

Propriétés physico-chimiques macroscopiques

Au programme

Savoirs

- ◇ Interactions de VAN DER WAALS. Liaison hydrogène ou interaction par pont hydrogène.
- ◇ Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène.
- ◇ Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.

Savoir-faire

- ◇ Citer les ordres de grandeur énergétiques des interactions de VAN DER WAALS et de liaisons hydrogène.
- ◇ 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.
- ◇ Associer une propriété d'un solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques.
- ◇ Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants.
- ◇ Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.



Sommaire

I Interactions de VAN DER WAALS	3
I/A Interaction dipôle/charge	3
I/B Interaction de KEESOM : permanent/permanent	3
I/C Interaction de DEBYE : permanent/induit	4
I/D Interaction de LONDON : induit/induit	5
I/E Bilan et comparaison	5
I/F Forces répulsives et distance des interactions	6
II Températures de changement d'état	7
II/A Influence de la polarité	7
II/B Influence de la polarisabilité	8
III Liaison hydrogène	8
III/A Introduction	8
III/B Définition et exemples	9
IV Solvants	10
IV/A Classement	10
IV/B Solubilité, miscibilité	11

Résultats phares



Liste des définitions

Définition 2.1 : Interactions de VAN DER WAALS	3
Définition 2.2 : Interaction de KEESOM	4
Définition 2.3 : Interaction de DEBYE	5
Définition 2.4 : Interaction de LONDON	5
Définition 2.5 : Liaison hydrogène	9
Définition 2.6 : Permittivité relative et caractère dispersant	11
Définition 2.7 : Solubilité et miscibilité	11



Liste des remarques

Remarque 2.1 : Autour des interactions	5
--	---



Liste des exemples

Exemple 2.1 : Ordres de grandeurs d'interactions de VAN DER WAALS	6
Exemple 2.2 : Implications de la LH	10
Exemple 2.3 : Solvants	12



Liste des points importants

Important 2.1 : Bilan des interactions de VAN DER WAALS	5
Important 2.2 : Distance des liaisons de VdW	7
Important 2.3 : Changement d'état et énergie de liaison	7
Important 2.4 : Température changement d'état et moment dipolaire	7
Important 2.5 : Température changement d'état et polarisabilité	8
Important 2.6 : Caractéristiques de la LH	9
Important 2.7 : Choisir un solvant	12



À température ambiante, le dichlore est gazeux, le dibrome est liquide et le diiode solide : il y a donc des interactions qui expliquent la cohésion des molécules entre elles malgré l'agitation thermique. Le but de ce chapitre est de lister les forces intermoléculaires pour comprendre la cohésion de la matière.

I Interactions de VAN DER WAALS

Définition 2.1 : Interactions de VAN DER WAALS

Les interactions de VAN DER WAALS regroupent trois types d'interactions électrostatiques **attractives et additives** entre les molécules. Toutes ces forces sont donc attractives, et diminuent très rapidement avec la distance entre les molécules. L'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules séparées d'une distance d est de la forme

$$\mathcal{E}_{p,VdW} = -\frac{\text{cte}}{d^6}$$

I/A Interaction dipôle/charge

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, voir Figure 2.1 : 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^+ . C'est bien sûr le contraire pour une charge négative.



FIGURE 2.1 – Interaction électrostatique entre un dipôle et une charge.

I/B Interaction de KEESOM : permanent/permanent

Le mécanisme discuté précédemment se généralise aux cas d'une interaction entre deux dipôles, voir Figure 2.2 : la charge δ^- du dipôle 2 tend à se placer derrière la charge δ^+ du dipôle 1, et réciproquement. On peut alors montrer que la position d'équilibre du dipôle 2 est celle où il est aligné avec le dipôle 1.



FIGURE 2.2 – Interaction de KEESOM entre deux dipôles permanents

Ce mécanisme d'interaction entre deux dipôles permanents définit l'interaction de KEESOM, qui fait partie des interactions de VAN DER WAALS. On peut résumer ses propriétés :

Définition 2.2 : Interaction de KEESOM

◇ **Nature** : force entre 2 molécules polaires (dipôle permanent/dipôle permanent).

◇ **Énergie potentielle** :

$$\mathcal{E}_p = -k \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{d^6}$$

avec μ_A et μ_B les moments dipolaires de A et B, k une constante physique (dépendant de T).

