

# Propriétés physico-chimiques macroscopiques

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

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

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

### 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  $\delta^-$  et globalement repoussée par l'extrémité chargée  $\delta^+$ . C'est bien sûr le contraire pour une charge négative.



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

### 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  $\delta^-$  du dipôle 2 tend à se placer derrière la charge  $\delta^+$  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 :

- ◇ **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  $\mu_A$  et  $\mu_B$  les moments dipolaires de A et B,  $k$  une constante physique (dépendant de  $T$ ).

- ◇ **Énergie de liaison** :  $[0,5 ; 3] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

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

## 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 : polarisabilité

La capacité qu'a le nuage électronique d'une molécule de se déformer est quantifiée par sa polarisabilité, nombre sans dimension souvent noté  $\alpha$ . 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 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  $\vec{p}_{\text{ind}}$  : 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 :

- ◇ **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  $\mu_A$  le moment dipolaire de A et  $\alpha_B$  la polarisabilité de B,  $k'$  constante (dépend de  $T$ ).

- ◇ **Énergie de liaison** :  $[0,02 ; 0,5] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

L'effet est donc en général plus faible que celui des interactions de Keesom.

## 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.

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

◇ **Énergie potentielle :**

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

avec  $\alpha_A$  et  $\alpha_B$  la polarisabilité de A et B,  $k''$  une constante physique (dépendant de  $T$ ).

◇ **Énergie de liaison :** [0,5 ; 30] kJ·mol<sup>-1</sup>.

Les interactions de London sont donc en général largement dominantes sur les deux autres, contrairement à ce que l'on pourrait croire à première vue.

## E Bilan et comparaison

**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 <sup>-1</sup>
DEBYE	permanent-induit	une polaire, une polarisable	attractive	0,1 kJ·mol <sup>-1</sup>
LONDON	induit-induit	molécules polarisables	attractive	10 kJ·mol <sup>-1</sup>

- ◇ 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  $\alpha$  augmente.

**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 <sub>2</sub>	0	0,79	0	0	100
H <sub>2</sub> O	1,85	1,48	69	7	24
NH <sub>3</sub>	1,47	2,22	34	9	57
HCl	1,08	2,63	9	5	86
HBr	0,79	3,61	2	2	96

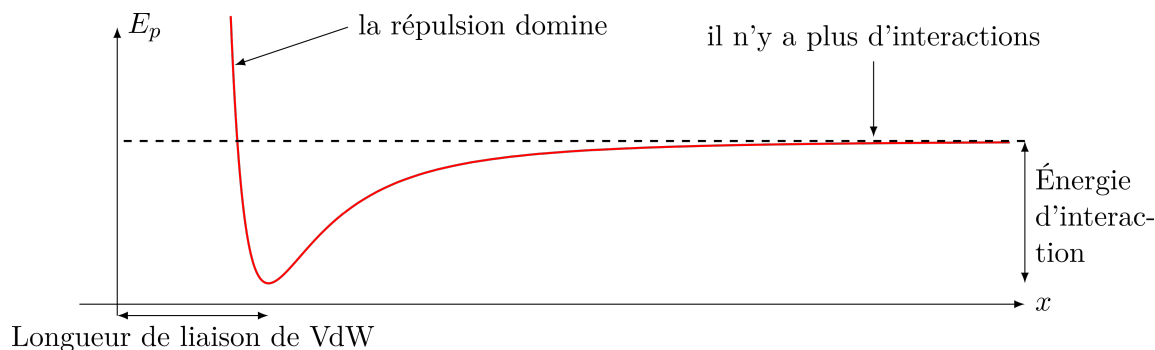
## F Forces répulsives

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 :

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



**FIGURE 2.4** – Forme de l'énergie potentielle totale d'interaction entre deux molécules. La première est supposée fixée en  $x = 0$ , et la seconde se situe à une distance  $x$  d'elle. Le puits de potentiel montre la position d'équilibre stable, quand la dérivée de l'énergie potentielle est nulle : à cette position, la distance intermoléculaire est fixe, c'est la longueur de liaison. L'énergie de liaison correspond à l'énergie à fournir à la molécule au fond du puits pour l'amener à un état de diffusion, au-dessus de la ligne en pointillés.

