

Molécules et solvants

Sommaire

2.1	Structure des molécules ou ions polyatomiques	2
2.1.1	La liaison covalente	2
2.1.2	Modèle de Lewis de la liaison covalente	2
2.1.3	Généralisation	3
2.1.4	Polarité des molécules	4
2.2	Forces intermoléculaires et solvants	4
2.2.1	Forces intermoléculaires	4
2.2.2	Solvants (pour votre culture !)	6

Questions de cours :

- Expliquer la règle de l'octet, la notion de charge formelle, et l'appliquer à la molécule CO_3^{2-} .
- Définir la notion de moment dipolaire et donner un exemple de molécule polaire et apolaire en expliquant.
- Présenter les interactions de Van der Waals, les liaisons hydrogène.

Capacités exigibles du BO :

- Établir un schéma de Lewis pour une entité donnée.
- Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent.
- Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une molécule ou d'une liaison.
- Lier qualitativement la valeur plus ou moins grande des forces intermoléculaires à la polarité et la polarisabilité des molécules.
- Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence d'interactions de van der Waals ou de liaisons hydrogène intermoléculaires.
- Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants.
- Justifier ou proposer le choix d'un solvant adapté à la dissolution d'une espèce donnée, à la réalisation d'une extraction.

Nous allons nous intéresser dans toute la suite à des structures plus grosses que l'atome, tout en se basant sur ce qui a été déjà vu pour lui. Nous expliquerons en quoi la formation de molécules peut être physiquement intéressante, puis discuterons des interactions entre molécules et leur lien avec les solvants.

I. Structure des molécules ou ions polyatomiques

I.1 La liaison covalente

La raison essentielle de la formation de structures polyatomique est la stabilité : l'édifice où les atomes sont en interaction est plus stable, d'**énergie plus faible** que la situation où les atomes sont isolés. On distingue deux types de liaisons selon l'électronégativité des espèces :

- la **liaison ionique** due aux forces électrostatiques entre ions de charges opposées ou entre deux atomes d'électronégativité très différente ;
- la **liaison covalente** par la **mise en commun de deux électrons de valence**, pour des électro-négativités proches.

I.2 Modèle de Lewis de la liaison covalente

a) Règles de stabilité

On a pu observer précédemment que certains atomes étaient stables sous forme ionique s'ils gagnaient ou perdaient des électrons de sorte à remplir leurs couches électroniques. Par exemple : Cl^- ou Ca^{2+} ont la même structure $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, ils possèdent tous deux **huit électrons de valence**, on parle alors d'un **octet**.

Règle de l'octet

- Pour la plupart des composés stables constitués d'atomes des blocs *s* et *p*, chaque atome partage autant d'électrons que nécessaire pour saturer leur couche de valence (que ce soit en formant des ions ou des liaisons). Leur configuration électronique tend alors vers la configuration électronique du gaz noble le plus proche. **Cette règle doit être impérativement respectée pour les éléments de la deuxième période.**

La **valence d'un élément chimique** *v* est le nombre de liaisons que peut former cet élément pour saturer la couche de valence. Par exemple : carbone $1s^2 2s^2 2p^2$, $v = 4$, oxygène $1s^2 2s^2 2p^4$, $v = 2$.

b) Représentation des molécules ou ions

- * Pour représenter la structure d'une molécule, plusieurs symboles sont utilisés : $\dot{\text{A}}$ (électron célibataire), $\ddot{\text{A}}$ doublet non liant, $\ddot{\text{A}}$ (lacune électronique), $\text{A} - \text{B}$ ou $\text{A} = \text{B}$ ou $\text{A} \equiv \text{B}$ (liaison simple, double ou triple).

