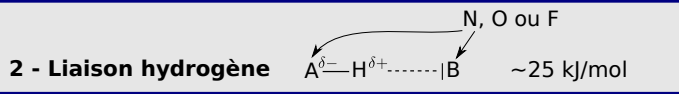


# Relations entre structure des molécules et propriétés macroscopiques

## I Liaisons intermoléculaires

### 1 - Interactions de Van der Waals

attractive, entre dipôles  
- permanent - permanent  
- permanent - induit  
- induit - induit  
~ 1 à 10 kJ/mol



### 3 - Conséquences sur les propriétés physiques des corps purs

- Interactions plus fortes  $\longrightarrow T_{eb} \quad T_{fus} \nearrow$

## II Solvants

### 1 - Caractéristiques des solvants

- proticité  
- polarité (moment dipolaire, unité : debye)  
- pouvoir dispersant

### 2 - Dissolution

- les semblables dissolvent les semblables

### 3 - Miscibilité

- les semblables sont miscibles

## Ce qu'il faut connaître

\_\_\_\_\_ (cours : I)

- ▶<sub>1</sub> Expliquer ce que sont les interactions de Van der Waals. Énoncer les trois types de liaisons possibles en fonction de la polarité ou non des molécules.
- ▶<sub>2</sub> Expliquer dans quels cas il peut y avoir une liaison hydrogène. Donner un exemple de solvant qui possède ce type de liaisons.
- ▶<sub>3</sub> Classer dans l'ordre énergétique croissant : l'énergie d'une liaison covalente, d'une liaison hydrogène, et d'une liaison de Van der Waals.

\_\_\_\_\_ (cours : II)

- ▶<sub>4</sub> Quelles sont les trois grandeurs caractéristiques d'un solvant ?

## Ce qu'il faut savoir faire

\_\_\_\_\_ (cours : I)

- ▶<sub>5</sub> Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence de liaisons de Van der Waals ou hydrogène.  $\rightarrow$  **EC1**

\_\_\_\_\_ (cours : II)

- ▶<sub>6</sub> Justifier ou proposer le choix d'un solvant adapté à la dissolution d'une espèce donnée, à la réalisation d'une extraction.  $\rightarrow$  **EC2**
- ▶<sub>7</sub> Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants.  $\rightarrow$  **EC3**

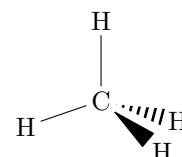
## Exercices de cours

### Exercice C1 – Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs

Le tableau ci-dessous indique l'évolution de la température d'ébullition  $T_{eb}$  de plusieurs molécules 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    | 2 <sup>e</sup>            | 3 <sup>e</sup>             | 4 <sup>e</sup>             | 5 <sup>e</sup>            |
|------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| Colonne 14 | CH <sub>4</sub><br>-161°C | SiH <sub>4</sub><br>-112°C | GeH <sub>4</sub><br>-89°C  | SnH <sub>4</sub><br>-52°C |
| Colonne 16 | H <sub>2</sub> O<br>100°C | H <sub>2</sub> S<br>-60°C  | H <sub>2</sub> Se<br>-41°C | H <sub>2</sub> Te<br>-1°C |

La représentation de Cram de la molécule de méthane est représentée ci-dessous.



- 1 - Que vaut le moment dipolaire de la molécule de  $\text{CH}_4$  ? Que dire de celui des autres molécules  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{GeH}_4$  et  $\text{SnH}_4$  ?
- 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.

