

Chapitre AM2 : Interactions intermoléculaires : structure des molécules et propriétés de la matière

Introduction

Si les liaisons covalentes sont responsable de la structure microscopique des molécules et ions, leur intensité et leur directionnalité ne peuvent expliquer les différents états de la matière à notre échelle macroscopique. En effet, pourquoi l'eau, molécule de formule H_2O dont la structure est très "rigide", peut se trouver à l'état solide, liquide ou gazeux ? Quelle force est responsable de la cohésion des états condensés ?

En dehors des métaux, pour lesquels les atomes mettent en commun des électrons de conduction à grande échelle, et des solides ioniques, dont la cohésion est due aux interactions électrostatiques, la cohésion de la plupart des matériaux du quotidien (bois, plastique, tissu, roche, ciment, ...) est en fait due à des interactions dipolaires électriques, dérivées de l'interaction électrostatique entre deux charges.

Ces interactions attractives, pour lesquelles on distingue trois mécanismes microscopiques distincts, sont regroupées sous le nom d'interactions de VAN DER WAALS, du nom du physicien néerlandais Johannes Diderick VAN DER WAALS qui fût le premier, en 1873, à introduire leurs effets dans une équation d'état des gaz qui porte son nom (équation plus complète et complexe que la loi des gaz parfaits), travail pour lequel il recevra le prix NOBEL en 1910.

Il fallut attendre encore plus de quarante années et l'avènement de la mécanique quantique pour que les mécanismes microscopiques sous-jacents soient compris par les physiciens néerlandais Willem Hendrick KEESOM (1912), Peter DEBYE (\simeq 1910) et allemand Fritz LONDON (1930).

Objectifs du chapitre

- Expliquer l'origine physique et étudier les caractéristiques du moment dipolaire des molécules.
- Connaître les différents types d'interactions intermoléculaires (de VAN DER WAALS) et citer leurs o.d.g.
- Prévoir et interpréter les propriétés physiques des corps purs du fait des interactions intermoléculaires.
- Expliquer les propriétés de solubilité et de miscibilité des espèces chimiques.

Capacités exigibles

Géométrie et polarité des entités chimiques. Électronégativité : liaison polarisée, moment dipolaire, molécule polaire.

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

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

Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu.

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.

Interaction entre entités : interactions de van der Waals et liaison hydrogène

Comparer les énergies de l'interaction de VAN DER WAALS, de la liaison hydrogène et de la liaison covalente.

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 ou par pont hydrogène.

Solubilité et miscibilité.

Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, caractère protogène.

Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.

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

Validé ?



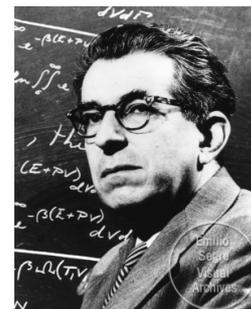
VAN DER WAALS



KEESOM



DEBYE

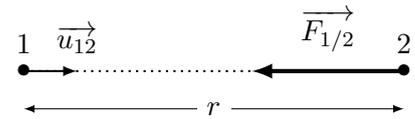


LONDON

I Énergie potentielle molaire d'interaction

I.1 Définition

On considère deux corps 1 et 2 en interaction. On suppose que la force d'interaction ne dépend que de la distance r entre les corps. La force exercée par 1 sur 2 est notée : $\vec{F}_{1/2} = f(r)\vec{u}_{12} = -\vec{F}_{2/1}$ où \vec{u}_{12} est le vecteur unitaire dirigé de 1 vers 2.



Si $f(r) < 0$, la force est **attractive**. Si $f(r) > 0$, la force est **répulsive**.

L'**énergie potentielle d'interaction** entre 1 et 2 notée E_p est définie comme $\frac{dE_p}{dr} = -f(r)$.

Définition – Énergie potentielle molaire d'interaction

On définit l'énergie potentielle molaire d'interaction par la relation $U = N_A \times E_p$ où N_A est la constante d'AVOGADRO. Elle s'exprime en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il s'agit de l'énergie moyenne d'une mole d'interactions.

