

Chapitre 2 – Relations entre la structure des entités chimiques et les propriétés physiques

Plan du cours

- I Interactions moléculaire**
 - I.1** Interaction de van der Waals
 - I.2** Liaison hydrogène
- II Influence sur les propriétés physiques**
 - II.1** Changements d'état
 - II.2** Solubilité
 - II.3** Miscibilité

Ce qu'il faut savoir et savoir faire

- Citer les ordres de grandeur énergétiques des interactions de van der Waals et des interactions par pont hydrogène.
- Interpréter l'évolution des valeurs de températures de changement d'état de différents 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 dans un solvant donné.

1 Interactions moléculaires

Les éléments d'une même famille ont des propriétés chimiques similaires : dans une certaine mesure, ils forment des espèces chimiques qui se ressemblent. Pourtant, les propriétés physiques de ces composés peuvent varier sensiblement. C'est le cas par exemple des dihalogènes (F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2), dont les températures de changements d'états varient beaucoup (Fig. 1). Pour expliquer ces différences, il est nécessaire de considérer les **interactions intermoléculaires**.

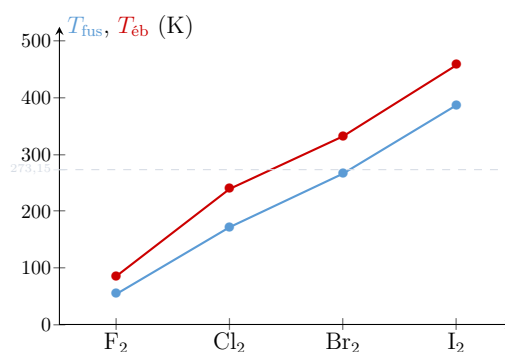


FIGURE 1 – Températures de fusion T_{fus} et d'ébullition $T_{\text{éb}}$ des dihalogènes sous 1 bar.

1.1 Interactions de van der Waals

Les forces de van der Waals ont **trois origines différentes** qui s'additionnent. Elles sont associées à une énergie potentielle en $1/r^6$, où r est la distance entre les molécules : leur intensité diminue rapidement avec la distance. Dans tous les cas, il s'agit d'une interaction électrostatique **attractive** liées à l'existence de moments dipolaires.

espace 1

Interactions de Keesom entre deux dipôles permanents

L'interaction de **Keesom** intervient entre deux **molécules polaires** qui présentent chacune un **moment dipolaire permanent** $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$. Les deux dipôles s'orientent alors pour minimiser leur énergie d'interaction, ce qui peut conduire aux deux configurations représentées ci-dessous.

espace 2

L'alignement des dipôles est facilité à basse température où l'agitation thermique est plus faible.

L'**énergie d'interaction** \mathcal{E}_K due aux interactions de **Keesom** est d'autant plus grande que les molécules ont un **moment dipolaire** élevé et que la **température est basse**. \mathcal{E}_K de l'ordre de **quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$** .

Interaction de Debye entre un dipôle permanent et un dipôle induit

Sous l'effet d'un champ électrique, le nuage électronique d'une molécule peut se déformer, ce qui peut conduire à l'apparition d'un **moment dipolaire induit** $\vec{\mu}_{\text{ind}}$.

espace 3

La **polarisabilité** α traduit l'aptitude du nuage électronique d'un atome ou d'une molécule à se déformer sous l'effet d'un champ électrique \vec{E} . On a alors $\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E}$. La polarisabilité est d'autant plus élevée que la molécule ou l'atome considéré est **volumineux**.

Une molécule polaire de moment dipolaire $\vec{\mu}$ crée un champ électrique susceptible de polariser une molécule voisine, ce qui crée un moment dipolaire induit $\vec{\mu}_{\text{ind}}$.

Le **dipôle permanent** d'une molécule polaire et le **dipôle induit** dans la molécule voisine interagissent : c'est l'interaction de **Debye**, dont l'énergie \mathcal{E}_D est d'autant plus grande que la molécule est **polarisable**, donc **volumineuse**. \mathcal{E}_D est de l'ordre de **quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$** .

Interaction de London entre un dipôle instantané et un dipôle induit

Si elle est globalement apolaire, le mouvement incessant des électrons fait qu'une molécule possède toujours un **moment dipolaire instantané** (le moment dipolaire instantané est d'origine quantique). Le dipôle instantané est alors susceptible d'induire un moment dipolaire dans une molécule voisine.

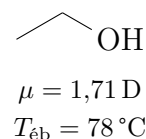
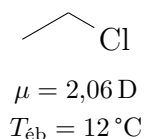
L'interaction de **London** traduit l'interaction entre **dipôles induits instantanés**. Elle est associée à une énergie \mathcal{E}_L d'autant plus grande que la **polarisabilité** des molécules est élevée. \mathcal{E}_L est de l'ordre de **quelques dizaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$** . Elle n'est **jamais nulle**. L'interaction de London est en général **dominante** sur les deux autres.

