

CHAPITRE 2

De la structure des entités aux propriétés macroscopiques

Ce chapitre illustre comment on peut rendre compte qualitativement de certaines propriétés des **espèces chimiques** à l'échelle **macroscopique** grâce à la structure et aux propriétés des **entités chimiques** à l'échelle **microscopique**.

1 De la structure à la polarité des entités chimiques

1.1 Géométrie des molécules

1.1.1 Modèle moléculaires

Les **modèles moléculaires** permettent de visualiser la géométrie des molécules, qui n'est pas forcément plane. La structure spatiale d'une molécule peut être :

- ▷ **linéaire** (tous les atomes sont alignés le long d'une ligne, en 1D) comme la molécule de dioxyde de carbone (CO_2) ;
- ▷ **plane** (tous les atomes appartiennent à la même surface plane, en 2D), comme la molécule d'eau (H_2O) ;
- ▷ **tridimensionnelle** (la molécule se déploie dans l'espace, en 3D), comme la molécule de méthane (CH_4).

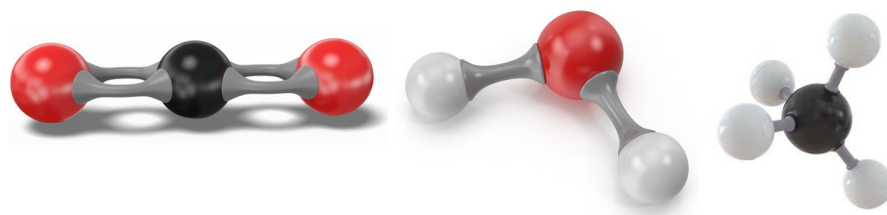


FIGURE 1 – De gauche à droite : modèles moléculaires du dioxyde de carbone (CO_2), de l'eau (H_2O) et du méthane (CH_4)

1.1.2 Théorie VSEPR

En 1957, Gillespie découvre que le **schéma de Lewis** d'une molécule permet de prévoir qualitativement la géométrie de cette dernière. Sa méthode est désignée par l'acronyme VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion, ou en français, répulsion des paires électroniques des couches de valence).

L'idée à la base de cette théorie est que, comme les **doublets électroniques** liés à un atome se repoussent entre eux, ils s'éloignent au maximum les uns des autres afin de minimiser l'énergie, ce qui fixe la géométrie de la molécule.

En effet, la force électrostatique entre deux particules chargées est répulsive si elles ont des charges de même signe (c'est le cas des doublets d'électrons, chargés négativement) et décroît avec la distance entre ces particules.

Gillespie propose donc de partir d'un schéma de Lewis et de compter les doublets électroniques autour d'un atome central pour en déduire localement la géométrie de la molécule.

En notant n le nombre de doublets liants et m le nombre de doublets non liants autour d'un atome central, on obtient les différents cas de figure ci-dessous :

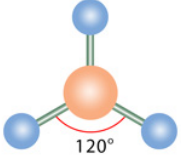
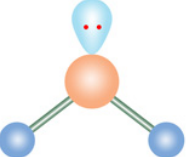
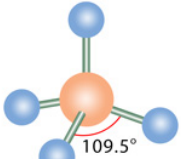
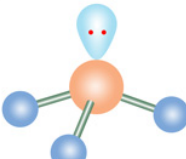
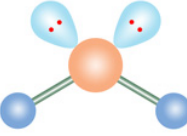
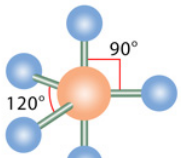
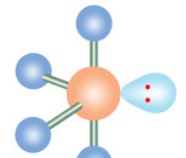
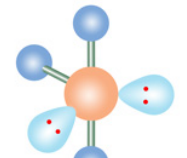
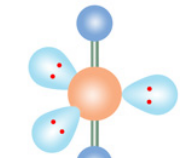
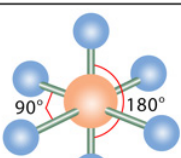
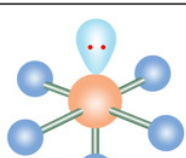
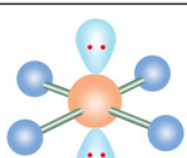
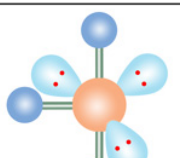
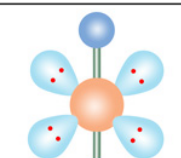
$\begin{array}{c} m \\ \hline n+m \end{array}$	0	1	2	3	4
2	 linéaire				
3	 trigonale plane	 coudée			
4	 tétraédrique	 trigonale pyramidale	 coudée		
5	 trigonale bipyramidale	 scie	 en forme de T	 linéaire	
6	 octaédrique	 pyramide carrée	 carré	 en forme de T	 linéaire

FIGURE 2 – Géométries locales autour d'un atome central d'après la théorie VSEPR ; les valeurs d'angles indiquées sont valables si les atomes autour de l'atome central sont tous identiques

Exercice d'application 1 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie.