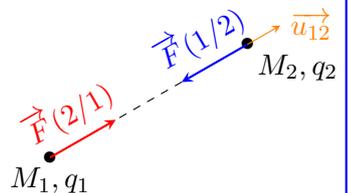
Propriété – Énergie potentielle et travail de constitution

- En choisissant la constante d'intégration de sorte que l'énergie potentielle soit nulle à l'infini, alors l'énergie potentielle $E_p(r)$ correspond à l'opposé du travail nécessaire à la "**constitution**" du système 1 + 2, les deux corps étant initialement infiniment éloignés : $E_p(r) = -W_{\text{constit}} = -\int_{r=+\infty}^r \vec{F}_{1/2}(r) \cdot \vec{dr}$.
- Réciproquement, il s'agit de l'énergie qu'il faut fournir au système afin de le "**déconstituer**" et d'éloigner à l'infini les particules 1 et 2.

I.2 Exemple : interaction coulombienne entre deux ions

Définition – Interaction coulombienne électrostatique

- La force d'électrostatique, appelée **interaction coulombienne**, entre deux charges ponctuelles q_1 et q_2 espacées d'une distance $r = M_1M_2$ dans une milieu de permittivité relative ϵ_r s'exprime $\vec{F}_{\text{elec}}(1/2) = \frac{q_1q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \vec{u}_{12}$ où $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ est la permittivité du vide.



Elle est **attractive** si $q_1q_2 < 0 \Leftrightarrow$ charges de signe opposé, **répulsive** si $q_1q_2 > 0 \Leftrightarrow$ charges de même signe.

- La **permittivité relative** ϵ_r , grandeur sans dimension supérieure à 1, caractérise la "résistance" d'un milieu à l'établissement du champ électrique.

Composé	Air	Cyclohexane C_6H_{12}	Acétone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Eau H_2O
ϵ_r	1	2	21	33	79

Propriété – Énergie potentielle coulombienne

En choisissant une référence nulle à l'infini $E_p(r \rightarrow \infty) = 0$, on obtient $E_{p,\text{elec}} = \frac{q_1q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$

Odg : Pour deux ions chargé $+e$ et $-e$, par exemple Na^+ et Cl^- , espacés de $r = 100 \text{ pm}$, on obtient :

- Dans l'air, $E_p \simeq 10^{-18} \text{ J}$ donc $U \simeq -10^3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Dans l'eau, $E_p \simeq 10^{-20} \text{ J}$ donc $U \simeq -10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Remarque : Cette différence d'énergie entre l'air et l'eau explique pourquoi certains cristaux, comme le sel NaCl par exemple, peuvent se dissoudre dans l'eau. En effet, le sel est composé d'ions Na^+ et Cl^- et la cohésion est assurée par interaction électrostatique. Lorsque ce cristal est immergé dans l'eau, cette interaction est environ 100 fois plus faible que dans l'air, ce qui permet aux ions de se séparer et donc au cristal de se dissoudre.

II Interactions intermoléculaires

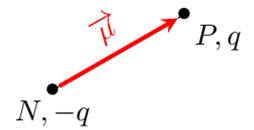
Le calcul précédent permet d'expliquer le comportement des ions en interaction, mais n'explique nullement les raisons de la cohésion de la matière constituée de molécules électriquement neutres, comme l'eau par exemple. Il faut pour cela observer une échelle supérieure et s'intéresser à la **répartition des charges** au sein de la molécule.

II.1 Moment dipolaire électrique

1.a Définitions

Définition – Moment dipolaire électrique d'un couple de charge

On considère deux charges opposées, une positive $+q$ placée en P , une négative $-q$ placée en N . Le moment dipolaire électrique $\vec{\mu}$ de ce couple s'exprime $\vec{\mu} = q\overrightarrow{NP}$. Il s'exprime en C.m. On définit une unité spécifique, le **debye** : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$



On considère une distribution de charges électriques globalement neutre de p charges positives q_i placées en P_i et n charges négatives $-q_j$ placées en N_j . La neutralité impose la relation $\sum_{i=1}^p q_i - \sum_{j=1}^n q_j = 0$.

- En utilisant la relation de CHASLES avec une origine O quelconque, le moment dipolaire d'un couple N et P s'écrit $\vec{\mu} = q\overrightarrow{NP} = q\overrightarrow{OP} - q\overrightarrow{ON}$. On généralise cette définition à la distribution de charges afin d'obtenir son moment dipolaire électrique $\vec{\mu}_{\text{tot}} = \sum_{i=1}^p q_i \overrightarrow{OP}_i - \sum_{j=1}^n q_j \overrightarrow{ON}_j$.