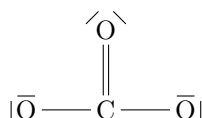
i) Nombre de doublets

- * Pour pouvoir prévoir le nombre total de doublets, il suffit de compter le **nombre total d'électrons de valence** N_v au sein de la molécule, en n'oubliant pas de comptabiliser aussi la charge si la molécule est ionique. Par exemple pour l'ion carbonate CO_3^{2-} : $N_v = 4 + 3 \times 6 + 2 = 24$ électrons, soit 12 paires d'électrons ou doublets.

ii) Enchaînement des atomes et doublets

Il faut connaître la répartition spatiale des atomes : soit il n'en existe qu'une, soit des techniques physiques ou chimiques permettent de le savoir. Retenez qu'en général les atomes les plus valents sont au centre de la molécule et que la liaison $\text{O} - \text{O}$ est rare.

- * Ici pour CO_3^{2-} , il vient assez naturellement le résultat ci-dessous. On vérifie bien que cette configuration suit bien la règle de l'octet. Mais où se placent les charges ?



On peut juger de manière quantitative cette stabilité à l'aide des énergies de liaison (c'est-à-dire l'**énergie dégagée lors de la formation d'une liaison**) dont l'ordre de grandeur est de **quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$** .

NB : pour l'hydrogène et l'hélium, on parle de la règle du **duet**, comme il ne peut y avoir au plus que deux électrons.

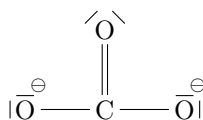
iii) Charges formelles

Charge formelle

* La charge formelle c_F indique la charge q portée par l'atome : $q = c_F e$. Elle se calcule en comparant le nombre d'électrons de valence entourant l'atome seul n_V avec celui dans la molécule $n_{V,m}$, sachant qu'un doublet liant compte pour 1 électron (comme liaison covalente), et un doublet non liant pour 2 électrons :

$$c_F = n_V - n_{V,m} \quad (2.1)$$

Par exemple pour CO_3^{2-} , $c_F(\text{C}) = 4 - 4 = 0$, $c_F(\text{O}) = 6 - 6$ pour celui du haut, et ceux sur les côtés sont tels que $c_F(\text{O}) = 6 - 7 = -1$: ils portent une charge négative, symbolisée par un moins dans un rond :



Une représentation de Lewis sera d'autant plus représentative que les **charges formelles sont de valeur faible, éloignées les unes des autres et portées en cohérence avec l'électronégativité** (charges négatives portées par les atomes les plus électronégatifs et inversement).

iv) Exemples

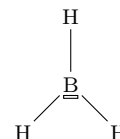
Cas simples : H_2O , CH_4 , NH_3 , HCO_2H , HClO , CO , SO_4^{2-} , NO_3^- .

I.3 Généralisation

Il existe néanmoins des cas qui pourraient vous surprendre. Rappelez-vous que la théorie de Lewis n'est pas toujours vraie, mais permet de mettre en évidence certaines propriétés intéressantes.

i) Lacune électronique

Certaines molécules existent mais ne suffisent pas à vérifier la règle de l'octet, comme par l'exemple le trihydrure de bore BH_3 possédant $N_V = 3 + 3 \times 1 = 6$ électrons de valence, donc trois paires de valences, insuffisant pour satisfaire la règle de l'octet. On symbolise l'orbitale vide de l'atome de bore par une lacune électronique.

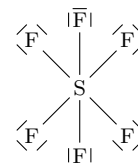


La lacune présente un caractère particulier à la molécule, elle est dite **électrophile**, car elle a envie de récupérer des électrons sur d'autres molécules...

ii) Hypervalence

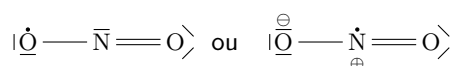
Certaines analyses spectroscopiques de molécules montrent que certains atomes tels que le soufre dans la molécule de SF_6 sont entourés de plus de quatre doublets électroniques : on parle d'atomes **hypervalents**. Ce phénomène est bien évidemment exclu pour les atomes de la deuxième période (C, N et O particulièrement).