L'énergie totale est attractive à longue distance, mais répulsive à très courte distance. 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  $T_{\text{ambient}}$  ;
- 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,

### Conclusion

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

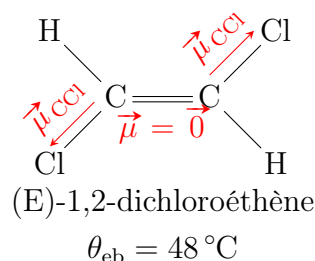
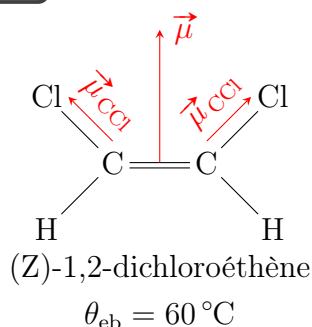
### A Influence de la polarité

#### II.A.1 Exemple 1 : CO et NO

**Tableau 2.3** – Caractéristiques de CO et NO.

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

#### II.A.2 Exemple 2 : isomères du 1,2-chloroéthène



Ici aussi, l'interaction de LONDON est du même ordre pour les deux espèces (même taille  $\Rightarrow \approx$  même polarisabilité) ; par contre, les interactions de KEESOM et DEBYE ajoutent de la cohésion pour la première espèce.

### II.A.3 Conclusion

On observe ici :

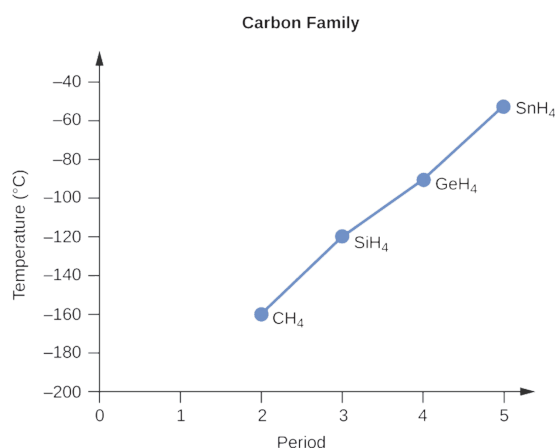
#### Observation

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).

## B Influence de la polarisabilité

### II.B.1 Exemple 1 : composés hydrogénés de la 14<sup>e</sup> colonne

On observe l'évolution suivante pour les températures d'ébullition des composés hydrogénés de la 14<sup>e</sup> colonne :



Le nuage électronique devient plus gros lorsque l'on va vers le bas, l'interaction de LONDON croît, la température d'ébullition croît (les molécules sont très peu polaires, les autres interactions sont quasi-inexistantes).

### II.B.2 Exemple 2 : dihalogènes

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

Édifice	$\theta_{\text{fus}}(^{\circ}\text{C})$	$\theta_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$
Cl <sub>2</sub>	-102	-34
Br <sub>2</sub>	-7	59
I <sub>2</sub>	113	185

La molécule de diiode est plus polarisable que celle du dibrome, elle-même plus polarisable que celle de dichlore. Les interactions de LONDON est donc plus importante, la cohésion plus élevée et la température de fusion ou d'ébullition plus élevée.

### II.B.3 Conclusion

#### Observation

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

### III Liaison hydrogène

#### 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 :

- $\text{NH}_3$  bouille à  $\approx -130^\circ\text{C}$  ;
- $\text{HF}$  bouille à  $\approx -120^\circ\text{C}$ .
- $\text{H}_2\text{O}$  bouille à  $\approx -80^\circ\text{C}$  ;

Or, ça n'est évidemment pas le cas.

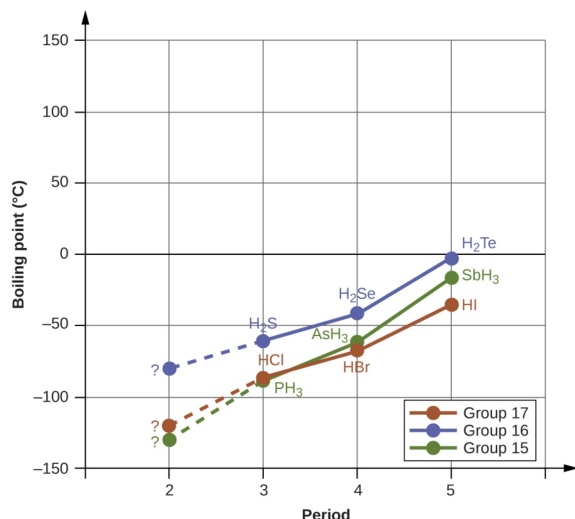


FIGURE 2.5 – Températures d'ébullition attendues.