◇ **Énergie de liaison** : (0,5 ; 3) kJ·mol⁻¹

Cette interaction est assez faible car elle dépend de l'orientation des dipôles.

L'énergie d'une liaison de correspond à l'énergie nécessaire pour pour casser 1 mol de liaisons.

I/C Interaction de DEBYE : permanent/induit

Comme introduit dans le chapitre précédent, les molécules ne sont pas des solides mais peuvent se déformer, en particulier sous l'effet des forces de Coulomb subies par les noyaux et les électrons. Cette capacité est traduite par la **polarisabilité**, dont on rappelle les caractéristiques ici :

Rappel 2.1 : Polarisabilité

La capacité qu'a le nuage électronique d'une molécule de se déformer est quantifiée par sa polarisabilité, nombre sans dimension souvent noté α .

En général, une molécule est d'autant plus polarisable qu'elle est « volumineuse », ce qui est souvent équivalent à dire que sa masse molaire/son numéro atomique est élevé(e).

Ainsi, lorsqu'une molécule polaire se trouve à proximité d'une molécule apolaire, le nuage électronique de la molécule apolaire se déforme. La Figure 2.3 représente très schématiquement un exemple d'une telle situation : un excès de charge négative $\delta' -$ se forme au voisinage de la charge partielle $\delta +$ de la molécule polaire.

Finalement, la molécule initialement apolaire acquiert à son tour un moment dipolaire $\vec{\mu}_{\text{ind}}$: on parle de moment dipolaire **induit**, ou dipôle induit. Ce dipôle induit interagit alors avec le dipôle permanent de l'autre molécule comme pour l'interaction de KEESOM : cette interaction particulière est celle dite de DEBYE.



FIGURE 2.3 – Interaction de DEBYE entre un dipôle permanent et un dipôle induit.

Ainsi, pour l'interaction de DEBYE :

Définition 2.3 : Interaction de DEBYE

◇ **Nature** : force entre 1 molécule polaire et 1 apolaire (dipôle permanent/dipôle induit).

◇ **Énergie potentielle** :

$$\mathcal{E}_p = -k' \frac{\mu_A^2 \alpha_B}{d^6}$$

avec μ_A le moment dipolaire de A et α_B la polarisabilité de B, k' constante (dépend de T).

◇ **Énergie de liaison** : (0,02 ; 0,5) kJ·mol⁻¹

L'effet est donc en général comparable à celui des interactions de KEESOM, et cette énergie sera d'autant plus grande (en valeur absolue) que le dipôle permanent sera grand et que la polarisabilité aussi (donc molécule apolaire grande).

I/D Interaction de LONDON : induit/induit

Enfin, même si elle est globalement apolaire, le mouvement incessant des électrons fait qu'une molécule possède toujours un moment dipolaire instantané (c'est une image : le moment dipolaire instantané est d'origine quantique). Comme attendu, ce moment dipolaire instantané est d'autant plus grand que la molécule est polarisable. Ces moments dipolaires peuvent ensuite interagir entre eux, ce qui se traduit globalement par une interaction attractive entre les molécules, appelée interaction de **LONDON**, qui fait partie des interactions de VAN DER WAALS.

Définition 2.4 : Interaction de LONDON

◇ **Nature** : force entre 2 molécules apolaires (dipôle induit/dipôle induit).

◇ **Énergie potentielle** :

$$\mathcal{E}_p = -k'' \frac{\alpha_A \alpha_B}{d^6}$$

avec α_A et α_B la polarisabilité de A et B, k'' une constante physique (dépendant de T).

◇ **Énergie de liaison** : (0,5 ; 30) kJ·mol⁻¹

Les interactions de LONDON peuvent donc être largement dominantes sur les deux autres **selon les polarisabilités** mises en jeu.

I/E Bilan et comparaison**Important 2.1 : Bilan des interactions de VAN DER WAALS**

TABLEAU 2.1 – Comparaison des propriétés des interactions de VAN DER WAALS.