Cela s'explique physiquement à l'aide de la description orbitale : certains niveaux d'énergie sont proches de ceux en cours de remplissage et peuvent aussi conduire à la formation de liaison. Dans le cas du soufre, les orbitales $3d$ sont très proches en énergie des orbitales $3p$.



iii) Électrons célibataires

Cas rare car en général cela ne représente pas l'état physique dans lequel on trouve une molécule, il se peut que le nombre N_V soit impair, ce qui conduit à $E \left[\frac{N_V}{2} \right]$ paires d'électrons + un électron célibataire. Citons en exemple le dioxyde d'azote NO_2 où $N_V = 5 + 2 \times 6 = 17$. Une représentation de Lewis possible est



iv) Formes mésomères

Les deux formes précédentes constituent ce qu'on appelle des **formes mésomères** d'une même molécule, c'est-à-dire des représentations différentes associées à une même molécule. On les indique

avec une double flèche, et on précise en général le mouvement des électrons ou doublets entre les différentes représentations :

Représentation du benzène, de l'ion acétate et CH_2CHO^- avec discussion de la représentativité.

1.4 Polarité des molécules

Afin de rendre compte de certains faits expérimentaux (mélange homogène ou non de certaines espèces chimiques), regardons de plus près la distribution de charges au sein d'une même molécule.

a) Moment dipolaire

La distribution de charges d'un édifice polyatomique n'est pas homogène : du fait des charges formelles ou de la différence d'électronégativité qui induit des **charges partielles** (car alors le doublet électronique n'est pas partagé équitablement entre les deux atomes), le barycentre des charges positives P et négative N n'est pas toujours confondu.

Moment dipolaire

On définit alors le **moment dipolaire** par

*

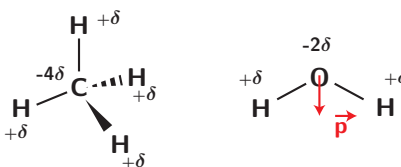
$$\vec{p} = q\overline{NP}$$

(2.2)

avec q la charge positive totale. Lorsque \vec{p} est non-nul, on parle de molécule **polaire** (exemple : eau) ; **apolaire** sinon (ex : CH_4).

Un point important lié à ces exemples est que ces résultats sont très dépendants de la géométrie spatiale de la molécule (par exemple H_2O : le résultat ne sera pas le même si la molécule était linéaire). La géométrie n'a pas à être connue, et doit toujours vous être donnée !

*



Retenez que le moment dipolaire est une grandeur relativement petite, elle s'exprime en C.m ou en Debye avec $1\text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30}\text{ C.m}$. Pour l'eau, très polaire, $p = 1,83\text{ D}$.

b) Exemples

Propanone CH_3COCH_3 , ammoniac NH_3 , HF, CH_3Cl ,...

Propanone polaire (CO) ; ammoniac polaire aussi, géométrie pyramide à base triangulaire ; HF très polarisée donc polaire, et CH_3Cl de forme tétraédrique (un peu déformée), et polaire car $\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{C})$.

II. Forces intermoléculaires et solvants

Outre les liaisons chimiques vues précédemment, les interactions physiques entre différentes molécules donnent lieu à des propriétés intéressantes en terme de réactivité, de miscibilité, de changements d'états,... que nous nous proposons d'étudier. Il en existe plusieurs types, dites **liaisons faibles**, selon les éléments en interaction. Globalement, ce phénomène physique relève de l'électrostatique ou de l'électromagnétisme.

II.1 Forces intermoléculaires

a) Forces de Van der Waals

i) Différents types d'interaction

Les forces de Van der Waals (VdW) incluent trois types d'interaction :

- les interactions de Keesom entre dipôles permanents ;
- les interactions de Debye entre des dipôles permanents et des dipôles induits (le dipôle crée un champ magnétique qui modifie la distribution de charges d'une molécule apolaire : elle se polarise, et ce d'autant plus qu'elle contient des atomes volumineux : on parle de **polarisabilité**.) ;

- les interactions de London entre dipôles instantanés (les électrons étant en mouvement, même si en moyenne les barycentres des charges positives et négatives sont confondues, leur position fluctue).