- On introduit alors les barycentres P et N des charges positives et négatives ainsi que la charge positive totale $q = \sum_{i=1}^p q_i$. Ils vérifient $(\sum_{i=1}^p q_i) \overrightarrow{OP} = \sum_{i=1}^p q_i \overrightarrow{OP}_i$ et $(\sum_{j=1}^n -q_j) \overrightarrow{ON} = \sum_{j=1}^n -q_j \overrightarrow{ON}_j$.

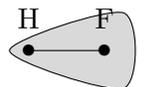
Finalement, on obtient $\vec{\mu}_{\text{tot}} = q\overrightarrow{OP} - q\overrightarrow{ON} = q\overrightarrow{NP}$.

Propriété – Moment dipolaire d'une distribution de charges globalement neutre

Toute distribution de charges électriques globalement neutre est équivalente à un couple de charges $q = \sum_{\text{pos.}} q_i$ et $-q = \sum_{\text{nég.}} q_j$ placées aux barycentres P et N des charges positives et négatives : $\vec{\mu}_{\text{tot}} = q\overrightarrow{NP}$.

1.b Moment dipolaire d'une liaison chimique et d'une molécule

Dans une liaison covalente, les électrons ne sont pas répartis de manière égale entre les deux atomes. Par exemple, dans la molécule HF, les électrons de la liaison sont davantage situés sur l'atome de fluor car il est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène. Le nuage électronique a l'allure ci-contre.



Pour quantifier, cet effet, on introduit le **pourcentage d'ionicté de liaison** noté δ . Dans HF, l'hydrogène H porte en réalité une charge $+q = \delta e$ où e est la charge élémentaire. Comme la molécule est neutre, le fluor F porte une charge opposée $-q = -\delta e$. Le moment dipolaire de la molécule est donc $\vec{\mu} = \delta e \overrightarrow{FH}$.

Définition – Pourcentage d'ionicté d'une liaison covalente et moment dipolaire d'une molécule

- On considère une liaison covalente entre deux atomes A et B. Si les électronégativités sont différentes, par exemple $\chi(B) > \chi(A)$, l'atome B attire plus les électrons de la liaison que l'atome A, le barycentre des charges négatives se trouve plus proche de B tandis qu'une relative absence de charge apparaît au voisinage de A.

Pour simplifier, on considère que l'atome A porte une charge $+q = \delta e$ et l'atome B porte $-q = -\delta e$ où δ est le **pourcentage d'ionicté** de la liaison. Le moment dipolaire de la liaison est alors $\vec{\mu} = \delta e \overrightarrow{BA}$.

- Une molécule étant constitués d'un ensemble d'atomes reliés entre eux par des liaisons covalentes, le **moment dipolaire** $\vec{\mu}_{\text{moléc}}$ d'une molécule sera la somme des moments dipolaires $\vec{\mu}_i$ des liaisons : $\vec{\mu}_{\text{moléc}} = \sum_{i \text{ liaisons}} \vec{\mu}_i$.

Une molécule possédant un moment dipolaire non nul ($\vec{\mu} \neq \vec{0}$) sera dite **polaire**. Une molécule possédant un moment dipolaire nul ($\vec{\mu} = \vec{0}$) sera dite **apolaire**.

Complément : graphiquement, l'usage veut que l'on note δ_+ la charge de l'extrémité positive du moment dipolaire et δ_- la charge de l'extrémité négative.