Nom	Type d'interaction	Condition d'existence	Nature	Énergie de liaison
KEESOM	permanent-permanent	molécules polaires	attractive	1 kJ·mol ⁻¹
DEBYE	permanent-induit	1 polaire, 1 polarisable	attractive	0,1 kJ·mol ⁻¹
LONDON	induit-induit	molécules polarisables	attractive	10 kJ·mol ⁻¹

Remarque 2.1 : Autour des interactions

◇ Les interactions de VAN DER WAALS sont toujours attractives.

◇ L'énergie d'une liaison de VAN DER WAALS est de l'ordre de quelques kilojoule par mole, soit

cent 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 liaison de VAN DER WAALS sont malgré tout relativement éloignées l'une de l'autre.
- ◇ 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.

Exemple 2.1 : Ordres de grandeurs d'interactions de VAN DER WAALS

TABLEAU 2.2 – Contributions relatives des trois interactions de VdW à l'énergie totale.

Espèce	Moment dipolaire (D)	Polarisabilité	Contributions relatives (%)		
			KEESOM	DEBYE	LONDON
He	0	0,2	0	0	100
H ₂	0	0,79	0	0	100
H ₂ O	1,85	1,48	69	7	24
NH ₃	1,47	2,22	34	9	57
HCl	1,08	2,63	9	5	86
HBr	0,79	3,61	2	2	96

I/F Forces répulsives et distance des interactions

En ne considérant que les interactions de VAN DER WAALS, les molécules devraient donc s'attirer jusqu'à $d = 0$, ce qui n'est pas le cas : la matière ne s'effondre pas. En réalité, **il existe des forces répulsives** et qui compensent les forces de **VdW** à très courte distance. Elles sont dues au fait que les nuages électroniques ne peuvent s'interpénétrer. Elles sont associées à une énergie potentielle de répulsion :

$$\mathcal{E}_p = +\frac{B}{d^{12}}$$

d'où l'énergie potentielle totale, tracée Figure 2.4 :

$$\mathcal{E}_{p,\text{tot}} = \underbrace{-\frac{A}{d^6}}_{\text{attraction}} + \underbrace{\frac{B}{D^{12}}}_{\text{répulsion}}$$

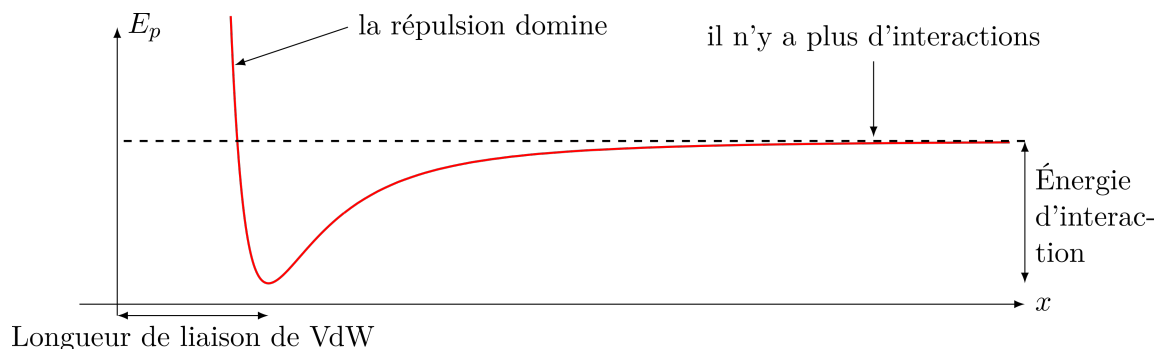


FIGURE 2.4 – Forme de l'énergie potentielle totale d'interaction entre deux molécules.

L'énergie totale est attractive à longue distance, mais répulsive à très courte distance.

Important 2.2 : Distance des liaisons de VdW

La distance d'équilibre est autour de (300 ; 500) pm.

II Températures de changement d'état

La température d'un changement d'état résulte de la compétition entre deux énergies :

- ◇ D'une part l'énergie thermique, de l'ordre de RT ($\approx 2,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à T_{ambient}) ;
- ◇ D'autre part l'énergie de cohésion liée aux interactions de VDW ($\approx 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Chauffer un composant revient à donner suffisamment d'énergie cinétique à un atome ou molécule pour qu'elle quitte le puits de potentiel qui la relie à un autre atome ou molécule (voir Figure 2.4). Ainsi,

Important 2.3 : Changement d'état et énergie de liaison

Plus les interactions attractives sont fortes, plus les températures de changement d'état sont élevées.