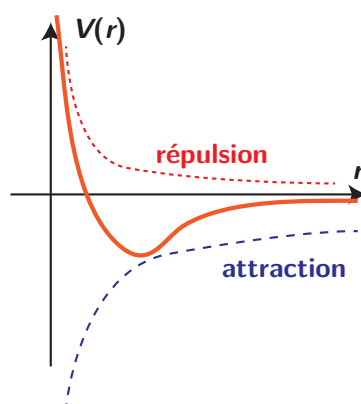
Leur énergie potentielle est de la forme $E_{p,VdW} = -\frac{C}{r^6}$.

ii) Modèle de Lennard-Jones

Les trois types d'interaction sont attractives et de l'ordre de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Il existe néanmoins à courte distance des forces répulsives entre électrons et noyaux. On utilise alors un potentiel répulsif de la forme $E_{p,a}(r) = \frac{A}{r^{12}}$ avec A constante positive. Le potentiel dit de **Lennard-Jones** est la somme de toutes les contributions précédentes :

$$E_p(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

dont l'allure est représentée ci-contre. Il apparaît un minimum, qui correspond à la distance d'équilibre entre les deux molécules en interaction.



À retenir

Les interactions de VdW sont de très courte portée et d'énergie de l'ordre de $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Plus elles sont importantes, meilleure sera la cohésion entre les molécules (et donc plus il faudra d'énergie pour effectuer un changement d'état).

b) Liaison hydrogène

La prise en compte des interactions de Van der Waals uniquement ne permet pas d'expliquer certaines températures de changement d'état, beaucoup plus élevées que ce qui peut être prédit : cela signifie qu'une autre interaction n'a pas été prise en compte : **la liaison hydrogène**.

Définition

On appelle liaison hydrogène (ou liaison H) l'interaction **attractive** qui se développe entre le doublet non liant de B et l'hydrogène de la molécule de type $A-H$. A et B doivent être fortement électronégatif (pour que B soit un site donneur, et que H devienne par A un site accepteur).

Ces interactions sont plus intenses que les interactions de VdW : entre 10 et $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

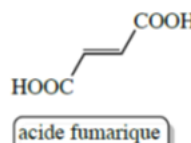
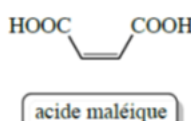
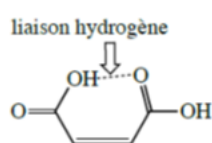
On note deux types d'influence :

- dans le cas de liaisons hydrogènes inter-moléculaires : il y a une augmentation de la température de fusion car les interactions sont plus intenses entre les molécules (il faut donc plus d'énergie pour briser les interactions entre molécules) ;
- dans le cas de liaisons hydrogènes à l'intérieur de la molécule : diminution de la température de fusion car il y a moins d'interaction entre molécules.

Exercice

Interpréter les températures de changement d'état des différents composés :

- l'acide maléique a sa température de fusion à 130°C , pour 226°C pour l'acide fumarique !



- H_2O a une température d'ébullition de 100°C tandis que H_2S (avec S le soufre, juste en dessous de l'oxygène dans la classification), va avoir une température d'ébullition à près de -70°C .

- L'acide fumarique développe des liaisons hydrogène inter-moléculaires, ce qui rend la cohésion plus importante, et une température de fusion bien plus grande que l'acide maléique, où existe des liaisons intra-moléculaires.
- l'eau développe des liaisons hydrogène inter-moléculaires, ce qui n'est sans doute pas le cas de H_2S , comme le soufre est moins électronégatif que l'oxygène.

II.2 Solvants (pour votre culture !)