Bilan

Interaction	Type d'interaction	Condition d'existence	Nature	Énergie
Keesom	dipôle permanent – dipôle permanent	molécules polaires	attractive	$\sim 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Debye	dipôle permanent – dipôle induit	molécule polaire – molécule polarisable	attractive	$\sim 1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
London	dipôle induit – dipôle induit	molécule polarisable	attractive	$\sim 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

1.2 Liaison hydrogène

Considérons le chloroéthane et l'éthanol, dont les structures sont proches.



La température d'ébullition plus élevée de l'éthanol semble indiquer des interactions plus fortes entre les molécules d'éthanol. Pourtant, si l'on tente une interprétation en invoquant les interactions de van der Waals, on parvient à une contradiction :

- d'une part, le moment dipolaire du chloroéthane est des plus grand que celui de l'éthanol, ce qui suppose des interactions de Keesom plus importantes ;
- d'autres par, l'atome de chlore est plus volumineux donc plus polarisable que l'atome d'oxygène. Les interactions de Debye et de London sont a priori plus intenses dans le chloroéthane.

Il est donc nécessaire de tenir compte d'un autre type d'interaction intermoléculaire : la **liaison hydrogène**.

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

L'**énergie** d'une liaison hydrogène est de l'ordre de **20 à 40 kJ** : environ dix fois plus faible qu'une liaison covalente mais souvent plus forte que les interactions de van der Waals.

espace 4

Une liaison intramoléculaire est possible si la géométrie le permet.

espace 5

2 Influence sur les propriétés physiques

2.1 Changement d'état

Pour passer de l'état solide à l'état liquide, puis à l'état gazeux, il faut vaincre les forces d'interactions responsables de la cohésion intermoléculaire.

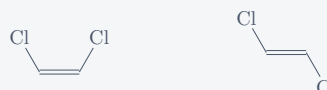
Plus les **interactions** de van der Waals sont **importantes**, plus les **températures de changement d'état** (fusion, ébullition, sublimation) sont **élevées**.

Application 1 – État physique des dihalogènes dans les CNTP

Dans les CNTP, le difluor et le dichlore sont des gaz, le dibrome un liquide et le diiode un solide. Interpréter ces propriétés physiques par l'analyse des interactions intermoléculaires.

Application 2 – 1,2-dichloroéthène

Le 1,2-dichloroéthène possède deux isomères de configuration : les diastéréoisomères Z (à gauche) et E (à droite).



Lequel possède la température d'ébullition la plus élevée ?

Application 3 – Températures d'ébullition de composés hydrogénés

Le tableau ci-dessous indique la température d'ébullition $T_{\text{éb}}$ de quelques espèces sous 1 bar. Ces molécules comptent un atome central entouré uniquement d'atomes d'hydrogènes et sont classées en fonction de la place de l'atome central dans le tableau périodique.

Période	Colonne 14	Colonne 16
2 ^e	CH ₄ -161 °C	H ₂ O 100 °C
3 ^e	SiH ₄ -112 °C	H ₂ S -60 °C
4 ^e	GeH ₄ -89 °C	H ₂ Se -41 °C
5 ^e	SnH ₄ -52 °C	H ₂ Te -1 °C

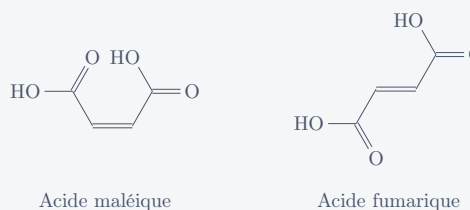
1. Pourquoi est-il nécessaire de préciser « sous 1 bar » ?
2. Interpréter l'évolution de $T_{\text{éb}}$ au sein de la colonne 14.
3. Interpréter l'évolution de $T_{\text{éb}}$ au sein de la colonne 16, en particulier l'anomalie de l'eau.
4. Interpréter la différence entre la colonne 14 et la colonne 16.

L'établissement de **liaisons hydrogène** renforce les effets attractifs des interactions de van der Waals. À forces de van der Waals comparables, les composés pouvant former des liaisons hydrogène ont ainsi des **températures de changement d'état supérieures** aux composés n'en établissant pas.

Application 4 – Acides fumarique et maléique

Les acides maléique et fumarique sont deux diastéréoisomères géométriques (stéréoisomères Z et E), mais leurs températures de fusion sont très différentes :

$$T_{\text{maléique}}^{\text{fus}} = 130\text{ °C}, \text{ et } T_{\text{fumarique}}^{\text{fus}} = 284\text{ °C}.$$



1. Interpréter les différences entre les températures de fusion de ces deux acides.
2. En déduire un protocole permettant de les distinguer à l'issue d'une synthèse et d'une séparation.