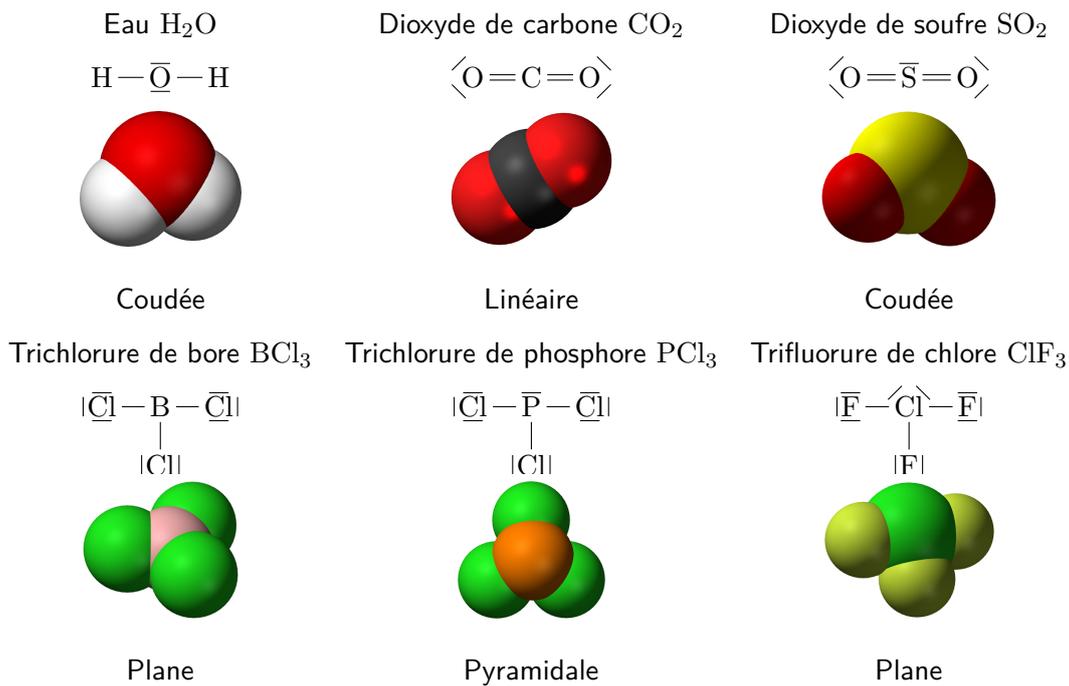
Remarque : Dans la suite, on négligera en première approximation le moment dipolaire des liaisons C – H, le carbone et l'hydrogène ayant des électronégativités voisines.

Exemple ou exercice d'application – Acide chlorhydrique

Dans une molécule d'acide chlorhydrique HCl, on mesure expérimentalement $d_{\text{H-Cl}} = 127 \text{ pm}$ et $\mu = 1,08 \text{ D}$. Représenter la molécule en indiquant les charges formelles, puis le moment dipolaire. Calculer le pourcentage ionique δ de la liaison.

1.c Influence de la géométrie de la molécule

La représentation de LEWIS des molécules ne permet pas de rendre compte précisément de l'agencement spatial des atomes qui les constituent. En pratique, les atomes s'agencent de façon à minimiser les forces de répulsion entre les doublets d'électrons, liants ou non, maximisant ainsi les distances entre doublets.



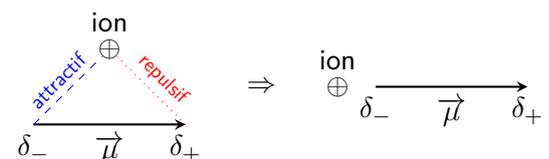
Conjointement aux liaisons covalentes mises en jeu, la géométrie particulière d'une molécule permet d'expliquer la présence ou l'absence d'un moment dipolaire électrique.

Exemple ou exercice d'application – Quelques molécules usuelles

Voir exercice 1 du TD AM2.

1.d Conséquence : interaction entre un dipôle et une particule chargée

Physiquement, un moment dipolaire traduit une dissymétrie de charges entre deux "extrémités" d'une molécule. Cette dissymétrie rend la molécule capable d'interagir avec d'autres charges, par exemple des ions. Très schématiquement, une charge positive placée à proximité de la molécule est globalement attirée par l'extrémité chargée δ_+ et globalement repoussée par l'extrémité chargée δ_- . Bien entendu, c'est le contraire pour une charge négative.



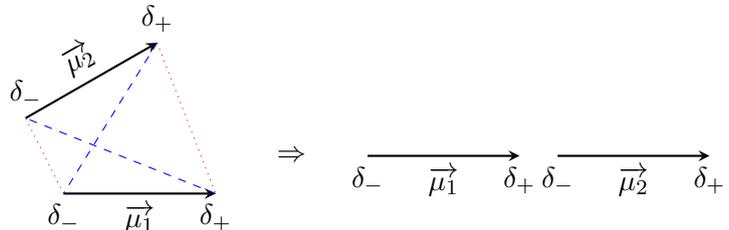
II.2 Interactions intermoléculaires de van der Waals

Les interactions (ou forces) de VAN DER WAALS ont été découvertes par Johannes VAN DER WAALS en 1873, ce travail ayant été récompensé par le Prix NOBEL en 1910.

Ce sont des **interactions dipolaires électriques** ayant trois origines différentes et qui s'additionnent. Toutes ces interactions ont la particularité d'être associées à une énergie potentielle proportionnelle à $1/r^6$ où r est la distance séparant les molécules : leur intensité diminue donc rapidement avec la distance, bien plus que l'interaction coulombienne.