Les solvants jouent un rôle fondamental en chimie : ils permettent de dissoudre des réactifs, permettent ou non la rencontre de réactifs pour effectuer ou non une réaction, ou peuvent encore purifier ou isoler un produit.

a) Caractéristiques

Trois éléments caractérisent globalement bien un solvant, *bien que l'expérience soit la meilleure façon de connaître son comportement.*

i) Permittivité relative

ϵ_r est la permittivité relative : elle va nous permettre de savoir si le solvant est efficace pour **séparer les paires d'ions**, c'est-à-dire s'il est **dissociant** ou non. Plus ϵ_r est élevé, moins l'interaction coulombienne entre ions de charge opposée est importante, plus les ions sont séparés.

Ex : dans l'eau ($\epsilon \simeq 80$), on trouvera K^+ et Cl^- complètement dissociés, tandis que dans l'acide acétique ($\epsilon \simeq 6$) on observera 99,9% de paires d'ions (c'est-à-dire d'ions accolés).

ii) Polarité

La valeur du moment dipolaire d'un solvant va avoir deux effets si elle est importante :

- un **effet ionisant**, car le champ électrique créé par le moment dipolaire va influencer sur la répartition de charge d'une molécule partiellement ionique (exemple $\text{H}-\text{Cl}$ va devenir une paire d'ions H^+Cl^- dans un tel solvant) ;
- un **effet solvantant** envers les ions et les molécules dipolaires, c'est-à-dire une création d'interactions attractives stabilisantes entre ces espèces et le solvant.

On parle de **solvant polaire** lorsque ce dernier parvient à solubiliser des espèces ioniques ou possédant un moment dipolaire (c'est évidemment en lien avec la valeur du moment dipolaire ainsi que ϵ_r , néanmoins il est parfois délicats de tirer des conclusions sans faire l'expérience). Dans le cas contraire le solvant est **apolaire**.

iii) Proticité du solvant

Un solvant est dit **protique** s'il est constitué de molécules potentiellement donneuses de protons H^+ . Il faut impérativement que l'atome d'hydrogène dans chaque molécule soit polarisé positivement. Exemples : eau, alcools, acides carboxyliques. Il est dit **aprotique** sinon.

iv) Bilan

On distingue trois types de solvants :

- solvants **polaires protiques** : eau, alcools, ...
- solvants **polaires aprotiques** : propanone, DMSO (diméthylsulfoxyde), ...
- solvants **apolaires aprotiques** : cyclohexane C_6H_{12} , toluène, THF, ...

b) Mise en solution d'une espèce chimique

i) Étapes de dissolution possibles

Lorsqu'on place un composé dans un solvant, il peut se produire différentes étapes :

- **Ionisation** si le composé est initialement partiellement ionique : on crée une paire d'ion (ex : $\text{HCl} \longrightarrow \text{H}^+\text{Cl}^-$). Favorisé dans le cas d'un solvant polaire.
- **Dissociation** : séparation de la paire d'ions (ex : $\text{H}^+\text{Cl}^- \longrightarrow \text{H}^+ + \dots\text{Cl}^-$). Favorisé lorsqu'un solvant possède une forte permittivité relative.
- **Solvatation** (étape la plus courante) lorsque sont créées des interactions attractives entre le solvant et le composé (ex : $\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_{(\text{aq})}^+$). Favorisée si moment dipolaire, ϵ_r élevé et éventuellement protique.

Quelques exemples d'applications concernant la solvatation :

- un solvant polaire protique solvate fortement un anion (liaisons hydrogènes) ;

- un solvant polaire aprotique solvate quant à lui plus facilement les cations (à l'aide de doublets non liants) et peu les anions qui seront donc plus réactifs
- un solvant apolaire aprotique solvate très peu les ions.

ii) Solubilité d'un constituant, miscibilité de solvants

Il faut retenir que ce qui se ressemble s'assemble (dans la plupart des cas !). On parle de **solubilité** pour un composé que l'on cherche à dissoudre dans un solvant, et de **miscibilité** entre deux solvants que l'on mélangerait.

