

Cours S1.6 : Relations entre structure des entités et propriétés physiques macroscopiques

Énergie de cohésion intermoléculaires

Il s'agit de forces de cohésion faibles entre molécules, leur énergie de cohésion est de l'ordre de 1 à 40 kJ.mol⁻¹. Elle est liée aux propriétés physiques macroscopiques, telles que les températures de changement d'état.

Polarisabilité :

Sous l'action d'un champ électrique \vec{E} , une entité atomique moléculaire voit son nuage électronique se déformer (polarisation) et elle acquiert un moment dipolaire induit $\vec{p}_{induit} = \alpha \times \vec{E}$. Le coefficient α est la polarisabilité de l'entité, il est d'autant plus élevé que le nuage électronique est déformable. La comparaison entre la polarisabilité de plusieurs atomes ou édifices peut se faire à l'aide du volume de polarisabilité : $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ (en m³).

Les atomes plus volumineux ont tendance à avoir une polarisabilité plus élevée.

En lien avec le rayon atomique, la polarisabilité des atomes croît :

- de droite à gauche dans une période du tableau périodique ;
- de haut en bas dans une colonne du tableau périodique.

Forces de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des interactions attractives électrostatiques à courte distance (quelques centaines de pm) leur énergie de cohésion est de l'ordre de 1 à 10 kJ.mol⁻¹.

On distingue :

- les interactions de Keesom (dipôle permanent/dipôle permanent) entre deux molécules ou parties de molécule polaires ;
- les interactions de Debye (dipôle permanent/dipôle induit) une molécule polaire et une molécule apolaire polarisable ;
- les interactions de London (dipôle instantané/dipôle induit) entre deux édifices apolaires, du fait de l'existence d'un moment dipolaire instantané lié à la distribution électronique à un instant donné.

Les contributions des trois types d'interactions s'ajoutent : deux molécules polaires établissent des interactions de Keesom, Debye et London ; une molécule polaire et une molécule apolaire polarisable établissent des interactions de Debye et London.

Liaison hydrogène

Les liaisons hydrogènes qui sont des interactions coulombiennes entre un atome d'hydrogène H (+ δ) d'une liaison A-H polaire et un doublet non-liant porté par un atome électronégatif |A' (- δ) de la deuxième période (F, O et N), c'est le cas de l'eau à l'état liquide et solide.

Dans ce type d'interaction, les trois atomes A-H...|A' sont quasi-alignés.

L'énergie de cohésion est de l'ordre de 10 à 40 kJ.mol⁻¹ ; dans le cas des molécules d'eau, elle vaut 25 kJ.mol⁻¹.

Nature d'un solvant

Polarité des solvants : les grandeurs caractéristiques de la polarité des solvants sont la permittivité relative (ϵ_r) qui est une grandeur macroscopique et le moment dipolaire (\mathbf{p}) qui est une grandeur microscopique, plus leurs valeurs sont grandes plus le solvant est polaire.

Quand le moment dipolaire (\mathbf{p}) augmente le solvant est de plus en plus dissociant, il y a formation de paires d'ions pour les espèces électrolytiques et augmentation de la polarisation des liaisons polaires (les liaisons s'allongent et la séparation de charge s'accroît).

Quand la permittivité relative (ϵ_r) augmente le solvant est de plus en plus dispersant, il y a formation d'ions libres qui sont ensuite solvatés par les molécules de solvant.

Solvant	CCl ₄	Et-O-Et	CH ₃ CO ₂ H	propanone	CH ₃ CH ₂ OH	DMF	H ₂ O
ϵ_r	2,2	4,3	6,6	20,7	24,5	36,7	78,5
\mathbf{p} (D)	0	1,25	1,7	2,7	1,7	3,9	1,85

On différencie trois types de solvant :

- A. **Solvant apolaire** : c'est un solvant formé de molécules apolaires (ex. : alcane, benzène, CCl₄) ; il est peu dissociant et peu dispersant ; il ne favorise pas l'existence d'espèces ioniques. Il stabilise les hydrocarbures (C_xH_y).
- B. **Solvant polaire aprotique** : c'est un solvant formé de molécules polaires qui ne peuvent pas libérer de proton (ex. : Et-O-Et (éther), propanone (ou acétone), chloroforme CHCl₃, diméthylformamide DMF (H₃C)₂NCHO, diméthylsulfoxyde DMSO (H₃C)₂SO) ; il est dissociant et peu ou moyennement dispersant ; il stabilise les espèces ioniques (surtout les cations) d'autant plus que leur charge est localisée.
- C. **Solvant polaire protique (ou protogène)** : c'est un solvant formé de molécules polaires capables de libérer un proton, il possède en général des liaisons O-H ou N-H (ex. : l'eau H₂O, l'ammoniac NH₃, l'acide éthanoïque CH₃CO₂H, l'éthanol CH₃CH₂OH) ; il est dissociant et dispersant ; il stabilise les espèces ioniques et plus particulièrement les anions par solvation à cause de l'existence de liaison hydrogène.