1. Donner le schéma de Lewis des molécules : d'eau (H_2O), de méthanal (CH_2O), de cyanure d'hydrogène (HCN) et de chloroforme (CHCl_3), sachant qu'un atome de chlore (Cl) possède 7 électrons de valence dans l'état fondamental.

2. Justifier que la molécule d'eau est coudée, que celle de méthanal a une structure trigonale, que celle de cyanure d'hydrogène est linéaire et que celle de chloroforme est tétraédrique.

1.2 Existence locale de charges électriques dans les molécules

Les molécules sont électriquement neutres, mais leur structure spatiale et le déplacement des électrons dans les doublets font que certaines zones peuvent être en moyenne chargées positivement, et d'autres négativement au cours du temps.

1.2.1 Électronégativité des atomes

L'**électronégativité** d'un élément chimique est une grandeur positive sans unité qui mesure la tendance d'un atome de cet élément à attirer à lui les électrons d'une liaison covalente. Notée χ (lettre grecque qui se prononce "khi"), l'électronégativité est indiquée dans certaines versions du tableau périodique, comme ci-dessous (échelle de Pauling) :

$\chi \nearrow$																		$\chi \uparrow$	
H																	He		
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		

Globalement, l'électronégativité augmente quand on se déplace vers le haut ou la droite dans le tableau périodique.

L'élément le plus électronégatif est le fluor ($\chi_F = 4,0$ dans l'échelle de Pauling).

L'absence de donnée pour les éléments de la dernière colonne (la famille des **gaz nobles**) s'explique par le fait qu'ils se trouvent naturellement sous forme atomique : comme ils ne forment pas de liaison covalente, le concept d'électronégativité n'a pas de sens les concernant.

1.2.2 Polarité d'une liaison

Une **liaison covalente** entre deux atomes est **polarisée** si les électrons de la liaison ont tendance à être plus proches d'un atome que de l'autre en moyenne au cours du temps.

Pour déterminer lequel des deux atomes (notés A et B) a le plus tendance à attirer les électrons de la liaison à lui, on compare les électronégativités en calculant leur différence $\chi_A - \chi_B$. Si elle est nulle, la liaison n'est pas polarisée. Si elle est strictement positive, c'est l'atome A qui attire davantage à lui les électrons (et B si elle est négative).

Sur les schémas de Lewis des molécules, on peut représenter le léger excès de charge négative sur l'atome le plus électronégatif par le symbole δ^- . Un léger excès de charge positive est noté δ^+ à côté du symbole de l'atome le moins électronégatif.

La charge $\delta \cdot e$, plus petite que la **charge élémentaire** e car $0 < \delta < 1$, est qualifiée de **charge partielle**.

Exercice d'application 2 :

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique.

Déterminer le caractère polaire d'une liaison à partir de la donnée de l'électronégativité des atomes.

1. Pour chacune des liaisons suivantes, déterminer si elle est polarisée ou non :
 - a) C – H ;
 - b) C – C ;
 - c) C – O ;
 - d) C – I.
2. Indiquer les charges partielles portées par les atomes, le cas échéant.

1.2.3 Moment dipolaire de liaison

Un **dipôle électrique** désigne un couple de charges électriques de valeurs opposées et séparées spatialement. Une **liaison polarisée** peut donc être modélisée par un dipôle électrique.

La grandeur qui indique à quel point une liaison est polarisée est le **moment dipolaire de liaison**, représenté par un vecteur $\vec{\mu}_{A-B}$ dirigé selon l'axe internucléaire, orienté de A vers B si A est l'atome le plus électronégatif :

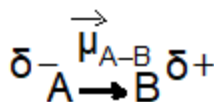


FIGURE 3 – Schéma représentant deux atomes A et B, les charges partielles qu'ils portent, et le moment dipolaire de liaison

La valeur du moment dipolaire de liaison, qui est la norme du vecteur moment dipolaire de liaison, est donnée par la formule :

$$\mu_{A-B} = \|\vec{\mu}_{A-B}\| = \delta \cdot e \cdot d_{A-B},$$

où d_{A-B} désigne la longueur de la liaison A–B.

L'unité de la norme du moment dipolaire de liaison est le coulomb-mètre (C·m) dans le système international. Au vu des ordres de grandeur rencontrés, on l'exprime le plus souvent exprimée en debye (D), avec $1D = 3,34 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$.

