

Atomes et
molécules

Forces intermoléculaires

Chapitre 4

I - Présentation des forces intermoléculaires

Ce paragraphe correspond au document 24 du polycopié de cours.

On propose de noter ici un résumé des principales notions à retenir.

Schématiser deux molécules en interaction et indiquer la nature des forces (ou « interactions » qui unissent les atomes, ainsi qu'un ordre de grandeurs des énergies de liaison correspondantes.

I.1 Les interactions de van der Waals

Elles sont de trois types (donner le nom, la nature « classique » de l'interaction, le(s) facteur(s) moléculaire(s) dont dépend leur intensité) :

a)

b)

Définir la polarisabilité :

c)

Bilan :

a) - toutes les forces de van der Waals sont **attractives** et voient leur intensité décroître fortement avec la distance intermoléculaire d (énergie potentielle varie en dans les liquides).

- comme il y a répulsion à courte distance (non interpénétrabilité des nuages électroniques à courte distance et répulsions internucléaires), l'interaction entre deux molécules suit une **courbe de Morse** :

Que représentent la distance d_E et la profondeur de la « cuvette » d'énergie potentielle ?

b) le terme « forces de van der Waals » regroupe les trois types de forces. Mais dans quelles proportions ces forces interviennent-elles ?
Commenter le tableau des proportions comparées :

I.2 La liaison hydrogène

Reproduire le schéma du document 24 :

Bien retenir : dans quels cas seulement peut-il se former des liaisons hydrogène ?

Pourquoi la liaison hydrogène est-elle aussi intense ?

II - Conséquences sur quelques propriétés physiques

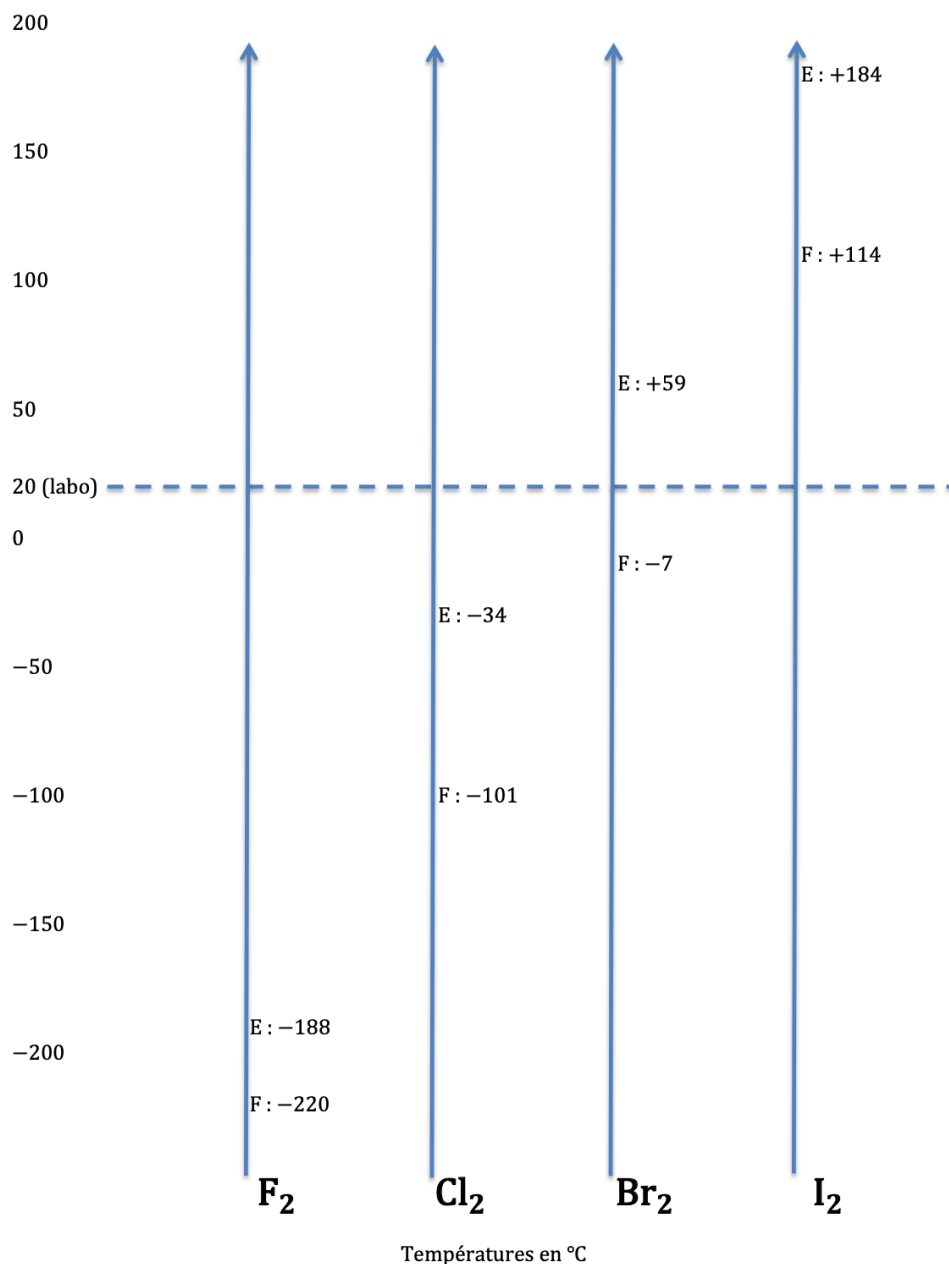
II.1 Températures de fusion ou d'ébullition de corps purs moléculaires