Miscibilité

Deux solvants de même type forment souvent une phase liquide homogène (miscibilité totale) ; par exemple, eau/éthanol. On dit qu'ils sont totalement miscibles (ou miscibles en toute proportion).

S'ils sont de types différents, ils forment deux phases liquides différentes (non miscibilité) ; par exemple, eau/hydrocarbure ou eau/CCl₄. On dit qu'ils sont non-miscibles.

Dans certains cas, la miscibilité peut être partielle, cela veut dire que chaque espèce peut être présente dans l'autre phase, mais qu'il existe deux phases distinctes que l'on peut séparer ; par exemple, eau/éther-oxyde. On dit qu'ils sont partiellement miscibles.

Dans les deux derniers cas, on peut faire des extractions liquide-liquide par différence d'affinité des espèces chimiques entre les deux solvants. On utilisera alors des ampoules à décanter lors des manipulations expérimentales.

Constante de partage : Cf. Activité S1.11

Dissolution dans l'eau :

L'eau solvant

La molécule d'eau est angulaire ($105,5^\circ$), polaire et protique (H acide) :

- son moment dipolaire est élevé : $p = 1,86 \text{ D}$;
- sa permittivité relative est très élevée : $\epsilon_r = 78,5$.

Elle solubilise plus facilement les molécules polaires et/ou protiques M et les ions C^{p+} et A^{q-} par formation de liaison hydrogène. On parle d'un effet solvatant des ions et des molécules polaires par l'eau, on dit que les espèces sont hydratées ou solvatées (solutés en phase aqueuse), on note alors les molécules $M_{(aq)}$ et les ions $C^{p+}_{(aq)}$ et $A^{q-}_{(aq)}$ (**ex.** : éthanol_(aq), Na⁺_(aq), H₃O⁺_(aq) et Cl⁻_(aq)).

Solutés

Une solution aqueuse s'obtient en dissolvant un ou plusieurs solutés (molécules ou ions) dans de l'eau qui constitue le solvant largement majoritaire. La dissolution est un phénomène limité ; au-delà d'une certaine quantité de soluté ajouté, il ne se dissout plus, on dit alors que la solution est saturée. Il y a saturation.

Solubilité

Soit un volume V de solution aqueuse **saturée** en un soluté, on appelle solubilité s de ce soluté, le quotient de la quantité de matière dissoute n par V à une température T. Elle s'exprime en mol.L⁻¹. On définit aussi une solubilité massique exprimée en g.L⁻¹, par $s_m = s M(\text{soluté})$.

N.B. : si on introduit une quantité de matière inférieure à celle qui permet la saturation, alors on doit considérer que la réaction de dissolution est **TOTALE** ; la solution n'est pas saturée et la concentration apportée en soluté est **OBLIGATOIREMENT** plus **PETITE** que la solubilité.

Solution électrolytique

Un électrolyte est un composé qui mis en solution accroît la conductivité électrique par la formation d'espèces chargées, les ions. On parle d'une solution électrolytique.

Tous les sels, appelés aussi composés ioniques ou solides ioniques, sont des électrolytes. On reconnaît un sel, car il est constitué d'espèces ioniques ; en général, sa formule brute contient des éléments métalliques et/ou halogène (F, Cl, Br et I) et/ou des ions polyatomiques (NO₃, NH₄, SO₄).