1.2.4 Caractère polaire d'une molécule

Le **moment dipolaire** (global) $\vec{\mu}$ d'une molécule est la somme vectorielle (= la résultante) des moments dipolaires des liaisons qu'elle contient. Si on les numérote de 1 à N :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \dots + \vec{\mu}_N = \sum_{i=1}^N \vec{\mu}_i.$$

Une molécule est **polaire** si elle possède un moment dipolaire non nul ($\vec{\mu} \neq \vec{0}$). Dans le cas contraire, elle est **apolaire**.

Il s'ensuit la propriété suivante : une molécule est polaire si elle possède des liaisons polarisées et que les **barycentres** G^+ et G^- des charges partielles positives et négatives qu'elle contient sont distincts.

Exercice d'application 3 :

CAPACITÉS TRAVAILLÉES :

Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule.

Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée.

La molécule d'eau a une géométrie coudée, avec un angle de liaison $\widehat{HOH} = 104,5^\circ$.
Données : $\chi(O) = 3,5$; $\chi(H) = 2,1$.

1. Représenter le schéma de Lewis de la molécule d'eau, en respectant qualitativement sa géométrie.

2. Déterminer si les liaisons O–H sont polarisées. Si c'est le cas, représenter qualitativement leur moment dipolaire.

3. Construire graphiquement le vecteur moment dipolaire total de la molécule. En déduire si la molécule d'eau est polaire ou non.

Exercice d'application 4 :

Données :

— $\chi(H) = 2,1$; $\chi(Cl) = 3,0$; $\chi(B) = 2,0$; $\chi(F) = 4,0$; $\chi(N) = 3,0$; $\chi(C) = 2,5$;

— BF_3 a une structure trigonale plane ; NH_3 a une structure pyramidale à base triangulaire ; CH_4 a une structure tétraédrique.

1. Déterminer si les molécules suivantes sont polaires ou apolaires, en vous appuyant sur un schéma qui fait apparaître leur géométrie :

- le dichlore Cl_2 ;
- le chlorure d'hydrogène HCl ;
- le trifluorure de bore BF_3 ;
- l'ammoniac NH_3 ;
- le méthane CH_4 .

2. Le cas échéant, représenter leur moment dipolaire.

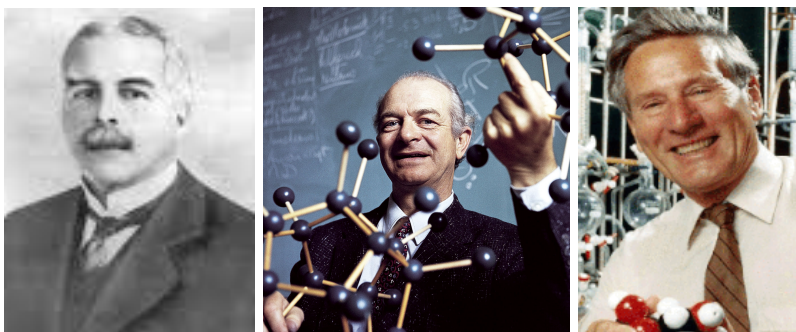


FIGURE 4 – De gauche à droite : Gilbert Norton Lewis (1875-1946), Linus Pauling (1901-1994, PNC1954), Ronald James Gillespie (1924-2021)

2 Interactions entre entités

2.1 Interactions de forte intensité

Les atomes s'assemblent pour former des molécules et ions polyatomiques via des **liaisons covalentes**, représentées par des doublets liants dans les schémas de Lewis. L'énergie des liaisons covalentes est élevée, de l'ordre de $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les ions aussi peuvent s'assembler, mais par **attraction électrostatique** : chaque cation s'entoure d'anions, chaque anion s'entoure de cations, formant des **liaisons ioniques**. C'est ce qui explique l'existence des **solides ioniques**, comme le chlorure de sodium (le sel de cuisine). L'énergie des liaisons ioniques est très élevée, de l'ordre de $1000 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Toutefois, certains résultats expérimentaux ne peuvent pas être interprétés en termes de liaisons covalentes ou ioniques :

- ▷ l'existence de solides moléculaires : qu'est-ce qui relie les molécules ensemble pour former des structures à grande échelle ?
- ▷ l'existence d'associations de molécules en phase vapeur : qu'est-ce qui les retient ensemble ?

2.2 Interactions de faible intensité

Il existe en fait des interactions intermoléculaires, moins énergétiques que les liaisons covalentes : les **interactions de van der Waals** et les **ponts hydrogène**.

2.2.1 Interactions de van der Waals

Une **interaction de van der Waals** désigne une interaction électrostatique de faible intensité (énergies de l'ordre de 1 à $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) entre charges partielles de molécules, et de courte portée (quelques centaines de picomètres).

Pour les molécules polaires, elle a lieu entre la charge partielle positive d'une molécule et la charge partielle négative d'une autre molécule.

