

Corrigé exercice 10

FORCES INTERMOLÉCULAIRES ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES

1) Températures de fusion ou d'ébullition

On rappelle tout d'abord :

Pour des corps purs moléculaires de structures proches, une température de fusion (ou d'ébullition) plus élevée traduit l'existence de forces **intermoléculaires** plus intenses.

a) Les dihalogènes sont des molécules apolaires. Seules les forces de **van der Waals de type London** interviennent donc pour unir les molécules les unes aux autres.

Plus on descend dans une colonne du tableau périodique, plus la taille des atomes augmente.

Les électrons de valence étant plus loin du noyau, ils sont plus sensibles à l'action d'un champ électrique extérieur : il y a augmentation de la **polarisabilité** des atomes ($F < Cl < Br < I$) donc des molécules X_2 .

Les forces de London augmentent donc en intensité de F_2 à I_2 .

Pour F_2 et Cl_2 , elles sont trop faibles pour maintenir un état condensé à $0^\circ C$: ces corps simples sont gazeux.

Pour Br_2 , le corps simple est liquide (mais très volatil, émission d'abondantes vapeurs rouges suffocantes quand on ouvre la bouteille !). Les forces de London sont suffisantes pour maintenir un état condensé, mais insuffisantes pour obtenir un solide cristallisé.

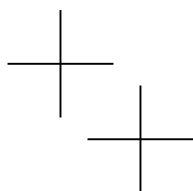
Pour I_2 , les forces de London atteignent $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ce qui est très élevé pour ce type de force ; les molécules sont alors très liées les unes aux autres et on obtient un solide cristallin. Ce solide est assez volatil néanmoins ; il émet d'abondantes vapeurs violettes lorsqu'on le chauffe légèrement (sur un radiateur, une plaque chauffante...).

b) Les alcanes linéaires sont très peu polaires (car l'électronégativité de l'hydrogène est très proche de celle du carbone) ou même rigoureusement apolaires pour certains par raison de symétrie (méthane, éthane, cyclohexane...). Ils ne donnent donc entre eux pratiquement que des forces de **van der Waals de type London**.

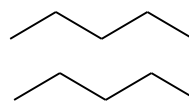
L'augmentation de la température d'ébullition avec la longueur de chaîne est un phénomène très général. Il s'explique simplement par l'augmentation du nombre d'atomes impliqués dans les forces de London, par l'augmentation globale de la taille du nuage électronique.

c) Les molécules ramifiées s'associent difficilement, car elles ne peuvent se rapprocher que par quelques atomes, les autres restant éloignés.

Les molécules linéaires peuvent s'assembler beaucoup plus efficacement et optimiser ainsi les forces de **van der Waals de type London**.



2 atomes de carbone
sont proches



5 atomes de carbone
sont proches

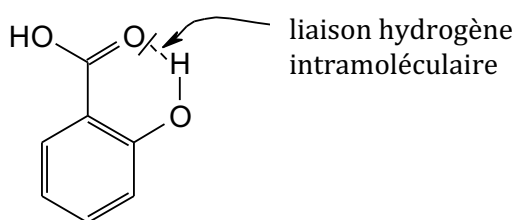
On rappelle que l'intensité des forces de Van der Waals décroît très rapidement avec la distance entre les atomes (en $\frac{1}{d^6}$).

d) Le (E)-1,2-dichloroéthène est **apolaire** alors que l'isomère Z est **polaire** :



Les molécules de l'isomère Z s'attirent donc par des interactions électrostatiques dipôle permanent/dipôle permanent, c'est-à-dire qu'**en plus** des forces de **London**, l'isomère Z donnera lieu à des forces de **Keesom** (et de **Debye**) ; sa température d'ébullition est donc plus élevée que l'isomère E, qui ne donne que les forces de **London**.

e) Dans l'acide 2-hydroxybenzoïque, les deux fonctions s'associent par **liaison hydrogène intramoléculaire** (bonne distance entre les atomes, formant une sorte de cycle à six atomes) :



Dans l'acide 3-hydroxybenzoïque, les deux groupes OH sont trop éloignés pour former de telles liaisons intramoléculaires ; ils restent donc totalement disponibles pour réaliser des **liaisons hydrogène intermoléculaires** ; il y a donc davantage d'interactions **entre molécules**, d'où une température d'ébullition plus élevée.

f-i) Il faut déterminer quel type d'interactions interviennent entre les molécules proposées. Pour cela, on détermine tout d'abord **si les molécules sont ou non polaires**.