2.2 Solubilité

La **solubilité** d'un soluté est définie comme la **quantité maximale** de ce soluté qu'il est **possible de dissoudre dans un litre de solvant** à une température donnée. Elle s'exprime en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ou en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La mise en solution d'une espèce chimique, le **soluté**, dans un **solvant** met en jeu des forces d'interaction entre soluté et solvant, qui dépendent des caractéristiques physico-chimiques du soluté (ionique ou moléculaire) et du solvant : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protique ou aprotique.

espace 6

Un solvant est caractérisé par :

- son **pouvoir ionisant** : c'est sa capacité à transformer un soluté ionique en une paire d'ion. Elle augmente avec le moment dipolaire du solvant ;
- son **pouvoir dissociant** : c'est sa capacité à dissocier une paire d'ion en affaiblissant l'interaction électrostatique entre les ions). Elle augmente avec la permittivité diélectrique relative ϵ_r du solvant ;
- son caractère **protique** (ou protogène) : s'il possède un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif, c'est-à-dire s'il peut former des liaisons hydrogène avec un soluté.

espace 7

Les solvants :

- **polaires protiques** (eau, alcools, etc.) solvatent fortement les anions de petite taille ;
- **polaires aprotiques** (acétone, etc.) solvatent fortement les cations ;
- **apolaires aprotiques** (cyclohexane, etc.) solvatent bien les composés apolaires.

2.3 Miscibilité

Quand on mélange deux composés liquide dans des portions comparables, on parle de **miscibilité** et plus de solubilité.

Deux solvants sont **miscibles** l'un à l'autre s'ils présentent des **structures moléculaires similaires**.

Exemple : l'eau et l'éthanol sont miscibles, mais l'eau et le pentane ne le sont pas.

espace 8

Application 5 – Choix d'un solvant pour une extraction

On souhaite extraire le diiode d'une solution aqueuse, où sa solubilité vaut $0,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Parmi les solvants proposés ci-dessous, lequel choisir ?

Solvant	Éthanol	Éther	Chloroforme	Cyclohexane
Polarité	Oui	Oui	Oui	Non
Proticité	Oui	Non	Non	Non
Miscible avec l'eau	Oui	Non	Non	Non
Solubilité de I_2 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	214	250	47	28
$T_{\text{éb}}$ à 1 bar ($^{\circ}\text{C}$)	79	35	62	81
Sécurité	-	inflammable	très toxique	-



Exercices

Exercice 1 – Solubilité et miscibilité

- Interpréter la différence de solubilité dans l'eau à température ambiante des trois composés gazeux.

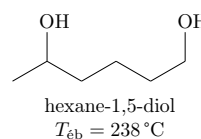
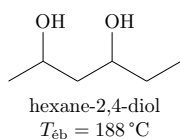
gaz	CO ₂	SO ₂	NH ₃
$s \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$	$3,8 \times 10^{-2}$	1,77	31,1

- Interpréter la différence de miscibilité à l'eau à température ambiante des trois liquides.

gaz	éthanol	anniline	benzène
miscibilité	totale	36 g · L ⁻¹	nulle
H ₃ C—CH ₂ —OH			

Exercice 2 – Isomères de position

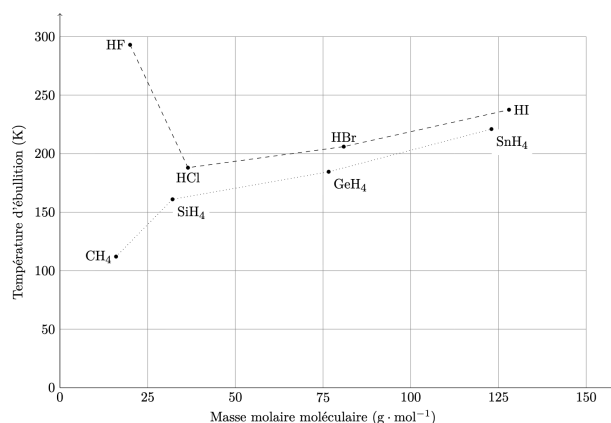
Expliquer la différence de température d'ébullition sous 1 bar des deux isomères de position que sont l'hexane-2,4-diol et l'hexane-2,6-diol.



Exercice 3 – Températures de changement d'état

On a représenté l'évolution des températures d'ébullition sous une pression de 1 bar des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 et 17 de la classification périodique en fonction de la masse molaire moléculaire du composé.

- Pourquoi les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 ont-ils des températures d'ébullition plus basses que celles des composés hydrogénés des éléments de la colonne 17 ?



- Pourquoi la température d'ébullition augmente-t-elle de HCl à HI ?
- Interpréter l'anomalie apparente observée pour HF.

Donnée : les composés hydrogénés de la colonne 14 sont de géométrie tétraédrique.