Pour les molécules apolaires, bien qu'il n'existe pas de charge partielle en moyenne, le mouvement des électrons fait apparaître localement et momentanément des charges partielles positives et négatives, qui permettent à deux molécules de s'attirer.

On peut aussi interpréter les interactions de van der Waals en termes de dipôles électriques. En effet, pour des raisons énergétiques, deux dipôles qui interagissent entre eux ont tendance à s'aligner.

On distingue trois cas de figure, par ordre d'intensité décroissante (en moyenne) :

- ▷ les **interactions de Keesom** entre deux molécules polaires : leurs moments dipolaires ont tendance à s'aligner ;
- ▷ les **interactions de Debye** entre une molécule polaire et une molécule apolaire mais polarisable (autrement dit, capable de se déformer pour former momentanément un dipôle induit, en présence d'un autre dipôle) ;
- ▷ les **interactions de London** entre deux entités apolaires, du fait de l'existence de moments dipolaires instantanés liés à la distribution électronique à un instant donné,

ou encore de moments dipolaires induits.

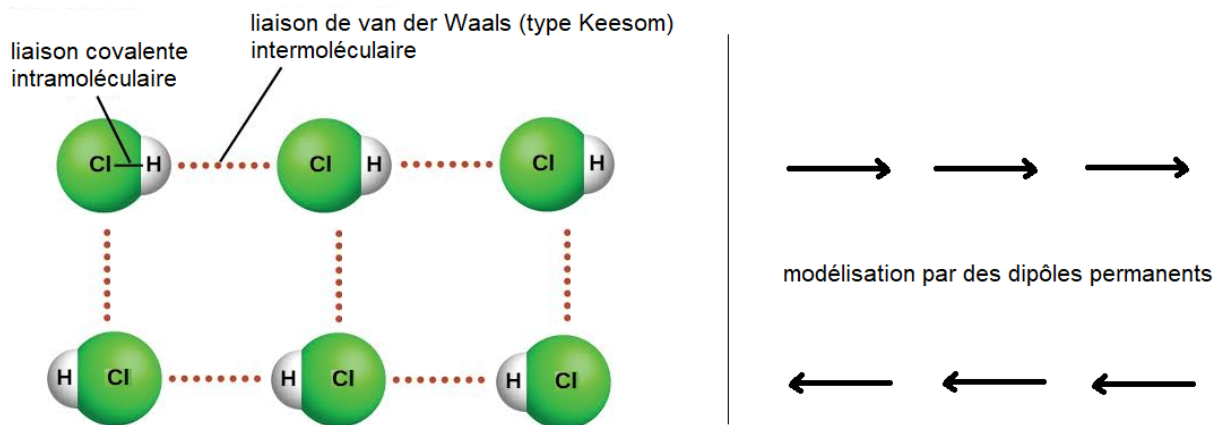


FIGURE 5 – Illustration de l'interaction de Keesom

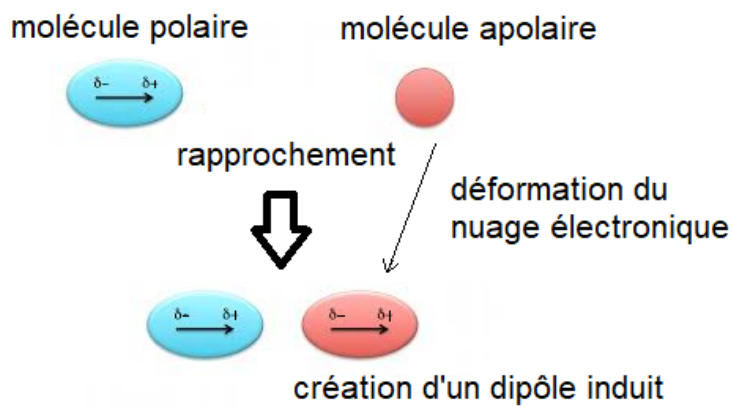


FIGURE 6 – Illustration de l'interaction de Debye

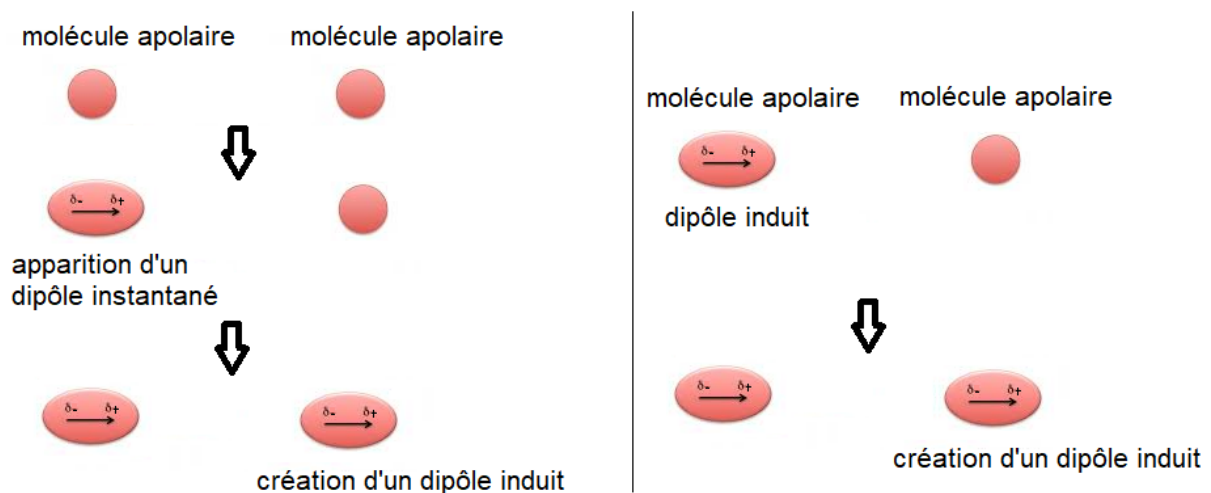


FIGURE 7 – Illustration de l'interaction de London

L'intensité des interactions de Keesom croît avec les normes des moments dipolaires des molécules qui interagissent.

