

Atomes et
molécules

Forces intermoléculaires

Chapitre 3

I - Présentation des forces intermoléculaires

Ce paragraphe correspond au document 13 du polycopié de cours.

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

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

I.1 Les interactions de van der Waals

Elles sont de trois types (donner le nom, la description qualitative « classique » de l'interaction, le(s) facteur(s) moléculaire(s) dont dépend leur intensité, à une distance d donnée) :

a)

b)

c)

Polarisabilité

Définir la **polarisabilité** d'une molécule :

Quel critère simple permet de comparer la polarisabilité de deux molécules ?..

Pour appliquer ce critère, il est utile de connaître l'évolution du rayon atomique dans la classification périodique. On peut retenir que plus un atome est électronégatif... plus son rayon est petit.

Faire un schéma du tableau périodique pour retenir cela...

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 13, partie B :

Bien retenir :

- dans quels cas **seulement** peut-il se former des liaisons hydrogène ?

- quelle est l'intensité de la liaison hydrogène ? pourquoi est-elle aussi importante ?

II - Les solvants moléculaires

II.1 Caractéristiques principales des solvants

a) Introduction

Les solvants sont très souvent incontournables en chimie :

- pour réaliser l'extraction d'espèces chimiques pour les séparer de leur milieu originel (isoler un principe actif d'une plante, récupérer un produit en fin de réaction, dissoudre certains ions d'un minerai...)
- pour y réaliser des réactions, des synthèses, en phase liquide.

Intérêts d'une réaction menée dans un solvant par rapport à une réaction « en masse » (sans solvant) :

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...)

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

- son coût ;

- et, bien sûr, ses caractéristiques physiques, en lien avec les solutés qu'on doit dissoudre et la réaction qu'on souhaite réaliser.

Il existe des **tables** qui rassemblent les principales caractéristiques des solvants : **polarité**, caractère **protogène** ou « protique », **permittivité relative** (ou « constante diélectrique ») : voir **document 14**.

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 (éter)	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) Solvant protique (ou protogène) ou aprotique (ou non protogène)

Définition :

Exemples :

c) La polarité, caractérisée par le moment dipolaire μ

Exemples de solvant apolaires (CCl₄), moyennement polaires (l'eau), très polaires (l'acétone) :

La valeur de μ permet de prévoir l'intensité des forces de Van der Waals de type Keesom (**interactions « dipôle »/ « dipôle»**) et des **interactions « ion » / « dipôle »** qui peuvent s'établir avec une molécule de solvant.

Exemples de l'eau avec elle-même ou avec l'acétone ; de l'eau solvatant des ions Na^+ et Cl^-

Ces interactions sont essentielles pour interpréter la plus ou moins bonne solubilité d'une espèce dans un solvant, ou la miscibilité de solvants entre eux (voir paragraphes II.2 et II.3).

d) Permittivité relative ϵ

Ce paramètre (appelé aussi « constante diélectrique ») indique la capacité du solvant à séparer plus ou moins facilement les anions des cations. *Il joue un rôle majeur dans la dissolution des solides ioniques (voir paragraphe II.4).*

II.2 Mise en solution d'un corps moléculaire (partie traitée en TP)

a) Rappels et exemples

Expérience : on essaie de dissoudre un cristal d'iode :

- dans quelques mL d'eau ;
- dans quelques mL de cyclohexane

Rappeler l'équation d'une dissolution (sur l'exemple du diiode) :

Rappeler la définition de la solubilité

Interpréter le résultat suivant (expérience réalisée en tube à essais) :

Solvant	Eau	Cyclohexane
Solubilité du diiode I ₂	330 mg·L ⁻¹	28 g·L ⁻¹

b) Application : l'extraction L/L d'un corps moléculaire (fiche de TP)

On apprendra la Fiche figurant dans le TP n°3 :

L'extraction liquide-liquide

On rappelle uniquement ici la définition fondamentale de la notion de constante de partage :



Lien avec les solubilités :

Montrer que $P = \frac{S_{A,aq}}{S_{A,org}}$

Application : mesure de la constante de partage et du rendement d'extraction de l'acide benzoïque initialement dissous dans l'eau par l'huile de tournesol, **TP n°3**.