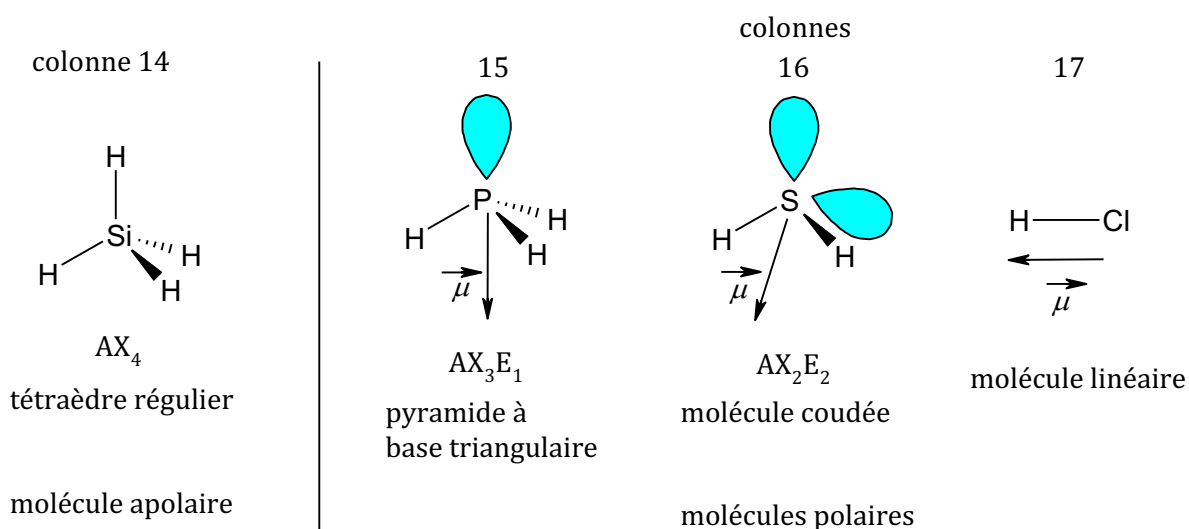
Le moment dipolaire d'une molécule étant la somme vectorielle des moments dipolaires de ses liaisons ($\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i$), il faut commencer par déterminer la géométrie des molécules par la méthode VSEPR :

Colonne 14 : géométrie de type AX_4E_0 , tétraèdre régulier, donc $\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i = \vec{0}$: molécules **apolaires**.

Colonne 15 : géométrie de type AX_3E_1 , pyramide à base triangulaire, les moments dipolaires de liaison ne s'annulent pas : molécules **polaires**.

Colonne 16 : géométrie de type AX_2E_2 , molécules coudées avec un angle XAX légèrement inférieur à 109° ; les molécules sont donc **polaires**, $\vec{\mu}$ étant bissecteur de l'angle XAX.

Colonne 17 : molécules possédant une liaison unique, polarisée car un atome d'halogène est plus électronégatif qu'un atome d'hydrogène.



Conclusion : les molécules de la colonne 14 sont les seules à être **apolaires** ; elles **n'exercent** donc entre elles **que des forces de van der Waals de type London** (moment dipolaire instantané / moment dipolaire induit).

Les molécules des autres colonnes étant **polaires, elles s'attirent davantage**, car elles réalisent des interactions de type Debye et surtout Keesom, entre moments dipolaires permanents. Ceci explique leur température de fusion plus élevée.

f-ii) En descendant dans une colonne du tableau périodique, les atomes sont de plus grande taille ; les électrons de valence sont donc plus loin de leur noyau, plus sensibles à l'action d'un champ extérieur ; **les molécules sont donc de plus en plus polarisables.**

Or on sait que les forces de van der Waals, de type Debye et surtout **London**, ont une intensité d'autant plus forte que les nuages électroniques sont polarisables.

Ceci explique l'augmentation de la température de fusion observée de haut en bas dans chaque colonne.

f-iii) Les molécules HF, H₂O et NH₃ sont les seules à posséder des atomes d'hydrogène suffisamment polarisés + δ pour donner lieu à des **liaisons hydrogène**. Or on sait que les liaisons hydrogène sont des interactions particulièrement fortes. Ceci explique la température de fusion remarquablement élevée du fluorure d'hydrogène, de l'eau et de l'ammoniac.

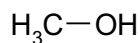
2) Miscibilité de solvants organiques avec l'eau

Dans le solvant eau, les molécules H₂O, polaires ($\mu = 1,86$ D), sont très fortement associées les unes aux autres :

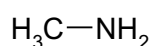
- par des forces de van der Waals (de type Keesom, Debye et London) ;
- et surtout par des **liaisons hydrogène**, chaque molécule étant associée à un grand nombre de ses voisines.

Ainsi, l'incorporation de molécules étrangères oblige des molécules d'eau à se séparer : c'est donc un processus a priori énergétiquement défavorable, à moins que la molécule étrangère reconstitue avec l'eau des interactions très fortes... Il faut donc déterminer quels types de forces peuvent donner avec l'eau chacun des solvants proposés.