L'intensité des interactions de London augmente avec la polarisabilité (capacité à se déformer en présence d'autres charges), donc avec la taille des molécules.

2.2.2 Liaisons hydrogène

Une **liaison hydrogène**, qui modélise une **interaction par pont hydrogène**, est une interaction attractive entre un atome d'hydrogène (H) portant une charge partielle positive $\delta+$ dans une molécule, et un petit atome très **électronégatif** (O,N,F...) porteur d'un doublet non liant dans une autre molécule. Cette liaison met en jeu une énergie de l'ordre de $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On représente une liaison hydrogène par des pointillés entre l'atome d'hydrogène et le doublet non liant porté par l'atome très électronégatif de l'autre molécule. La molécule qui porte l'atome d'hydrogène a un **caractère protogène**.

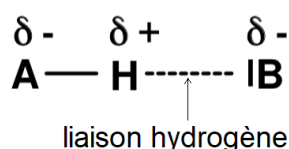


FIGURE 8 – Représentation schématique d'une liaison hydrogène

Une liaison hydrogène intramoléculaire peut s'établir entre différentes parties d'une même molécule si la géométrie le permet. C'est ce qui assure, notamment, la cohésion des deux brins de la double hélice des molécules d'ADN dans le noyau des cellules.

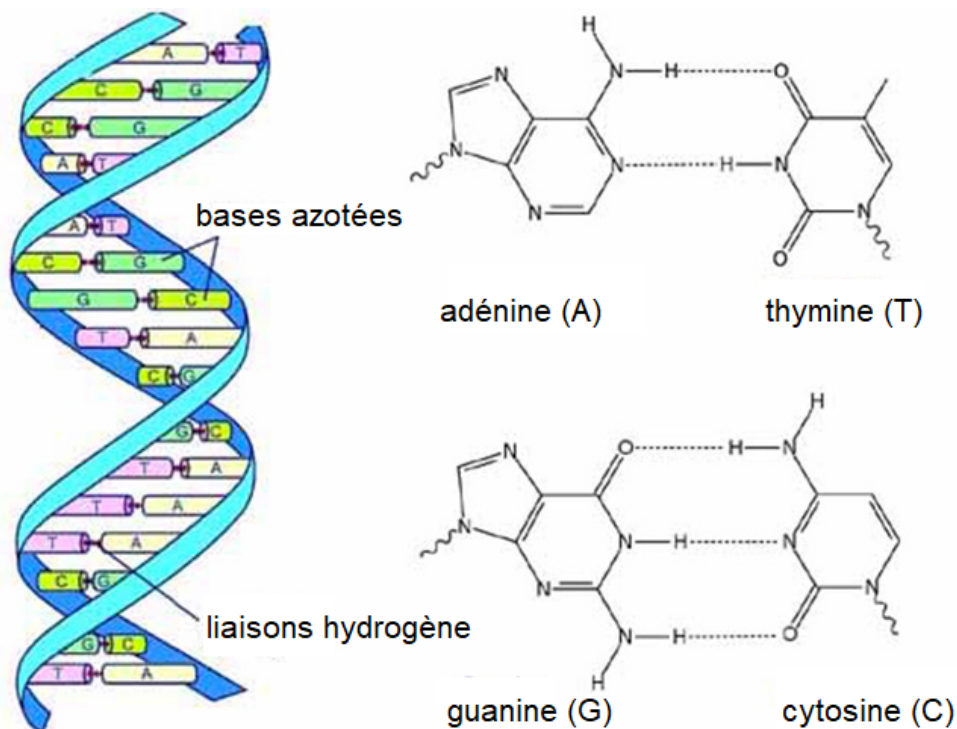


FIGURE 9 – Représentation schématique d'un fragment d'ADN et des liaisons hydrogène entre les bases azotées qui le composent

Les liaisons hydrogène intermoléculaires expliquent la dimérisation (le regroupement des molécules par deux) des acides carboxyliques en phase vapeur. La cohésion de la glace d'eau est due à des ponts hydrogène intermoléculaires.