II.3 Miscibilité totale, partielle ou nulle

Définition :

Deux solvants sont dits miscibles s'ils donnent lieu à une phase unique (*autrement dit un liquide homogène*) lorsqu'on les mélange.

Expérience en tubes à essais :

eau + éthanol

eau + cyclohexane

eau + acétate d'éthyle

Miscibilité totale = miscibilité en toutes proportions

(quels que soient les volumes de S1 et S2 apportés, on a toujours une seule phase !)

Exemple : eau + éthanol, eau + acétone

Miscibilité « nulle » = on ne peut dissoudre que des traces d'un solvant dans l'autre

(les quantités qui se mélangent sont imperceptibles dans les situations courantes)

Exemple : eau + cyclohexane, eau + huile...

Remarque : montrer qu'une miscibilité rigoureusement nulle est impossible...

Miscibilité partielle = on peut mélanger une quantité limitée d'un solvant dans un autre

Exemple : Dans 100 mL d'eau, on peut mélanger jusqu'à 9 mL de butan-1-ol... au-delà, on obtient deux phases.

Comment interpréter que certains solvants soient miscibles et pas d'autres ? Ceci est lié à la **nature des interactions** qu'ils font entre eux

- 1) Influence de la polarité
- 2) Influence des liaisons hydrogène, uniquement dans le cas des solvants protiques

1) Idée générale : les solvants polaires sont souvent miscibles entre eux, les apolaires également... mais moins les polaires avec les apolaires.

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

Interprétation schématique : schématiser pourquoi un solvant polaire S1 se mélange a priori facilement avec un solvant polaire S2 mais pas avec un solvant apolaire S3

2) Lorsque l'un des solvants est l'eau, ou un solvant protique comme l'éthanol, l'acide éthanoïque... le principe est le même que précédemment, mais la

possibilité d'établissement de **liaisons hydrogène est encore plus important que la polarité** :

- interpréter pourquoi l'eau et l'éthanol sont miscibles en toutes proportions...
mais pas l'eau et l'acétate d'éthyle...

Comment qualifie-t-on l'acétate d'éthyle vis-à-vis de l'eau ?

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

Méthanol, éthanol, propan-1-ol : miscibles à l'eau en toutes proportions

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

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

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

Définir les termes : partie hydrophile, partie hydrophobe (ou lipophile)

Comment qualifie-t-on un alcool à chaîne longue ?..

II.4 Mise en solution d'un solide ionique

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 14 et identifier le solvant courant le plus « dissociant » pour les ions.

III - Température de changement d'état des corps purs

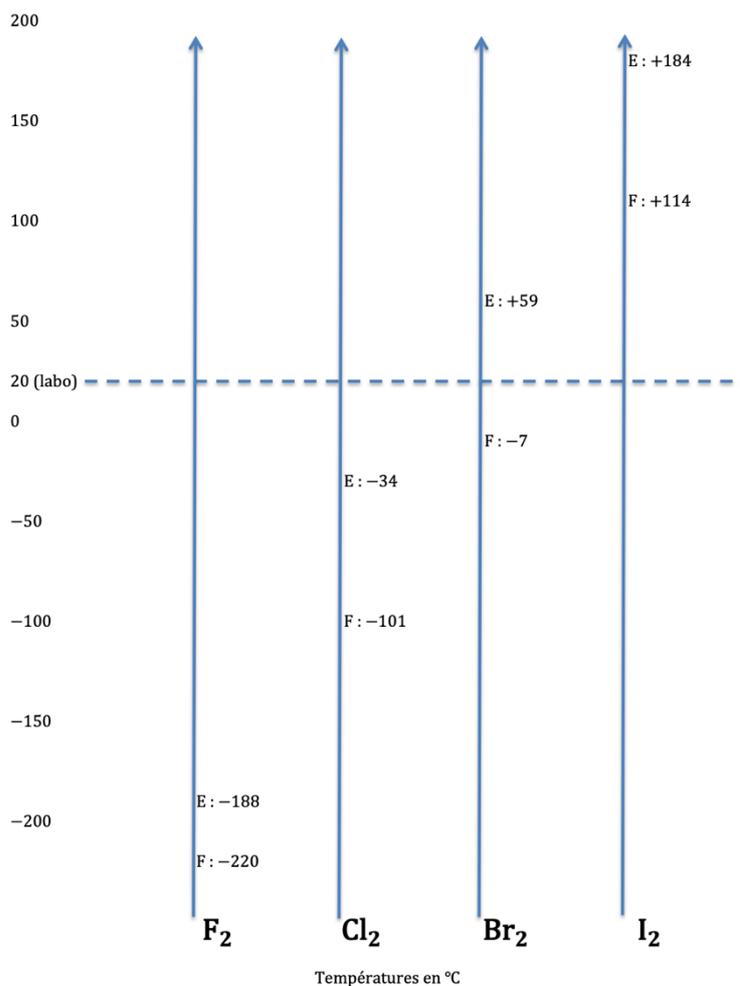
Dans ce paragraphe, on se demande comment on peut **relier** une **propriété macroscopique** mesurable telle la température de changement d'état (fusion ou ébullition) d'un corps pur moléculaire (à pression standard $p^\circ = 1 \text{ bar}$ par exemple) aux **propriétés microscopiques** des molécules 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 15 :