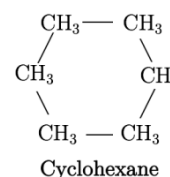
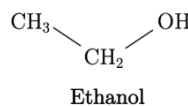
### Exercice C2 – Solvant adapté à une dissolution

On souhaite extraire le diiode  $\text{I}_2$  d'une solution aqueuse, où sa solubilité vaut 0,3 g/L. Parmi les solvants proposés ci-dessous, lequel choisir ? On tiendra compte des principes de la chimie verte.

| Solvant  | Éthanol | Éther       | Chloroforme  | Cyclohexane |
|--|---------|-------------|--------------|-------------|
| Polarité   | Oui     | Oui         | Oui          | Non         |
| Proticité  | Oui     | Non         | Non          | Non         |
| Miscibilité à l'eau  | Oui     | Non         | Non          | Non         |
| Solubilité de $\text{I}_2$ (g/L)                           | 214     | 250         | 47           | 28          |
| Température d'ébullition sous 1 bar ( $^{\circ}\text{C}$ ) | 79      | 35          | 62           | 81          |
| Sécurité   | -       | inflammable | très toxique | -           |

### Exercice C3 – Miscibilité ou non de deux solvants

- 1 - En vous aidant des formules ci-contre, expliquer pourquoi l'eau et l'éthanol sont miscibles, alors que l'eau et le cyclohexane ne le sont pas.



## Cours

### I – Liaisons intermoléculaires (= entre différentes molécules)

#### 1 – Interactions de Van der Waals

##### Interactions de Van der Waals

Il s'agit d'interactions attractives à courte distance entre molécules.

Ce sont des interactions électrostatiques. Elles sont dues aux moments dipolaires des molécules.

Énergie : de 1 à 10 kJ/mol.

Elles peuvent être de trois types :

- Entre dipôle permanent et dipôle permanent (si les molécules sont polaires).  
Alors leur énergie (leur force)  $\nearrow$  si la polarité  $\|\vec{\mu}\|$  des molécules  $\nearrow$ .
- Entre dipôle induit et dipôle induit (si les molécules sont apolaires : elles induisent tout de même des dipôles chez leurs voisines).  
Alors leur énergie  $\nearrow$  si la polarisabilité  $\alpha$  des molécules  $\nearrow$  (donc si la taille des atomes ou molécules  $\nearrow$ ).
- Entre dipôle permanent et dipôle induit (une molécule polaire induit un dipôle chez ses voisines).

**Exemples** : énergies de liaison de type Van der Waals rencontrées dans quelques molécules en interaction entre elles (contribution de chacun des trois types d'interactions).

En kJ/mol.

| Molécule             | Type de molécule | dip. permanent - dip. permanent | dip. permanent - dip. induit | dip. induit - dip. induit |
|----------------------|------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------|
| $\text{H}_2\text{O}$ | très polaire     | 36                              | 1,9                          | 9,0                       |
| HCl                  | polaire          | 3,3                             | 1,0                          | 17                        |
| CO                   | peu polaire      | 0,07                            | 0,3                          | 73                        |
| Ar                   | non polaire      | 0                               | 0                            | 8,5                       |

Bilan : sauf dans les cas de molécules très polaires, c'est l'interaction dipôle induit - dipôle induit qui domine, et donc l'influence de la polarisabilité  $\alpha$  domine sur celle de la polarité  $\mu$ .

## 2 – Liaison hydrogène

### Liaison H entre molécules

La liaison H existe lorsque

- ▶ il existe un atome H lié à un autre atome très électronégatif (H–A avec A qui est N, O ou F) ;
- ▶ pour recevoir cette liaison, il existe un atome très électronégatif avec un doublet non liant ( $\bar{B}$  avec B qui est N, O ou F).

⇒

Énergie :  $\sim 25$  kJ/mol (donc plus forte que VdW).

Exemple :  $H_2O \rightarrow$

## 3 – Conséquences sur les propriétés physiques des corps purs

### Influence sur les températures de changement d'état

Les températures de changement d'état d'un corps pur, dans le sens solide  $\rightarrow$  liquide  $\rightarrow$  gaz où on *brise* les liaisons, sont d'autant plus élevées que les interactions intermoléculaires sont fortes ("il faut davantage chauffer").

