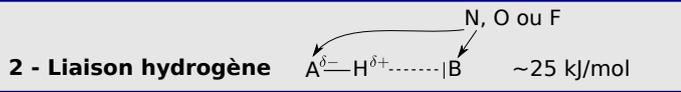


# Relations entre structure des molécules et propriétés macroscopiques

## 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  $\rightarrow T_{eb} \uparrow T_{fus} \uparrow$

## 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**

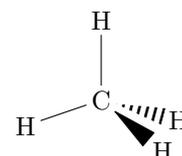
## Exercices de cours

### 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> -161°C	SiH <sub>4</sub> -112°C	GeH <sub>4</sub> -89°C	SnH <sub>4</sub> -52°C
Colonne 16	H <sub>2</sub> O 100°C	H <sub>2</sub> S -60°C	H <sub>2</sub> Se -41°C	H <sub>2</sub> Te -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.

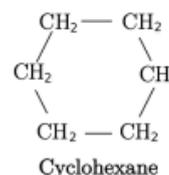
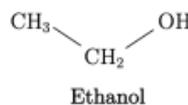
### Exercice C2 – Solvant adapté à une dissolution

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
$\text{HCl}$	polaire	3,3	1,0	17
$\text{CO}$	peu polaire	0,07	0,3	73
$\text{Ar}$	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").

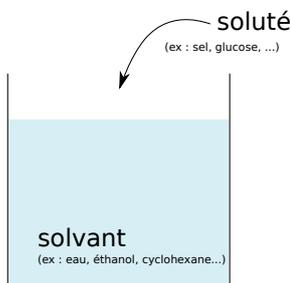
Ainsi :

- ▶ 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 ..

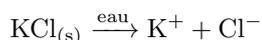
## c/ Pouvoir dispersant

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 :



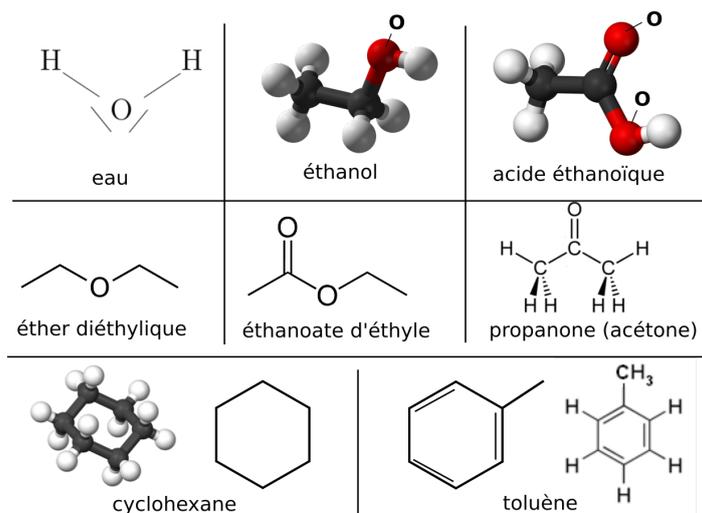
- Si solvant = acide éthanoïque,  $\epsilon_r = 6,2$  est faible, les ions ne sont pas séparés et restent sous forme de paire :



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 plutôt solubles dans les solvants polaires et dispersants.

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

Etc...

**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) ;
- cette règle n'est toutefois pas toujours exacte, cf par exemple dans l'EC2.

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

**“Les semblables sont miscibles”**

Deux solvants “semblables” sont miscibles.

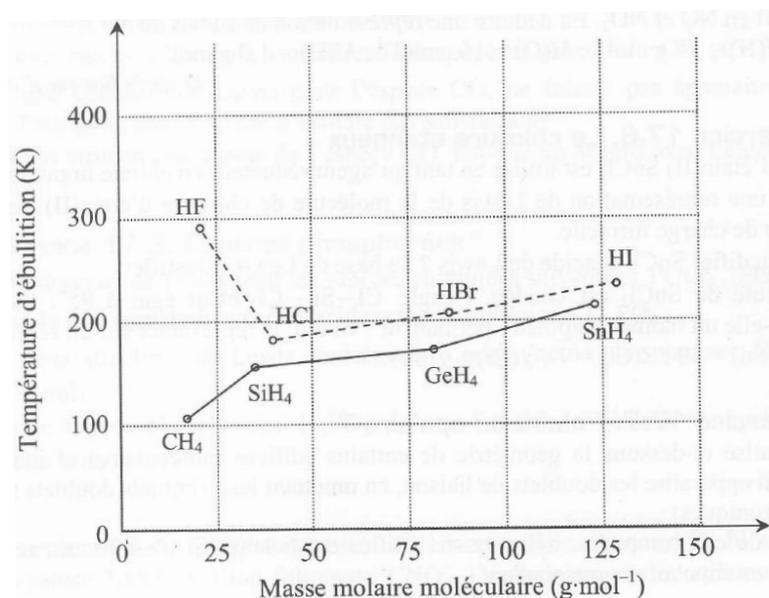
(semblables signifie tous deux polaires, ou tous deux protiques, etc.)

→<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.

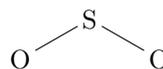
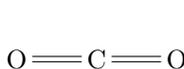
- 1 - Expliquer l'augmentation observée entre HCl à HI.
- 2 - Proposer une explication à l'anomalie observée pour HF.

## 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