Dans ce paragraphe, on se demande comment on peut **relier** une **propriété macroscopique** mesurable telle la température de changement d'état (fusion ou d'ébullition) d'un corps pur moléculaire (à pression standard $p^\circ = 1$ bar par exemple) aux **propriétés microscopiques** des molécules constituant ce corps pur (polarité et polarisabilité, faculté ou non à réaliser des liaisons hydrogène).

Exercice-type : « Interpréter l'évolution de la température d'ébullition des dihalogènes X_2 lorsqu'on parcourt les éléments halogènes par Z croissant » (quand on « descend » dans la colonne des halogènes)

Les valeurs sont rassemblées dans le document 25 :

**Document 25 : Températures de changement d'état
(fusion F et ébullition E) des dihalogènes sous $p^\circ = 1$ bar**



Comment interpréter l'évolution observée ?

L'idée générale est la suivante :

« Plus les forces intermoléculaires sont intenses, plus il est difficile de séparer les molécules les unes des autres... et plus les températures de changement d'état sont élevées. »

La première étape est de donc de recenser les forces intermoléculaires qui peuvent s'établir, puis de discuter de leur intensité.

Réponse :

Autres exemples : correction de l'exercice 16, partie 1

Dans le cas e), on retiendra la possibilité d'établissement de liaisons hydrogène **intramoléculaires**.

II.2 Principales propriétés des solvants

a) Introduction

Les solvants sont très souvent incontournables en chimie :

- pour réaliser l'extraction d'espèces chimiques, exemples :

- pour y réaliser des réactions, des synthèses, en phase liquide.

Le solvant universel est l'eau, pour des raisons évidentes liées aux critères de la « chimie verte » (renouvelable, non toxique, non inflammable, abondant...) : on privilégie le choix du solvant **eau** à chaque fois que c'est possible.

Mais il existe de nombreux cas où l'eau ne peut pas être utilisée : soit les espèces chimiques dont on a besoin n'y sont pas solubles, soit l'eau interfère avec la réaction de synthèse souhaitée (cf. synthèse magnésienne), soit les conditions cinétiques ou thermodynamiques des réactions souhaitées ne sont pas adaptées...

Il faut donc faire un **choix de solvant** quand on met au point un protocole.

Pour cela, on doit prendre en compte de nombreux critères :

- la nocivité du solvant, pour la santé et pour l'environnement ;
- sa dangerosité spécifique (inflammabilité, risque d'explosion...) ;
- son coût ;

Rappel : toujours consulter sa fiche de sécurité avant d'utiliser un solvant !

- et, bien sûr, ses caractéristiques physiques.