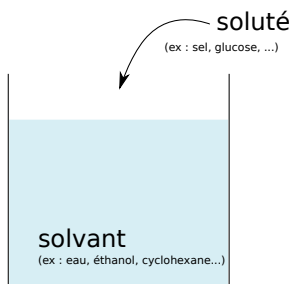
Ainsi :

- ▶ polarisabilité grande  $\Rightarrow$
- ▶  $\exists$  moment dipolaire permanent  $\Rightarrow$
- ▶  $\exists$  liaison H  $\Rightarrow$

$\rightsquigarrow_1$  Exemple : à  $T$  et  $p$  ambiants,  $F_2$  et  $Cl_2$  sont gazeux,  $Br_2$  est liquide, et  $I_2$  est solide. Expliquez.

$\rightsquigarrow_2$  Autres exemples dans l'EC1.

## II – Solvants



### 1 – Trois grandeurs caractéristiques des solvants

#### a/ Polarité

Un solvant est **polaire** si les molécules qui le constituent sont polaires.

Exemples : l'eau  $H_2O_{(l)}$  est un solvant .. ; le cyclohexane  $C_6H_{12(l)}$  est un solvant ...

## b/ Proticité

Un solvant est **protique** si ses molécules possèdent un  $H^{\delta+}$  -... susceptible de former des liaisons H.

Si non, le solvant est **aprotique**.

**Exemples :** l'eau  $H_2O_{(l)}$  est un solvant .. ; le cyclohexane  $C_6H_{12(l)}$  est un solvant ..

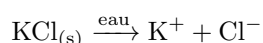
## c/ Pouvoir dispersant

Le pouvoir dispersant caractérise la capacité du solvant à séparer (dispenser) les paires d'ions du soluté, lorsque celui-ci est de type ionique.

Il est mesuré par la grandeur  $\epsilon_r$  (sans unité), appelée permittivité relative.

**Exemple :** Détaillons ce qu'il se passe lors de la dissolution de  $KCl_{(s)}$  dans un solvant. C'est un solide ionique, constitué des ions  $K^+$  et  $Cl^-$ .

- Si solvant = eau,  $\epsilon_r = 80$  est élevé, les ions sont séparés :



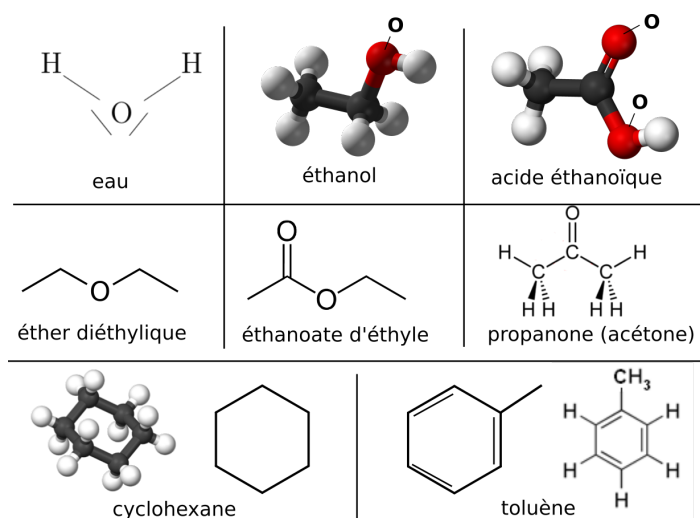
- Si solvant = acide éthanoïque,  $\epsilon_r = 6,2$  est faible, les ions ne sont pas séparés et restent sous forme de paire :



On peut dire qu'un solvant est dispersant si  $\epsilon_r > 40$ , et non dispersant si  $\epsilon_r < 20$ .

Une liste d'exemples de solvants :

| Solvant                     | Protique | moment dipolaire $\mu$ (D) | permittivité relative $\epsilon_r$ |
|-----------------------------|----------|----------------------------|------------------------------------|
| Eau $H_2O$                  |          | 1,8                        | 78,5                               |
| Éthanol $C_2H_5OH$          |          | 1,7                        | 24,3                               |
| Acide éthanoïque $CH_3COOH$ |          | 1,5                        | 6,2                                |
| Éther diéthylique           |          | 1,1                        | 5,7                                |
| Éthanoate d'éthyle          |          | 1,8                        | 6                                  |
| Propanone                   |          | 2,7                        | 20,7                               |
| Cyclohexane                 |          | 0                          | 1,0                                |
| Toluène                     |          | 0,4                        | 2,4                                |



## 2 – Première conséquence : dissolution

### “Les semblables dissolvent les semblables”

Les solides ioniques sont solubles dans les solvants polaires et dispersants.

