers ; alcools.

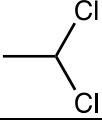
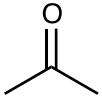
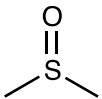
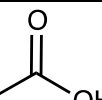
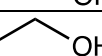
c. Protocité d'un solvant

h. Classer les grandes familles chimiques selon leur proticité.

- Solvants aprotiques :
- Solvants protiques :

d. Exemples de solvant

Solvant	Formule topologique	Protique	μ (D)	ϵ_r	Classification
Cyclohexane			0	1,0	
Toluène			0,4	2,4	
Ether diéthylique			1,1	5,7	
Ethanoate d'éthyle (acétate d'éthyle)			1,8	6	

Dichlorométhane			1,5	8,9	
Propanone (acétone)			2,7	20,7	
DMSO (diméthylsulfoxyde)			3,9	48,9	
Acide éthanóique (acide acétique)			1,5	6,2	
Ethanol			1,7	24,3	
Eau	H ₂ O		1,8	78,5	

Un solvant apolaire est nécessairement aprotique et non dissociant (faible ϵ_r).

2. Dissolution d'un composé, solvation

La mise en solution d'une espèce chimique dans l'eau se fait en maximum trois étapes :

1 ★ ETAPE D'IONISATION	2 ★ ETAPE DE DISSOCIATION	3 ★ ETAPE DE SOLVATATION
<i>Uniquement pour certaines espèces moléculaires</i>	<i>Uniquement pour les espèces ioniques</i>	<i>Pour toutes les espèces</i>
Les ions sont \approx à la même distance dans la paire d'ions que dans le composé moléculaire.		Les molécules forment une couche de solvation autour des ions.
Etape favorisée par : Il s'agit d'une solvolyse : le solvant provoque la rupture d'une liaison. Pour l'eau, il s'agit d'une hydrolyse .	Etape favorisée par :	Etape favorisée par : Se fait en même temps que l'étape 2.

Ces étapes de dissolution sont résumées par :

3. Conditions de miscibilité / solubilité

a. « Qui se ressemble, s'assemble »

La graisse se dissout dans le white-spirit mais pas dans l'eau.
 L'éthanol est soluble dans l'eau alors que l'éthane ne l'est pas.
 Pour l'expliquer il faut étudier les interactions intermoléculaires entre molécules et de leur énergie.

Un solvant pourra dissoudre un composé avec lequel il peut établir des interactions intermoléculaires.

Ceci est donc forcément limité par la structure moléculaire du solvant et celle du composé à dissoudre.

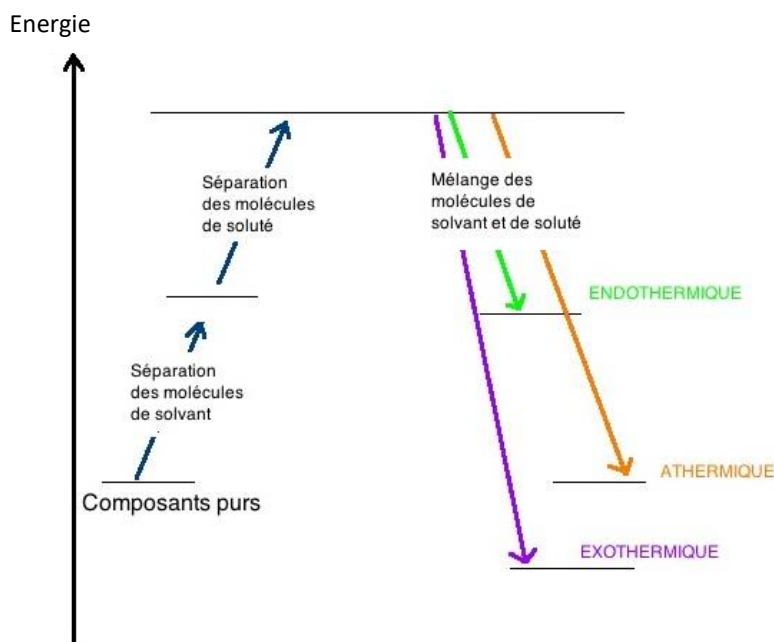
a. On veut savoir si une espèce A et une espèce B sont miscibles. Quelles sont les interactions à considérer ?

On imagine que le processus de dissolution se produit en 3 étapes (énergétiques) hypothétiques :

① Les molécules du solvant se séparent pour laisser de l'espace aux molécules du soluté :

② Les molécules du soluté s'éloignent les unes des autres pour se trouver à des distances correspondantes à celles observées dans la solution :

③ Les molécules de solvant et de soluté interagissent ensemble :



b. Quelques exemples

➤ **Ethanol dans l'eau :**

b. Caractériser chaque solvant.

Eau :

Ethanol :

c. Lister les interactions.

Espèces chimiques	Eau - Eau	Ethanol - Ethanol	Eau - Ethanol
Interactions			

d. *Est-ce compatible avec la miscibilité observée des deux liquides ?*

e. *On observe une contraction de volume lors du mélange des deux liquides. Peut-on proposer une comparaison des interactions pour expliquer ce phénomène ?*

➤ **Cyclohexane dans l'acétate d'éthyle (miscibles)**

f. Représenter et caractériser chaque solvant.

Cyclohexane :

Ethanoate d'éthyle :

g. Lister les interactions puis expliquer la miscibilité.

Espèces chimiques	AcOEt - AcOEt	Cyclohexane - Cyclohexane	Cyclohexane - AcOEt
Interactions			

Explication :

➤ **Cyclohexane dans l'eau (non miscibles)**

h. Lister les interactions puis expliquer la miscibilité.

Espèces chimiques	Eau - Eau	Cyclohexane - Cyclohexane	Cyclohexane - Eau
Interactions			

Explication :

➤ **NaCl dans H₂O (soluble)**

i. *Lister les interactions.*

Espèces chimiques	Eau - Eau	NaCl - NaCl	NaCl - Eau
Interactions			

➤ **NaCl dans acétone (très faible solubilité)**

j. *Représenter et caractériser l'acétone = propanone.*

Acétone :

k. *Lister les interactions.*

Espèces chimiques	Acétone - acétone	NaCl - NaCl	NaCl - Acétone
Interactions			

Acétone: $2,88 D / \epsilon_r = 20,9$

Eau : $1,85 D / \epsilon_r = 80$

l. *Justifier la non solubilité dans l'acétone.*