2.a Interaction entre dipôles permanents (Keesom)

On considère **deux dipôles permanents** en interaction. La charge δ_+ du dipôle 1 est attirée par la charge δ_- et repoussée par la charge δ_+ du dipôle 2 et inversement pour la charge δ_- . On peut alors montrer que, à l'équilibre, les deux dipôles sont alignés et dans le même sens.



Ce mécanisme, définissant l'interaction de KEESOM, correspond à une énergie molaire $U \simeq 0,5$ à 3 kJ.mol^{-1} .

2.b Interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit (Debye)

Définition – Polarisabilité

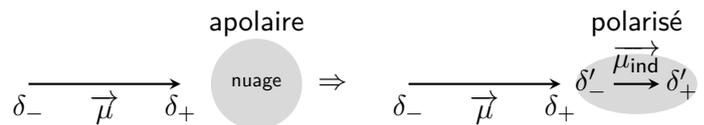
Sous l'effet d'un champ électrique extérieur, le nuage électronique et les noyaux d'une molécule peuvent se déformer. La **polarisabilité** α d'une molécule quantifie la capacité à se déformer du nuage électronique.

Pour une molécule initialement apolaire, cette polarisation fait apparaître un **moment dipolaire induit** $\vec{\mu}_{\text{ind}}$ proportionnel à sa polarisabilité α et au champ électrique extérieur.

Remarque : En général, une molécule est d'autant plus polarisable que sa masse molaire est élevée.

Ainsi, lorsqu'une **molécule polaire** se trouve à proximité d'une **molécule apolaire**, le nuage électronique de la molécule apolaire se déforme. Schématiquement, un excès de charge négative δ'_- se forme au voisinage de la charge partielle δ_+ de la molécule polaire. La molécule initialement apolaire acquiert à son tour un moment dipolaire induit $\vec{\mu}_{\text{ind}}$ qui interagit alors avec le dipôle permanent de l'autre molécule comme pour l'interaction de KEESOM.

Ce mécanisme, définissant l'interaction de DEBYE, correspond à une énergie molaire $U \simeq 0,02$ à $0,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$.



2.c Interactions entre dipôles induits (London)

Même en l'absence de dipôles permanents, **deux molécule apolaires** sont capables d'interagir entre elles. En effet, sous l'effet des fluctuations quantiques et du mouvement thermique incessant des électrons, toute molécule présente à chaque instant un moment dipolaire instantané $\vec{\mu}(t)$ non nul et d'autant plus intense que la molécule est polarisable. Ce moment instantané fluctue toutefois très rapidement, de sorte qu'il apparait en moyenne nul $\langle \vec{\mu}(t) \rangle = \vec{0}$. Lorsque deux molécules apolaires sont voisines, ces moments dipolaires instantanés vont interagir entre eux et se stabiliser par induction du fait de l'interaction, ce qui se traduit globalement par une interaction attractive entre les molécules.

Ce mécanisme, définissant l'interaction de LONDON, correspond à une énergie molaire $U \simeq 0,5$ à 30 kJ.mol^{-1} .



2.d Synthèse

Nom	Dipôles en interaction	Condition existence	Ordre de grandeur
KEESOM	Permanent-permanent	Molécules polaires	1 kJ.mol^{-1}
DEBYE	Permanent-induit	Polaire - polarisable	$0,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
LONDON	Induit-induit	Molécules polarisables	10 kJ.mol^{-1}

Remarques :

- Les interactions de VAN DER WAALS sont toujours attractives.
- Contrairement à ce que l'on pourrait penser, l'interaction de LONDON est généralement la plus intense des trois interactions de VAN DER WAALS.
- L'énergie d'une liaison de VAN DER WAALS est de l'ordre de quelques kilojoules par mole, soit environ 100 fois moins qu'une liaison covalente : on les qualifie de **liaisons faibles**.
- Plus une liaison est faible, plus la longueur de liaison est grande : deux molécules "liées" entre elles par une interaction de VAN DER WAALS sont relativement éloignées l'une de l'autre, par rapport à une liaison covalente.
- Comme toutes les molécules sont polarisables, toutes sont sujettes aux interactions de VAN DER WAALS. Plus la masse molaire d'une molécule est élevée, plus sa polarisabilité α augmente.