Les solides non ioniques et apolaires sont solubles dans les solvants apolaires.

**Exemples :**

- un composé ionique comme  $KCl_{(s)}$  ou  $NaCl_{(s)}$ , est bien soluble dans l'eau ( $H_2O_{(l)}$  est polaire dispersant), mais très peu soluble dans le cyclohexane ( $C_6H_{12(l)}$ , apolaire et peu dispersant) ;
- un composé non ionique et apolaire comme  $I_{2(s)}$  est bien soluble dans le cyclohexane (apolaire), et très peu dans l'eau (polaire).

### 3 – Deuxième conséquence : miscibilité de deux solvants

**“Les semblables sont miscibles”**

Deux solvants “semblables” sont miscibles.

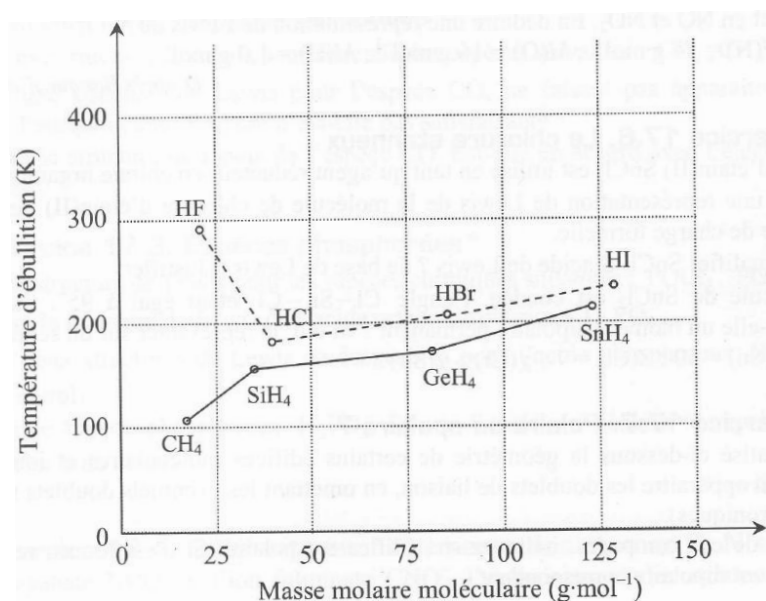
(semblables signifie tous deux polaires, ou tous deux protiques, etc.)

→<sub>3</sub> Exemples dans l'EC3.

TD

## I Températures de changement d'état

[●●○]



Les températures d'ébullition sous 1 bar des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 et 17 de la classification périodique sont données dans le tableau ci-contre.

On a déjà expliqué dans l'EC1 l'évolution de cette température pour CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, etc. On s'intéresse à d'autres aspects ici.

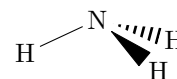
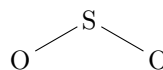
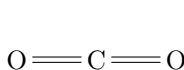
- 1 - Expliquer l'augmentation observée entre HCl à HI.
- 2 - Proposer une explication à l'anomalie observée pour HF.

## II Solvants

[●○○]

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

| Gaz         | CO <sub>2</sub>      | SO <sub>2</sub> | NH <sub>3</sub> |
|-------------|----------------------|-----------------|-----------------|
| s, en mol/L | $3,8 \times 10^{-2}$ | 1,77            | 31,1            |



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

| Liquide     | Éthanol | Anniline | Benzène |
|-------------|---------|----------|---------|
| Miscibilité | Totale  | 36 g/L   | Nulle   |