Il existe des tables qui rassemblent les principales caractéristiques des solvants : **polarité**, caractère **protogène** ou « protique », **permittivité relative** (ou « constante diélectrique »).

Document 26 : Caractéristiques des principaux solvants

Solvants protogènes (ou protiques)		
Solvants	ϵ	μ (D)
Acide acétique	6,15	1,68
Éthanol	24,5	1,74
Méthanol	32,7	1,71
Éthane-1,2-diol (glycol)	37,7	2,28
Eau	78,4	1,80

Solvants non protogènes (ou aprotiques)		
Solvants non protogènes apolaires ou peu polaires		
	ϵ	μ (D)
Hexane	1,88	0,00
CCl ₄	2,24	0,00
Benzène	2,28	0,00
Et ₂ O (éther)	4,34	1,30
CHCl ₃ (chloroforme)	4,81	1,15
CH ₃ CO ₂ Et (acétate d'éthyle)	6,02	1,88
THF	7,58	1,75
CH ₂ Cl ₂ (dichlorométhane)	8,93	1,55
Solvants non protogènes très polaires		
	ϵ	μ (D)
Pyridine	12,4	2,37
Acétone	20,7	2,86
HMPA	29,6	5,55
DMF	37,0	3,87
DMSO	46,7	3,90

b) La polarité, caractérisée par le moment dipolaire μ

Exemples de solvant apolaires, moyennement polaires, très polaires... cas de l'eau

La valeur de μ permet de prévoir l'intensité des forces de Keesom qui peuvent s'établir avec une molécule de solvant.

Cela permet donc d'interpréter des phénomènes tels que la miscibilité de solvants entre eux ou la solubilité d'une espèce moléculaire dans un solvant donné.

Par exemple : soit un solvant polaire S. Expliquer pourquoi un solide moléculaire est plus soluble dans S s'il est polaire que s'il est apolaire.

On retiendra : « qui se ressemble s'assemble ».

Les solvant polaires dissolvent mieux les solutés polaires, et réciproquement.

c) Caractère protogène ou « protique »

Définition :

Exemples :

Exemples d'applications :

- expliquer le résultat suivant :

Solvant	Eau	Éther
Solubilité du diiode I_2	330 $mg \cdot L^{-1}$	25,2 $g \cdot L^{-1}$

Comment qualifie-t-on le diiode vis-à-vis de l'eau ?

- l'éther est très peu soluble dans l'eau, alors que l'éthanol y est miscible en toutes proportions. Interpréter.

Comment qualifie-t-on l'éther vis-à-vis de l'eau ?

- interpréter l'évolution de la solubilité dans l'eau des alcools :

Méthanol, éthanol, propan-1-ol : miscibles en toutes proportions

Butan-1-ol : $s = 1,0 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Pentan-1-ol : $s = 0,25 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

Hexan-1-ol : $s = 0,06 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

2-naphtol (cf. TP7) : $s \approx 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

d) Le pouvoir ionisant ou dissociant : permittivité relative (ou constante diélectrique)

Comparer la dissociation d'un cristal NaCl :

- dans le vide :

Les ions s'attirent par la force de Coulomb, d'intensité :
(on note $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ la permittivité du vide)

- dans un solvant :

Les ions s'attirent par la force de Coulomb, d'intensité :

On constate que, pour tout milieu, $\epsilon_S > \epsilon_0$

La permittivité *relative* d'un solvant est définie par $\epsilon = \frac{\epsilon_S}{\epsilon_0}$.

On l'appelle aussi la « constante diélectrique » du solvant.

En pratique, on la retiendra ainsi :

Dans un solvant S, un anion et un cation s'attirent avec une force de Coulomb telle que :

$$F_S = \frac{F_0}{\epsilon}$$

Autrement dit : « ϵ est le facteur d'atténuation de la force de Coulomb dans le solvant par rapport au vide. »

Commenter les valeurs de ϵ des solvants du tableau du document 26 et identifier le solvant courant le plus « dissociant » pour les ions.

Application : l'étape d'hydrolyse (étape III) dans la synthèse magnésienne (TP8).

Applications de ce paragraphe : exercice 16, parties 2 et 3