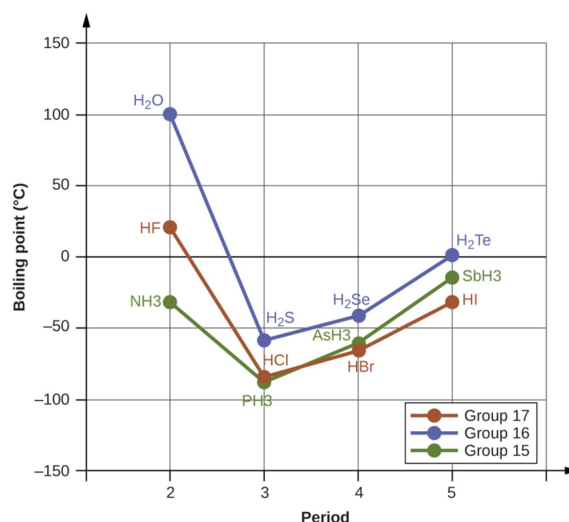


FIGURE 2.6 – Températures d'ébullition observées.

La même chose se produit en comparant l'éthanol et le chloroéthane :

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

Nom	Représentation	$\mu$ (D)	$\theta_{\text{eb}}(^{\circ}\text{C})$
Chloroéthane	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	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

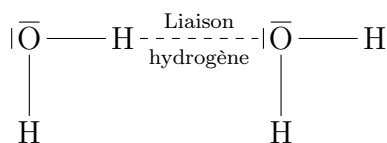
On observe ici qu'en dépit d'une polarisabilité moindre et d'un moment dipolaire plus faible, l'éthanol a une plus grande cohésion que le chloroéthane.

#### B Définition et exemples

##### Définition : liaison hydrogène

Une **liaison hydrogène** s'établit en 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.



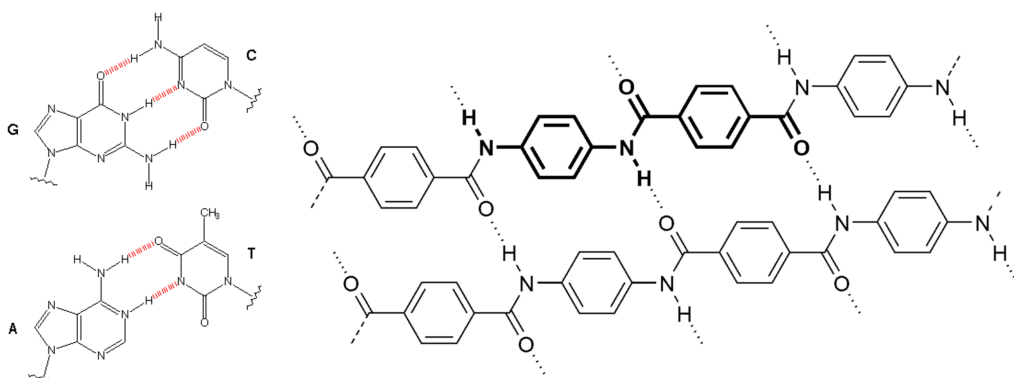
### Caractéristiques

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.

$$\frac{E_{\text{covalente}}}{\approx 500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \gg \frac{E_{\text{LH}}}{\approx 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \gg \frac{E_{\text{VDW}}}{\approx 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

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

Exemples



- 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.

### 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  $\varepsilon_0$  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  $\varepsilon_r$  :

$$F_{\text{milieu}} = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r d^2} = F_0 \times \frac{1}{\varepsilon_r}$$

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

### Définition : permittivité relative

La **permittivité relative** d'un solvant est une constante, notée  $\varepsilon_r$ <sup>a</sup> 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 :

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

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

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

## IV.A.2 Exemple de solvants

**Tableau 2.6** – Exemples de solvants polaires et apolaires.

Solvant	Eau <sup>1</sup>	Méthanol	Ammoniac	Propanone <sup>2</sup>	Cyclohexane
LEWIS		<chem>CH3-O-H</chem>			
$\mu$ (D)	1,85	1,65	1,30	2,77	0
Polarité	Polaire	Polaire	Polaire	Polaire	Apolaire
Proticité	Protique	Protique	Protique	Aprotique	Aprotique
$\varepsilon_r$	78,5	32,6	25,0	20,7	2,1
Dispersant	Fortement	Oui	Oui	Oui	Presque pas

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

<sup>2</sup> Communément appelé acétone.

## B Solubilité, miscibilité

### IV.B.1 Définition

#### Définition

##### 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  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

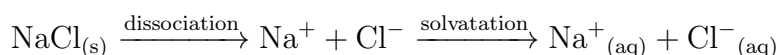
##### Miscibilité

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 deux étapes<sup>1</sup> :



- **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**.

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 ligne<sup>2</sup>. Ainsi,

**Conclusion**

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

**Qui se ressemble s'assemble !**

Exemples

- Le glucose est très soluble dans l'eau :  $700 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $T_{\text{amb}}$ . 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.

1. Il est possible qu'une étape d'ionisation intervienne en amont, où le solvant crée des charges sur l'espèce. Il faut un solvant **très polaire** pour ça.

2. <https://www.youtube.com/watch?v=xdedxfhcpWo>