II/A Influence de la polarité**II/A) 1 Exemple 1 : CO et NO****TABLEAU 2.3** – Caractéristiques de CO et NO.

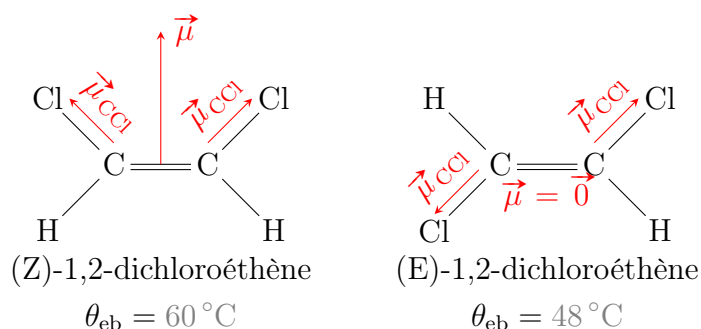
Édifice	μ (D)	$\theta_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$
CO	0,112	-191,5
NO	0,153	-151,8

◇ Même taille et éléments proches \Rightarrow même polarisabilité \Rightarrow même LONDON.

◇ $\mu_{\text{NO}} > \mu_{\text{CO}} \Rightarrow$ DEBYE et KEESOM \nearrow

D'où

$$\theta_{\text{eb,NO}} > \theta_{\text{eb,CO}}$$

II/A) 2 Exemple 2 : isomères du 1,2-chloroéthène

◇ Même taille \Rightarrow même $\alpha \Rightarrow$ même LONDON

◇ $\mu_{\text{Z}} > \mu_{\text{E}} \Rightarrow$ DEBYE et KEESOM \nearrow

D'où

$$\theta_{\text{eb,Z}} > \theta_{\text{eb,E}}$$

II/A) 3 Conclusion

On observe ici :

Important 2.4 : Température changement d'état et moment dipolaire

Plus le **moment dipolaire** est **grand**, plus les espèces ont une forte cohésion, et donc plus la **température** de changement d'état est **élevée** (à polarisabilité proche).

II/B Influence de la polarisabilité

II/B) 1 Exemple 1 : composés hydrogénés de la 14^e colonne

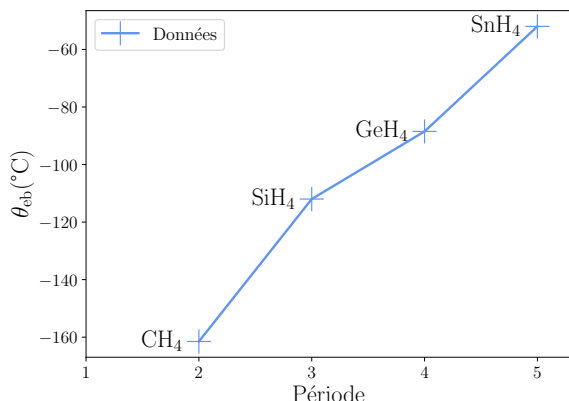


FIGURE 2.5 – Évolution des θ_{eb} des composés hydrogénés de la famille du carbone.

◇ Molécules pratiquement apolaires (géométrie AX₄ symétrique) \Rightarrow peu de DEBYE et KEESOM ;

◇ $\alpha \nearrow$ avec $n \Rightarrow$ LONDON \nearrow avec n

Ainsi

$$T_{eb} \nearrow \text{ avec } n$$

II/B) 2 Exemple 2 : dihalogènes

TABLEAU 2.4 – Températures de changement d'état pour des dihalogènes.

Édifice	θ_{fus} (°C)	θ_{eb} (°C)
Cl ₂	-102	-34
Br ₂	-7	59
I ₂	113	185

◇ Molécules apolaires \Rightarrow pas de DEBYE et KEESOM ;

◇ $\alpha \nearrow$ avec $n \Rightarrow$ LONDON \nearrow avec n

Ainsi

$$T_{eb} \nearrow \text{ avec } n$$

II/B) 3 Conclusion

Important 2.5 : Température changement d'état et polarisabilité

Plus une molécule est **polarisable**, c'est-à-dire grande en taille, plus les températures de changement d'état sont **élevées**.