Molécule	Keesom (%)	Debye (%)	London (%)
Ne	0	0	100
HCl	9	5	86
HI	0,1	0,5	99,4
NH ₃	34	9	57
H ₂ O	69	7	24

L'eau et l'ammoniac possèdent un fort moment dipolaire permanent, ce qui explique l'intensité des interactions de KEESOM. En général, l'interaction de LONDON est prédominante.

2.e Bonus : énergie d'interaction de van der Waals

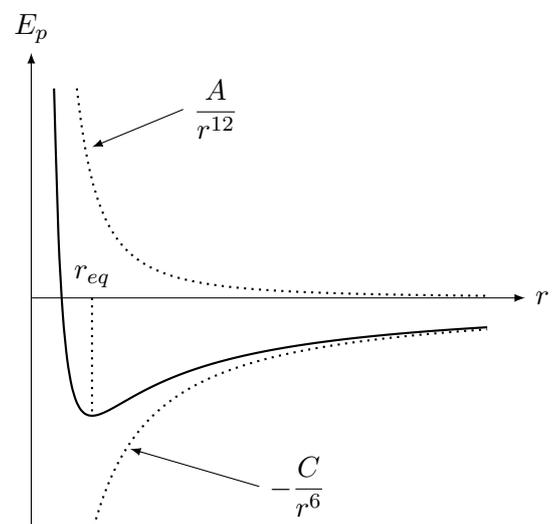
• Les interactions de VAN DER WAALS, attractives, ont toutes une forme mathématique similaire, évoluant comme $1/r^6$. En sommant les trois contributions, on obtient $U_{vdW}(r) = -\frac{C_K}{r^6} - \frac{C_D}{r_6} - \frac{C_L}{r^6} = -\frac{C}{r^6}$ où les coefficients dépendent du type de molécules mises en jeu.

Remarques :

- Le signe $-$ est caractéristique d'une interaction **attractive**.
- L'évolution en $1/r^6$ caractérise des interactions à très courte portée : multiplier la distance r par 2 revient à diviser l'interaction par $2^6 = 64$.
- À courte distance, ces interactions attractives sont contrebalancées par une interaction répulsive très forte lorsque les nuages électroniques des molécules commencent à se rencontrer. On modélise la répulsion par un potentiel de la forme $U_{rep} = +\frac{A}{r^n}$ où n est un entier et A une constante positive. Lorsque $r \rightarrow 0$, $U_{rep} \rightarrow +\infty$ et forme ce que l'on appelle une **barrière de potentielle** infranchissable.

• La somme de l'interaction attractive de VAN DER WAALS et de l'interaction répulsive du nuage électronique forme l'énergie totale d'interaction. On utilise généralement le potentiel de LENNARD-JONES avec $n = 12$: $U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$.

- Cette énergie est minimale pour une distance d'équilibre $r_{eq} = \left(\frac{2A}{C}\right)^{1/6}$,
- elle croît fortement lorsque $r \rightarrow 0$, formant une barrière de potentiel,
- elle s'atténue vers 0 lorsque $r \rightarrow \infty$, libérant les molécules de leur interaction.



II.3 Liaison hydrogène

Définition – Liaison hydrogène

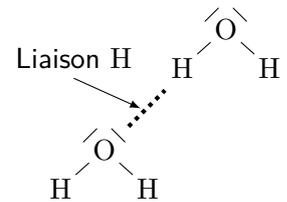
La **liaison hydrogène** est une interaction à mi-chemin entre l'interaction de DEBYE et l'interaction ion-dipôle.

- D'un côté, un atome d'hydrogène H lié à un second atome A fortement électronégatif, comme l'oxygène, forment un dipôle permanent plutôt intense.
- De l'autre côté, un atome léger B présentant un doublet non-liant, chargé négativement, se comporte à mi-chemin entre un dipôle induit et une charge négative.

Elle correspond à une **énergie molaire** $U \simeq 10$ à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Schématisée en pointillés : $A - \overset{\delta_+}{\text{H}} \cdots \overset{\delta_-}{\text{B}}$

Remarques :

- La liaison hydrogène est plus intense qu'une liaison de VAN DER WAALS (environ 10 fois plus) mais moins intense qu'une liaison covalente (environ 10 fois moins).
- En pratique, seuls les atomes d'azote N, d'oxygène O et de fluor F présentent un doublet non-liant suffisamment délocalisé pour former des liaisons hydrogène.
- La longueur d'une liaison hydrogène est environ deux fois plus importante que celle d'une liaison covalente.
- Les liaisons hydrogènes peuvent s'établir entre deux molécules différentes (liaison H **intermoléculaire**) ou bien au sein d'une même molécule (liaison H **intramoléculaire**).
- Exemple important : la molécule d'eau.