L'eau a donc :

- un effet dissociant sur les électrolytes, dû à son moment dipolaire important ($p = 1,86 \text{ D}$), il y a formation de paires d'ions. **Exemples** : $\text{NaCl}_{(s)} = (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)_{(aq)}$ ou $\text{HCl}_{(g)} = (\text{H}^+ + \text{Cl}^-)_{(aq)}$.
- un effet dispersant sur les paires d'ions pour former des ions libres, en effet, sa permittivité relative très élevée ($\epsilon_r = 78,5$) permet la diminution des forces électrostatiques d'attraction :

$$\|\vec{f}\|(eau) = \frac{\|\vec{f}\|(vide)}{\epsilon_r} \ll \|\vec{f}\|(vide)$$

Exemples : $(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)_{(aq)} = \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ et $(\text{H}^+ + \text{Cl}^-)_{(aq)} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

On parle d'électrolyte **FORT** lorsque la dissolution et la libération des ions est **TOTALE** ; à l'opposé, quand la réaction est **partielle (équilibrée)**, on utilise le terme d'électrolyte **faible**.

Amphiphilie

Une espèce chimique est dite amphiphile, si elle présente une partie hydrophile (associée à la présence de groupes polaires, de fonctions ionisables...) et une partie hydrophobe et lipophile (généralement une longue chaîne carbonée).

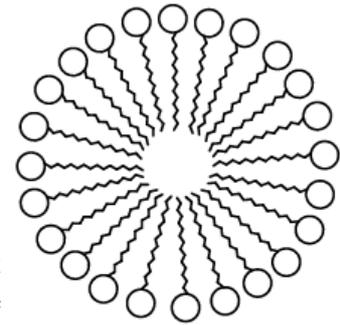
Les espèces chimiques amphiphiles sont utilisées dans de nombreux domaines : produits de consommation courante, tels que les savons, détergents, cosmétiques, produits alimentaires ; industrie agrochimique ou pharmaceutique...

Elles sont qualifiées de tensioactifs, surfactants, ou émulsifiants, selon leurs applications.

Selon les conditions expérimentales (concentration, nature du solvant, agitation...), les espèces chimiques amphiphiles peuvent conduire à plusieurs types d'associations.

Micelle

À partir d'une certaine concentration dans une solution, appelée concentration micellaire critique, les molécules amphiphiles s'organisent en une structure nommée micelle. Dans cette structure, les têtes polaires sont localisées à l'interface micelle-eau tandis que les queues hydrophobes sont regroupées à l'intérieur de la micelle (et peuvent établir des interactions avec une espèce chimique hydrophobe emprisonnée dans la micelle).



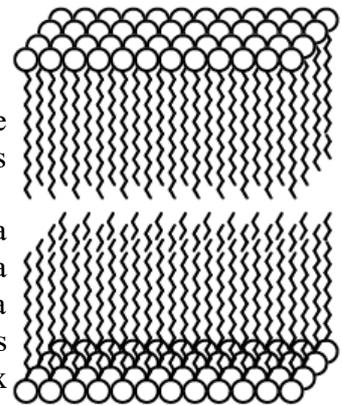
Les micelles peuvent adopter différents arrangements tridimensionnels (micelles sphériques, cylindriques...) et peuvent être utilisées pour l'extraction liquide-liquide, le nettoyage industriel.

La concentration micellaire critique dépend notamment de la température, de la structure du tensioactif, de la force ionique de la solution (dépendant de la nature et concentration des ions en solution) et elle est en général déterminée par conductimétrie ou par des mesures de tension superficielle.

Bicouche

Dans cette structure, les têtes polaires sont localisées à l'interface micelle-eau sur chaque face d'une bicouche, tandis que les queues hydrophobes se font face.

Ainsi, des espèces chimiques amphiphiles sont responsables de la structure des membranes cellulaires. Les phospholipides présents à la surface d'une cellule s'organisent en une double couche, séparant la cellule de son environnement externe. Les têtes polaires sont orientées vers le milieu intracellulaire et le milieu extracellulaire, tous deux aqueux.



Ces membranes permettent le passage de certaines espèces chimiques, par diffusion passive ou par transport actif.

Émulsion

Dans certaines conditions, deux liquides non miscibles peuvent conduire à une émulsion, par dispersion d'une phase liquide (appelée phase dispersée) dans l'autre (phase continue), sous forme de fines gouttelettes. La stabilité d'une émulsion est assurée par l'ajout d'une espèce chimique amphiphile (qualifiée d'émulsifiant), qui diminue la tension de surface à l'interface entre les deux phases. Un tel mélange semble macroscopiquement homogène, mais il est microscopiquement hétérogène.

Le lait, le latex naturel sont des émulsions « huile dans eau » (phase continue aqueuse, phase dispersée organique). Les crèmes cosmétiques ou médicales sont, selon les cas, des émulsions « eau dans huile » (crèmes épaisses et grasses) ou « huile dans eau » (crèmes très fluides).