III Liaison hydrogène

III/A Introduction

La polarisabilité décroît notablement lorsque l'on remonte une colonne du tableau périodique ; ainsi, en considérant les interactions de VAN DER WAALS, on s'attend à ce que :

◇ NH₃ bouille à ≈ -130 °C ; ◇ HF bouille à ≈ -120 °C. ◇ H₂O bouille à ≈ -80 °C ;

Or, ça n'est évidemment pas le cas.

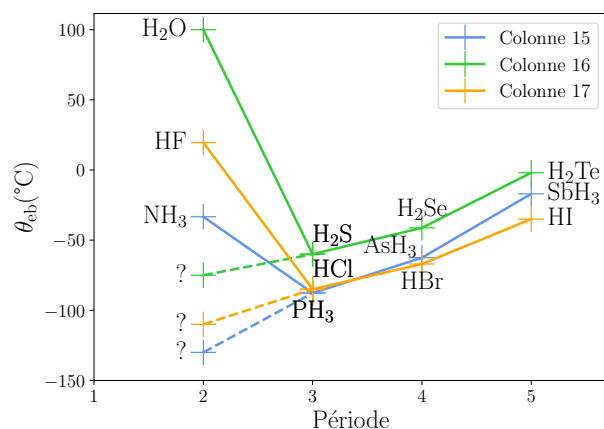


FIGURE 2.6 – Températures d'ébullition des composés hydrogénés des colonnes 15 à 17. En pointillé les températures attendues en considérant les interactions de VdW uniquement. Les températures observées sont en traits pleins, et s'expliquent par l'existence de la liaison hydrogène.

TABLEAU 2.5 – Comparaison des propriétés du chloroéthane et de l'éthanol.

Nom	Représentation	μ (D)	θ_{eb} (°C)
Chloroéthane	$\begin{array}{c} \text{Cl} \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	2,06	12
Éthanol	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	1,71	60

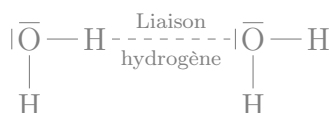
Observation. En dépit d'une polarisabilité et d'un moment dipolaire plus faible, l'éthanol a une plus grande cohésion que le chloroéthane.

III/B Définition et exemples

Définition 2.5 : Liaison hydrogène

Une **liaison hydrogène** s'établit entre un atome d'**hydrogène porté par un atome très électronégatif** (N, O ou F) et un autre atome B également très électronégatif, porteur d'au moins un **doublet non-liant** et neutre.

Autrement dit, la liaison hydrogène se fait entre un hydrogène dans une liaison ionisée et un doublet non-liant d'un atome électronégatif. Elle se représente par un trait pointillé.



Important 2.6 : Caractéristiques de la LH

L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, soit dix fois plus qu'une liaison de VAN DER WAALS typique et dix fois moins qu'une liaison covalente.

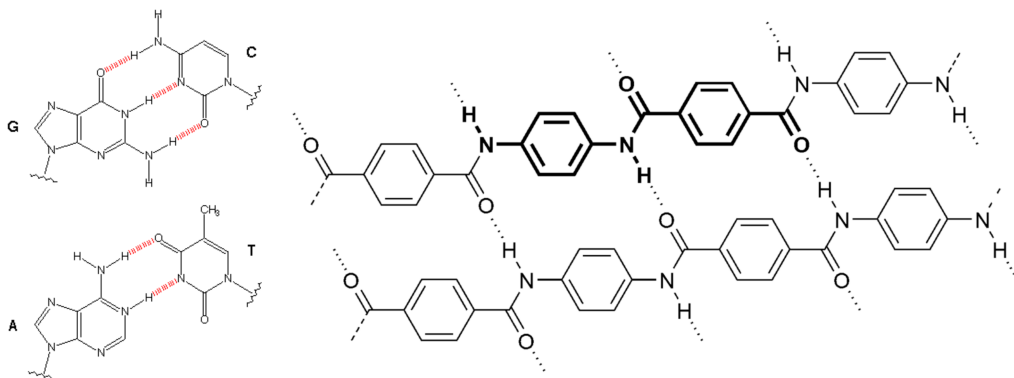
$$\underbrace{E_{\text{covalente}}}_{\approx 500 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}} \gg \underbrace{E_{\text{LH}}}_{\approx 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}} \gg \underbrace{E_{\text{VdW}}}_{\approx 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$$