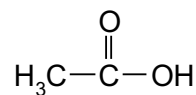
- Solvants miscibles avec l'eau en toutes proportions :



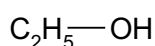
méthanol



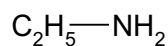
méthanamine



acide acétique



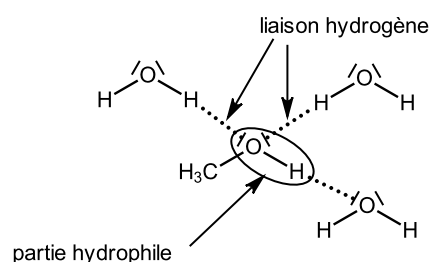
éthanol



éthanamine

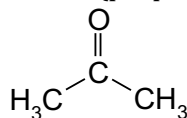
Toutes ces molécules sont **polaires** (géométrie coudée autour de l'oxygène pour les alcools, pyramide à base triangulaire autour de l'azote pour les amines, triangulaire autour de carbone et coudée autour de l'oxygène pour l'acide acétique). Elles forment donc avec l'eau les trois types de forces de van der Waals. Mais surtout, ces molécules possèdent une **partie hydrophile** (des liaisons O – H ou N – H, qui constituent des sites à la fois donneurs et accepteurs de **liaisons hydrogène**) et une partie hydrophobe courte.

Lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau, elles établissent un nombre important de liaisons hydrogène, c'est pourquoi elles ont autant d'affinité pour l'eau :



NB : le méthanol, l'éthanol, la méthanimine, l'éthanimine et l'acide acétique font, tout comme l'eau, partie des **solvants protiques**.

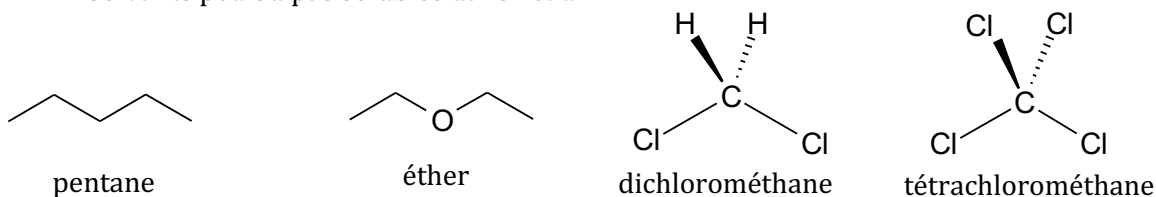
Cas de l'acétone (propanone) :



L'acétone n'a pas de partie hydrophile (pas de groupe O – H), c'est un solvant **aprotique** ; elle peut donc faire assez peu de liaisons hydrogène avec l'eau (seulement les H de l'eau s'associant à O de l'acétone, qui est *protophile*). Il peut donc paraître surprenant qu'elle soit miscible avec l'eau. Cependant, l'acétone possède un moment dipolaire particulièrement élevé ($\mu = 2,9 \text{ D}$) : il s'établit donc entre l'acétone et l'eau des forces de **van der Waals de Keesom** (dipôle permanent / dipôle permanent) **particulièrement intenses**.

Cette miscibilité est aussi rendue possible car les parties hydrophobes (chaînes carbonées) sont très courtes. La solubilité dans l'eau des autres cétones diminue rapidement avec la longueur de chaîne.

- Solvants peu ou pas solubles dans l'eau :



Ces molécules constituent des solvants **aprotiques**. Elles sont **hydrophobes** : certaines sont acceptrices de liaison hydrogène (éther, dichlorométhane) mais aucun n'est donneuse. Elles font donc peu ou pas de liaison hydrogène avec l'eau, et ont un moment dipolaire trop faible (éther 1,3 D, dichlorométhane 1,1 D, pentane 0,1 D) ou nul (tétrachlorométhane) pour interagir fortement avec l'eau par force de van der Waals.

3) Solubilité de gaz dans l'eau

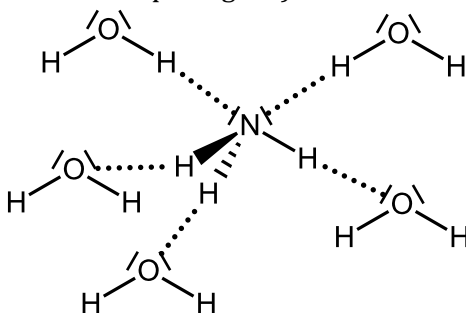
On détermine tout d'abord si les molécules sont polaires ou non (voir les exercices précédents pour les démonstrations).

On trouve que CO_2 est linéaire et apolaire, SO_2 est coudée et polaire, NH_3 est pyramidale et polaire.

Par conséquent, CO_2 ne peut effectuer avec l'eau que des interactions de van der Waals de type London ou Debye. C'est une molécule hydrophobe.

SO_2 est polaire, donc réalise les trois types de forces de van der Waals avec l'eau (London, Debye et Keesom). Elle est donc plus soluble que CO_2 .

NH_3 est polaire, donc réalise avec l'eau les trois types de forces de van der Waals, mais elle possède également **des atomes d'hydrogène capables de réaliser des liaisons hydrogène avec l'eau**. Ces liaisons sont très nombreuses, aussi bien entre l'atome d'azote de l'ammoniac et les atomes d'hydrogène de l'eau (l'ammoniac est protophile), qu'entre l'atome d'oxygène de l'eau et les atomes d'hydrogène de l'ammoniac (l'ammoniac est protogène).



NH_3 s'incorpore donc parfaitement dans l'eau, d'où sa solubilité exceptionnelle.