III Conséquences macroscopiques des interactions intermoléculaires

III.1 Changement d'état des corps purs

Un **corps pur** est un échantillon macroscopique de matière ne contenant qu'une seule espèce chimique. Les interactions entre molécules d'un corps pur permettent d'interpréter qualitativement les températures de changement d'état.

Propriété – Température et molécules

Au niveau microscopique, la température mesure l'agitation thermique des molécules. Grossièrement, plus la température est élevée, plus leur énergie cinétique est importante, plus les molécules se déplacent vite.

Propriété – États de la matière et interactions intermoléculaires

Les trois états de la matière (solide, liquide et gaz) correspondent à des organisations de plus en plus désordonnées des molécules :

- dans la phase **solide**, les molécules sont fortement liées et elles n'ont presque pas de liberté de mouvement.
- dans la phase **liquide**, les molécules sont moins fortement liées. Elles acquièrent une liberté de mouvement mais restent liées assez fortement à un petit nombre de molécules qui les entourent.
- dans la phase **gazeuse**, les molécules ne sont presque plus liées, leur liberté de mouvement est quasiment totale.

Les molécules sont d'autant plus rapprochées qu'elles sont liées. Pour une température donnée, plus les molécules d'un corps pur sont fortement liées et plus ce corps pur se trouvera dans un état ordonné de la matière.

Propriété – Changement d'état et température

- Un **changement d'état** de la matière, ou transition de phase, correspond alors à une modification des liaisons entre molécules, qui peuvent être rompues (vers les états désordonnés) ou formées (vers les états ordonnés).
- Plus un corps pur possède une température élevée, plus les molécules qui le constituent ont une grande énergie cinétique, ce qui leur permet de rompre les liaisons intermoléculaires, favorisant ainsi les états désordonnés de la matière.
- Réciproquement, plus les molécules d'un corps pur seront fortement liées, plus il faudra d'énergie pour les séparer, ce qui se caractérise par des températures de changement d'état plus élevées.

Exemple ou exercice d'application – Changements d'états : quelques exemples

Interpréter les propriétés physiques suivantes par l'analyse des interactions intermoléculaires.

1. Dans les conditions standard de température et de pression, le difluor et le dichlore sont des gaz, le dibrome un liquide et le diiode un solide.
2. Températures de fusion et d'ébullition des gaz rares :

Gaz rare	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$T_{\text{fus}}(\text{K})$	3	24	84	117	161
$T_{\text{vap}}(\text{K})$	4	27	87	120	165

Exemple ou exercice d'application – Composés hydrogénés

Voir exercice 3 du TD AM2.

III.2 Propriétés des solvants

Définition – Rappels

- L'opération consistant à regrouper en une même phase de deux espèces chimiques initialement dans deux phases différentes est appelée :
 - **dissolution** si les deux phases sont d'états physiques différents (p.ex. liquide et solide) ;
 - **mélange** si les deux phases sont de même état physique (p.ex. deux liquides).
- On appelle **solution** un mélange dans lequel l'un des constituants, appelé solvant, est en très large excès par rapport à tous les autres, appelés solutés.

2.a Caractères ionisant, dissociant et protique

Définition – Solvant ionisant

Un **solvant** constitué de molécules **polaires** possédant un important moment dipolaire est un solvant **ionisant** : l'introduction d'un soluté partiellement ionique s'accompagne d'une ionisation du soluté en paire d'ions.

Le champ électrique créé par le solvant polaire ionisant agit sur le déséquilibre des charges des molécules du soluté dans le sens de l'atténuation de la liaison covalente.

Définition – Solvant dissociant

Un solvant capable de **séparer les ions** en atténuant l'interaction coulombienne d'attraction mutuelle est dit **dissociant**. Un solvant dans lequel peuvent exister des paires d'ions non séparées est dit **non-dissociant**.

Le caractère dissociant est lié à la permittivité relative ϵ_r du solvant : plus celle-ci est élevée, plus le solvant atténue l'interaction coulombienne entre les deux ions, facilitant ainsi la séparation de la liaison sous l'effet de l'agitation thermique.