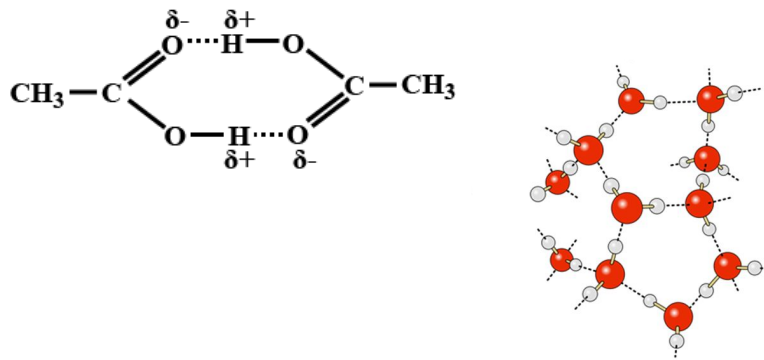


FIGURE 10 – Gauche : Dimérisation de l'acide éthanoïque par pont hydrogène ; droite : schéma de la structure microscopique de la glace d'eau

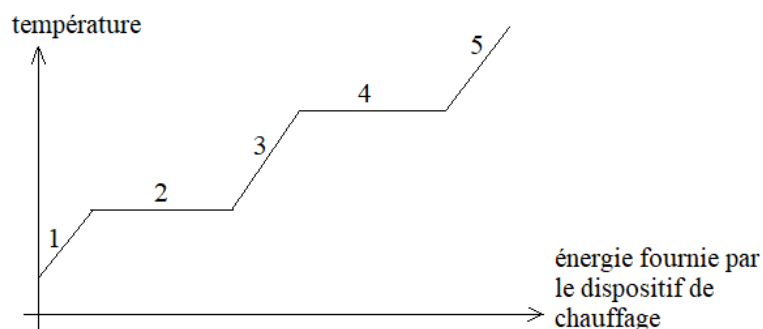


FIGURE 11 – Johannes Diderik van der Waals (1837-1923, PNP1910), Willem Hendrik Keesom (1876-1956), Peter Debye (1884-1966, PNC1936), Fritz London (1900-1954)

3 Lien avec les propriétés physiques macroscopiques

3.1 Températures de changement d'état

Lorsqu'on chauffe un **corps pur** initialement solide, la représentation graphique de sa température en fonction de l'énergie fournie a l'allure suivante :



Les températures correspondant aux paliers 2 et 4 sont la **température de fusion** (θ_{fus}) et la **température d'ébullition** ($\theta_{\text{éb}}$) respectivement.

Chaque **corps pur** est caractérisé par des températures de fusion et d'ébullition précises, ce qui permet son identification par comparaison à des valeurs tabulées.

Les températures de changement d'état des corps purs moléculaires dépendent des interactions de faible intensité entre les molécules qui les constituent. Plus ces interactions sont intenses, plus leurs valeurs sont élevées :

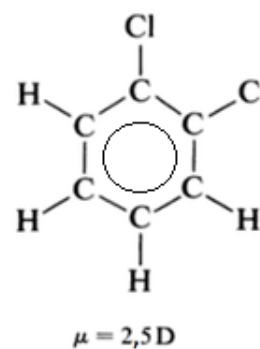
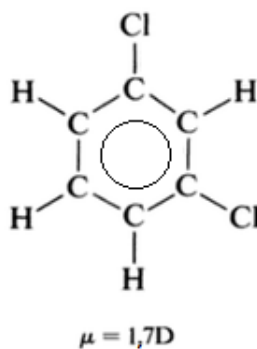
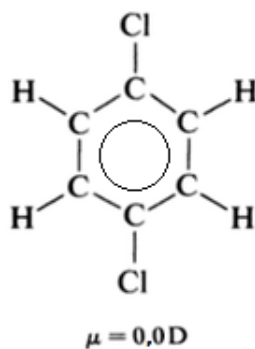
▷ Quand les forces intermoléculaires sont uniquement de type van der Waals, les températures de changement d'état sont faibles. Elles sont nettement plus élevées en présence de liaisons hydrogène, plus difficiles à rompre car plus énergétiques.