Une liaison hydrogène est environ deux fois plus longue qu'une liaison covalente :

$$\underbrace{\ell_{\text{covalente}}}_{\approx 100 \text{ pm}} \ll \underbrace{\ell_{\text{LH}}}_{\approx 200 \text{ pm}} \ll \underbrace{\ell_{\text{VdW}}}_{\approx 400 \text{ pm}}$$



Exemple 2.2 : Implications de la LH



- ◇ Les LH expliquent la cohésion dans la double hélice de l'ADN, *via* la correspondance entre adénine et thymine d'une part, et entre guanine et cytosine d'autre part.
- ◇ Les LH expliquent la cohésion entre les fibres de Kevlar.
- ◇ Les LH expliquent la haute température d'ébullition de nombreux composés chimiques, notamment celle de l'eau.

IV Solvants

Une autre propriété macroscopique que l'on expérimente tous les jours à tous les égards est celle des solvants, qui composent la quasi-totalité de nos interactions physico-chimiques au quotidien. Voyons comment caractériser ces solvants, et surtout pourquoi l'eau permet autant de réactions chimiques.

IV/A Classement

Les solvants sont classés selon 3 caractéristiques :

- 1) Leur caractère **polaire ou apolaire** ;
- 2) Leur caractère **protique ou aprotique** (capable de liaisons hydrogène ou pas) ;
- 3) Leur **pouvoir dispersant**.

On a déjà parlé des 2 premières, présentons la troisième :

IV/A) 1 Pouvoir dispersant

Lorsque deux ions de charges opposées $\pm q$ sont séparés d'une distance d dans le vide, ils exercent l'un sur l'autre une force attractive de norme

$$F_0 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 d^2}$$

avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide. Dans un milieu **autre que le vide**, par exemple un **solvant**, la force reste attractive mais le milieu modifie la norme de cette force *via* sa permittivité relative ϵ_r :

$$F_{\text{milieu}} = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d^2} = F_0 \times \frac{1}{\epsilon_r}$$

Autrement dit, quand un solvant s'infiltre **entre deux ions**, le milieu entre les deux change et ils sont **moins attirés entre eux**.

Définition 2.6 : Permittivité relative et caractère dispersant

La **permittivité relative** d'un solvant est une constante, notée ε_r ¹ avec $\varepsilon_r > 1$, caractérisant sa capacité à séparer deux ions. Plus elle est grande, plus il est **dispersant**, c'est-à-dire capable de séparer des charges. On a :

- $\diamond 01 < \varepsilon_r < 20 \Rightarrow$ peu dispersant ;
 $\diamond 20 < \varepsilon_r < 40 \Rightarrow$ dispersant ;
 $\diamond 40 < \varepsilon_r \lesssim 100 \Rightarrow$ très dispersant.

On dit que l'interaction entre les ions est *écrantée* par le solvant.

IV/A) 2 Exemple de solvants**TABLEAU 2.6** – Exemples de solvants polaires et apolaires.

Solvant	Eau ¹	Méthanol	Ammoniac	Propanone ²	Cyclohexane
LEWIS		$\text{CH}_3 - \text{O}^- - \text{H}$			
Polarité μ (D)	Polaire 1,85	Polaire 1,65	Polaire 1,30	Polaire 2,77	Apolaire 0
Proticité	Protique	Protique	Protique	Aprotique	Aprotique
ε_r	78,5	32,6	25,0	20,7	2,1
Dispersant	Fortement	Oui	Oui	Oui	Presque pas

¹ L'eau est, pour toutes ces caractéristiques, l'un des meilleurs solvants sur Terre.

² Communément appelé acétone.

IV/B Solubilité, miscibilité**IV/B) 1 Définition****Définition 2.7 : Solubilité et miscibilité****Solubilité**

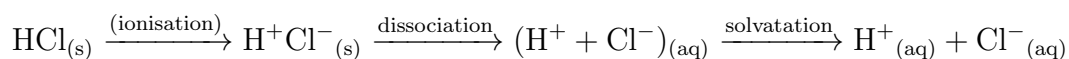
La solubilité d'un **solide**, appelé soluté, est la **quantité maximale** qu'il est possible de **dissoudre** dans un litre de solution d'un solvant. Elle s'exprime en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Miscibilité

On parle de miscibilité pour caractériser la capacité de **deux liquides** à se **mélanger** pour former une solution homogène.