Quelques exemples :

- l'acide éthanoïque est très soluble dans l'eau (liaisons hydrogènes possibles), mais le diiode non (car c'est une espèce apolaire et aprotique !);
- l'eau et l'éthanol sont très miscibles (deux solvants polaires protiques), mais pas avec le cyclohexane;
- en général les solutions aqueuses ne sont pas miscibles avec les solvants dits organiques (éther, hydrocarbure, ...), ces derniers étant souvent apolaires et/ou aprotiques.

iii) Applications

Citons l'extraction d'espèces chimiques via une ampoule à décanter et l'emploi de solvants non miscibles, mais également les techniques de chromatographie où la séparation d'espèces (par exemple sur une couche de silice) est reliée aux interactions entre le solvant, le support et l'espèce chimique (ce qui va imposer des rapports frontaux différents). On peut aussi expliquer le choix de certains solvants lors de réactions chimiques, si on veut qu'une espèce soit plus ou moins solvatée, et donc moins ou plus réactive et / ou présente en solution.

Exercices

2.1 Quelques molécules simples

Pour chacune des molécules suivantes, établir la représentation de Lewis des molécules (en suivant les étapes du cours). On n'oubliera pas les charges formelles éventuelles.

1. Dans l'atmosphère : O_2 , CO_2 , N_2 , H_2O .
2. Les gaz naturels : CH_4 (méthane) ; C_2H_6 (éthane) ; C_4H_{10} (butane).
3. Quelques alcools (présence du groupe $-OH$) : CH_4O (méthanol) ; C_2H_6O .
4. Autres gaz ou solvants : H_2 (dihydrogène) ; CO (monoxyde de carbone) ; NO (monoxyde d'azote) ; $C_2H_5OC_2H_5$ (éther diéthylique) ; C_6H_6 (benzène) ; CH_3COCH_3 (acétone).
5. Quelques acides : $HCOOH$ (acide méthanoïque) ; CH_3COOH (acide éthanoïque) ; HCl (acide chlorhydrique) ; $HCONH_2$ (méthanamide) ; HCN (acide cyanhydrique) ;
6. Famille des alcènes et alcyne : C_2H_4 (éthène) ; C_3H_6 (propène) ; C_2H_2 (éthyne) ;
7. Quelques ions : NH_4^+ (ammonium) ; NO_2^- (nitrite) ; NO_3^- (nitrate) ; ClO^- (hypochlorite) ;
8. Composés issus de l'oxygène : O_3 ; H_2O_2 ;
9. Dérivés halogénés : I_2 ; I_3^- ; IO_3^- .

2.2 D'autres molécules

On s'aidera de la classification périodique pour déterminer le nombre d'électrons de valence des espèces inconnues.

1. Donner la représentation de Lewis de ces molécules suivantes : PCl_5 ; H_2SO_4 ; SF_6 .
2. Quelle règle n'est plus respectée dans ces représentations ? Rappelez-en le principe.
3. Faire de même pour ces ions : MnO_4^- ; SO_4^{2-} ; PO_4^{3-} .

2.3 Solubilité de différents gaz

On indique ci-dessous les valeurs de la solubilité s de plusieurs gaz dans l'eau à $20^\circ C$, exprimée en $mol \cdot L^{-1}$ sous pression atmosphérique :

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

1. Justifier que les molécules sont apolaires. Comment peut-on interpréter l'évolution constatée, à l'aide des interactions de Van der Waals ?

On indique de même pour deux gaz triatomiques :

Gaz	CO_2	SO_2
s	$3,8 \cdot 10^{-2}$	1,77

2. Comment peut-on interpréter l'importante différence observée ?
3. Cette même solubilité s est de $31,1 mol \cdot L^{-1}$ dans le cas de l'ammoniac NH_3 . Comment expliquer une valeur si importante en comparaison de toutes les autres valeurs qui précèdent ?