▷ L'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires a tendance à faire chuter les températures de changement d'état d'une espèce chimique, par rapport au cas où la molécule ne peut établir que des liaisons hydrogène intermoléculaires.

Exercice d'application 5 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Interpréter l'évolution de températures de changement d'état de corps purs moléculaires à l'aide de l'existence d'interactions de van der Waals.



Les températures d'ébullition de ces trois isomères du dichlorobenzène valent respectivement 170°C, 173°C et 181°C (de gauche à droite). Justifier cette évolution.

Exercice d'application 6 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

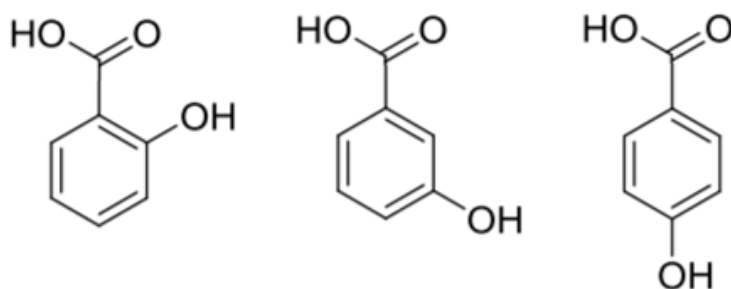
Interpréter l'évolution de températures de changement d'état de corps purs moléculaires à l'aide de l'existence d'interactions par pont hydrogène.

1. On donne ci-dessous les températures d'ébullition, sous une pression de 1 bar, des alcanes $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ avec $n \in \{1; 2; 3\}$, et des alcools linéaires correspondants.

Composé	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$
$\theta_{\text{éb}}(^{\circ}\text{C})$	- 164	- 93	- 45	66	78	98

Justifier qualitativement ces valeurs.

2. L'hydroxybenzaldéhyde possède trois isomères représentés ci-dessous.



Leurs températures de fusion valent respectivement -7°C , 101°C , et 116°C (de gauche à droite). Expliquer cette évolution.

3.2 Miscibilité de deux liquides

Deux liquides sont **miscibles** si, lorsqu'on les mélange et qu'on laisse reposer, on obtient un **mélange homogène** (on n'observe qu'une seule **phase**). C'est le cas par exemple lorsqu'on mélange de l'eau et de l'éthanol.

Dans le cas contraire, les liquides sont non miscibles. Si on laisse reposer après avoir agité, on distingue deux phases liquides, l'une au-dessus de l'autre. Lorsque plusieurs liquides sont non miscibles, ils se placent de bas en haut du plus dense au moins dense. C'est le cas, par exemple, lorsqu'on mélange de l'eau ($d = 1$) et de l'huile ($d = 0,9$).

Pour rappel, la **densité** d d'un liquide est une grandeur sans unité qui compare la masse volumique du liquide à celle de l'eau :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}}.$$

On constate expérimentalement que :

- ▷ Les espèces polaires sont plutôt miscibles avec les espèces polaires (exemple : eau et éthanol).
- ▷ Les espèces apolaires sont plutôt miscibles avec les espèces apolaires (exemple : eau et cyclohexane).

La miscibilité partielle, totale ou nulle de deux liquides peut être interprétée à partir des interactions entre les molécules constitutives : deux espèces chimiques A et B sont miscibles si les interactions de type A/B sont globalement plus favorables que les interactions de types A/A et B/B.

3.3 Solubilité dans l'eau

La mise en **solution** d'une espèce chimique (le **soluté**) dans un **solvant** met en jeu des interaction entre soluté et solvant, qui dépendent des caractéristiques physico-chimiques du soluté (ionique ou moléculaire) et du solvant (caractère polaire, proto-gène ou aprotique).

3.3.1 Mécanisme de la dissolution à l'échelle microscopique

La dissolution d'une espèce chimique met en jeu le processus de **solvation**, qui correspond à l'établissement d'interactions attractives entre soluté et solvant.

Dans le cas d'un solide ionique, cette solvation est précédée de la dissociation des ions du solide : les molécules de solvant s'approchent du solide et fragilisent les interactions électrostatiques entre les cations et les anions, ce qui rompt les liaisons ioniques. Les ions solvatés se dispersent ensuite dans la solution.

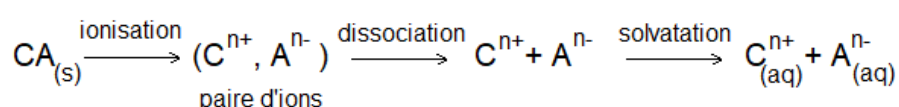


FIGURE 12 – Mise en équation du mécanisme de dissolution d'un solide ionique

Sur l'exemple de la mise en solution du chlorure de sodium $NaCl_{(s)}$ dans l'eau, les interactions ion/dipôle entre les ions du cristal de chlorure de sodium et les molécules d'eau provoquent l'arrachement des ions sodium (Na^+) et chlorure (Cl^-) du cristal de sel, qui se dissocie progressivement. Les molécules d'eau solvatent les ions en s'orientant de sorte que les charges opposées soient à proximité dans l'ion et le dipôle.