IV/B) 2 Mise en solution d'espèces ioniques

Dans l'eau, les solides ioniques se dissolvent en trois étapes² :



1. Cette grandeur est reliée à l'indice optique d'un milieu : on a $n = \sqrt{\varepsilon_r}$.

2. L'étape d'ionisation nécessite un solvant **très polaire**.

- ◇ **Ionisation** : lorsque la molécule de solvant possède un moment dipolaire permanent, elle peut ioniser les éléments ;
- ◇ **Dissociation** : le solvant affaiblit les interactions à l'intérieur du soluté pur. Cette étape est reliée à la **permittivité** du solvant.
- ◇ **Solvatation** : le solvant augmente ses interactions avec le soluté. La qualité dépend de leurs **polarités** et de leurs **proticités**.

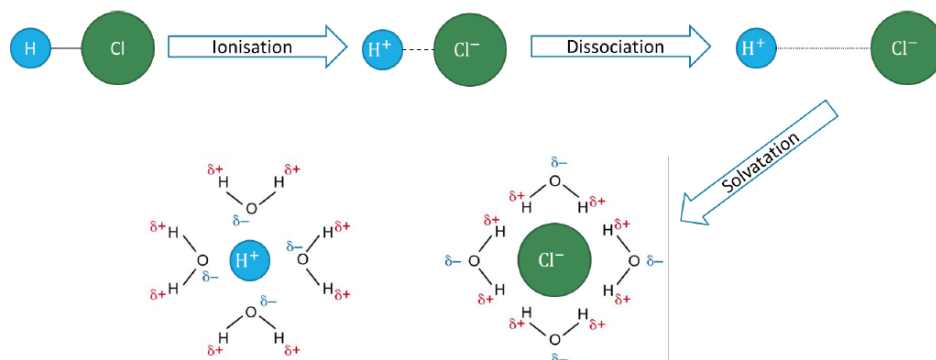


FIGURE 2.7 – Schéma du processus de solvatation de HCl dans l'eau

Notamment, si les caractéristiques du soluté et du solvant sont similaires, il suffit de peu d'énergie/température pour que le processus se passe. Il y a de nombreuses vidéos en ligne³. Ainsi,

Important 2.7 : Choisir un solvant

- ◇ Un solvant dissout des composés semblables ;
- ◇ Deux solvants semblables sont miscibles.

Qui se ressemble s'assemble !

Exemple 2.3 : Solvants

- ◇ Le glucose est très soluble dans l'eau : $700 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à T_{amb} . Il est en effet protique comme l'eau et réalise de nombreuses liaisons hydrogènes.
- ◇ Le diiode est apolaire, il est donc peu soluble dans l'eau, mais il l'est en revanche dans le cyclohexane.
- ◇ L'eau est un des meilleurs solvants en combinant ses propriétés

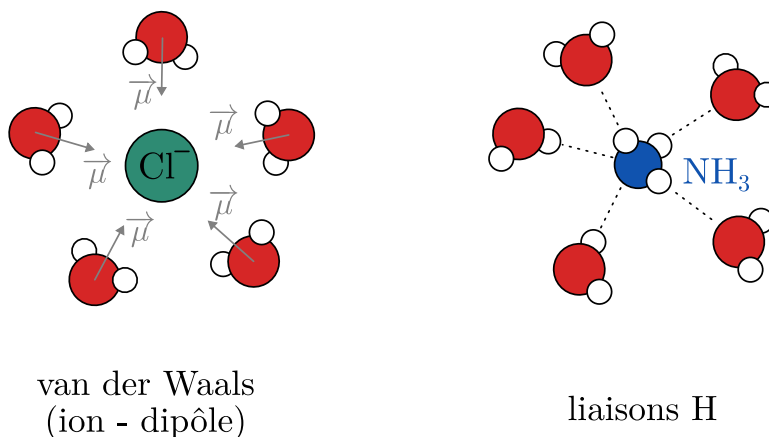


FIGURE 2.8 – Solvatation de Cl^- et NH_3 par l'eau

3. <https://www.youtube.com/watch?v=xdedxfhpcWo>