Définition – Solvant protique

Un solvant capable de former des liaisons hydrogène est dit **protique** (ou protogène). Dans le cas contraire, il est dit **aprotique**.

Remarque : Un solvant protique est presque toujours polaire, mais la réciproque n'est pas vraie.

Solvant	Moment dipolaire (D)	ϵ_r
Cyclohexane (C_6H_{12})	0	2
Ether ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$)	1,2	4,2
Acétone ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$)	2,9	20,7
Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)	1,7	32,7
Eau (H_2O)	1,85	79

2.b Mise en solution d'un composé

Propriété – Mise en solution d'un composé

La mise en solution d'un composé se déroule en trois étapes :

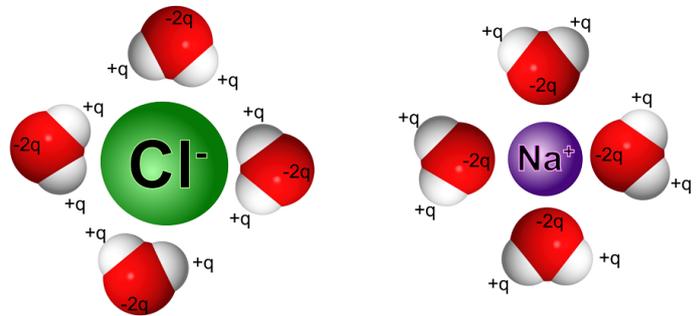
1. **Ionisation** : création d'une paire d'ions à partir d'une molécule.
2. **Dissociation** : séparation de la paire d'ion.
3. **Solvatation** : formation d'interactions stabilisatrices entre les ions formés et les molécules du solvant.

Ex : Acide chlorhydrique $\text{HCl} \xrightarrow{\text{Ionis}^\circ} \text{H}^+ \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{Dissoc}^\circ} \text{H}^+ + \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{Solvat}^\circ} \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$.

Remarques :

- Pour des composés initialement ioniques, par ex. le sel NaCl composé des ions Na^+ et Cl^- , la phase d'ionisation n'existe pas.
- Lorsque des liaisons hydrogène sont possibles entre le solvant et les ions, la solvatation est favorisée.
- Une mise en solution ne s'accompagne pas nécessairement de l'apparition d'ions. Par exemple, l'introduction d'éthanol dans l'eau se limite à sa solvatation. Les interactions attractives sont alors les interactions de VAN DER WAALS et/ou les liaisons hydrogène.

Lors de l'étape de solvatation, les interactions ions/dipôle tendent à aligner le moment dipolaire de l'eau et le champ électrique créé par l'ion, radial divergent pour un cation et convergent pour un anion. Le schéma ci-contre représente l'hydratation d'un cation et d'un anion par des molécules d'eau.



Exemple ou exercice d'application – Solubilité dans l'eau de différents gaz

Interpréter les différences de solubilité des gaz suivants dans l'eau à 20°C, exprimée en mol.L^{-1} , à pression atmosphérique.

Gaz	H_2	CH_4	C_2H_6
Solubilité	$8, 0 \cdot 10^{-4}$	$1, 5 \cdot 10^{-3}$	$2, 0 \cdot 10^{-3}$

2.c Catégories de solvant et utilisation

Définition – Catégories de solvants

On distingue trois catégories de solvants :

- les solvants **polaires protiques** dissolvent bien les solutés polaires et ioniques (notamment anions).
Ex : eau, alcools, acides carboxyliques.
- les solvants **polaires aprotiques** dissolvent bien les solutés polaires et ioniques (notamment cations).
Ex : diméthylsulfoxyde.
- les solvants **apolaires aprotiques** dissolvent bien les solutés apolaires. Ex : cyclohexane.

Pour comprendre schématiquement les mécanismes microscopiques, plaçons nous dans le cas de la préparation d'une solution du point de vue du soluté. Comme il est très minoritaire, après dissolution une molécule de soluté est entourée presque uniquement de molécules de solvant. Ainsi, les interactions soluté-soluté sont remplacées par des interactions soluté-solvant. Pour que la mise en solution ait lieu, il faut (qualitativement) que les interactions soluté-solvant soient au moins aussi fortes que les interactions soluté-soluté.

Propriété – Critère de mise en solution

Une molécule peut généralement être mis en solution dans un solvant possédant des caractéristiques électrostatiques similaires en terme de polarité et/ou de proticité : **qui se ressemble s'assemble**.