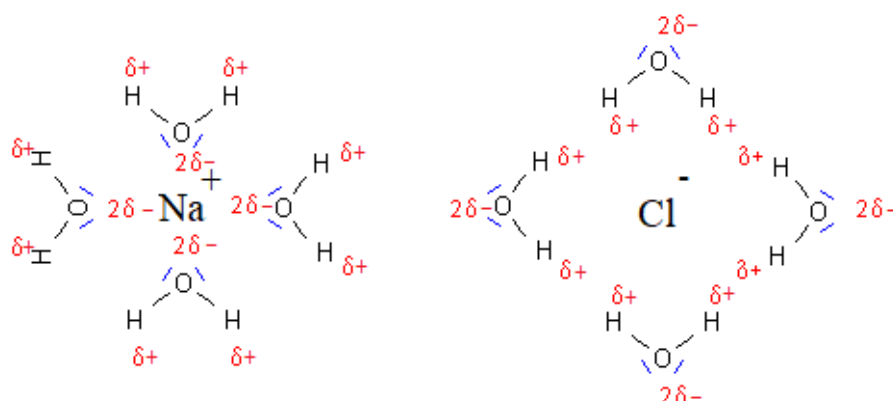


FIGURE 13 – Illustration schématique de la solvation des ions sodium et chlorure par les molécules d'eau

3.3.2 Solubilité d'un soluté dans un solvant

Un soluté est **soluble** dans un solvant si on peut l'y dissoudre en quantité non négligeable et obtenir une **solution homogène**.

Néanmoins, si on ajoute du soluté, on observe souvent l'existence d'un seuil à partir duquel la solution obtenue n'est plus homogène, même si le soluté est soluble dans le solvant : la solution est alors **saturée** en soluté.

La **solubilité** s désigne la concentration maximale du soluté pour obtenir une solution homogène en le dissolvant dans un solvant donné :

$$s = C_{m,\max} = \frac{m_{\text{soluté},\max}}{V_{\text{solution}}},$$

ou

$$s = C_{\max} = \frac{n_{\text{soluté,max}}}{V_{\text{solution}}},$$

suivant qu'on raisonne en termes de masse ou de quantité de matière.

Par exemple, la solubilité du sel de cuisine (espèce chimique chlorure de sodium NaCl) dans l'eau vaut $360 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25°C : le sel de cuisine est très soluble dans l'eau. Dans le méthanol, sa solubilité à 25°C n'est que de $18 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

3.3.3 Facteurs influençant la solubilité

Les différences de solubilité d'un même soluté dans différents solvants trouvent leur explication au niveau microscopique. Il est essentiel que les molécules ou les ions qui constituent le soluté puissent être solvatés par le solvant. La solubilité d'un soluté dans un solvant dépend essentiellement de sa capacité à créer des interactions au moins aussi fortes entre ses molécules et celles du solvant que celles qui existaient au préalable dans le solvant.

Les deux facteurs essentiels pour expliquer les solubilités sont :

▷ le caractère polaire du solvant et du soluté : les solvants polaires solvatent fortement les molécules polaires et les ions, les solvants apolaires solvatent bien les molécules apolaires.

▷ le caractère protogène (ou protique) du soluté et du solvant : la possibilité d'établir des liaisons hydrogène augmente la solubilité.

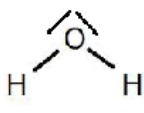
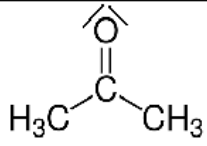
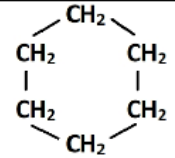
Molécule	 eau	 acétone	 cyclohexane
Propriétés	polaire protique	polaire aprotique	apolaire aprotique

FIGURE 14 – Les catégories de solvants (exemples)

Exercice d'application 7 :

CAPACITÉ TRAVAILLÉE :

Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique dans l'eau.

Justifier les faits expérimentaux suivants :

1. L'ammoniac NH_3 est une molécule polaire très soluble dans l'eau ($s = 540 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).
2. Le chlorure de potassium KCl est un solide ionique très soluble dans l'eau ($s = 360 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).
3. Le méthane CH_4 est un gaz très peu soluble dans l'eau ($s = 22 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$).
4. Les hydrocarbures sont très peu solubles dans l'eau, mais sont solubles dans le cyclohexane.