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 10, partie 1

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

IV - Molécules amphiphiles

IV.1 Définition, exemples

Les **molécules/ions amphiphiles** sont des molécules possédant :

- une partie : exerce avec l'eau des interactions très favorables

- une partie OU :

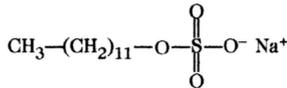
On peut les schématiser ainsi :

Exemples, document 16. Identifier les parties hydrophiles et hydrophobes (lipophiles) de ces molécules :

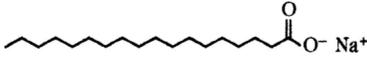
Notes :

- *Les molécules amphiphiles anioniques sont utilisés dans le domaine de la détergence : lessives, savons, cosmétiques ;*
- *Les zwitterioniques constituent les membranes cellulaires ;*
- *Les cationiques sont moins utilisées car plus nocives, mais peuvent servir pour leurs propriétés bactéricides ;*
- *Les non ioniques, plus chères, sont utilisés pour leur efficacité dans la stabilisation de certaines mousses, et pour leur caractère biodégradable.*

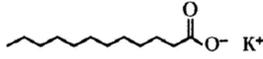
Anioniques



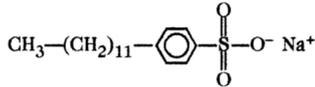
Sodium dodécyl sulfate (SDS)



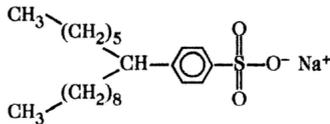
Stéarate de sodium



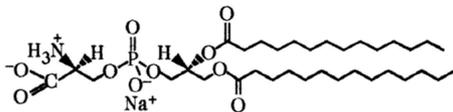
Laurate de potassium



Dodécylbenzène sulfonate de sodium

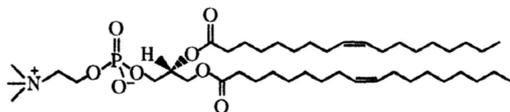


Hexadécylbenzène sulfonate de sodium



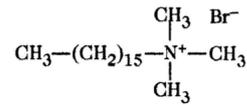
Dimyristoyl phosphatidylsérine (DMPS)

Zwitterioniques

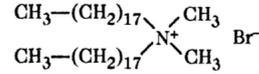


Dioleoyl phosphatidylcholine (DOPC)

Cationiques

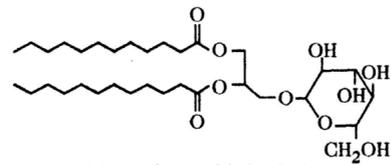
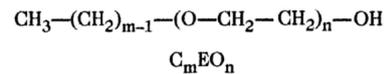


Bromure de cétyltriméthyl ammonium (CTAB)

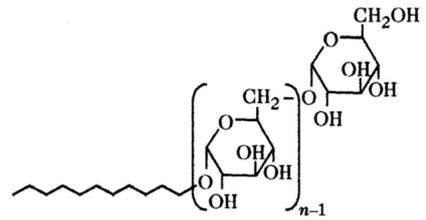


Bromure de dioctadécyl diméthylammonium (DODA)

Non ioniques



Monogalactosyldiglycérine



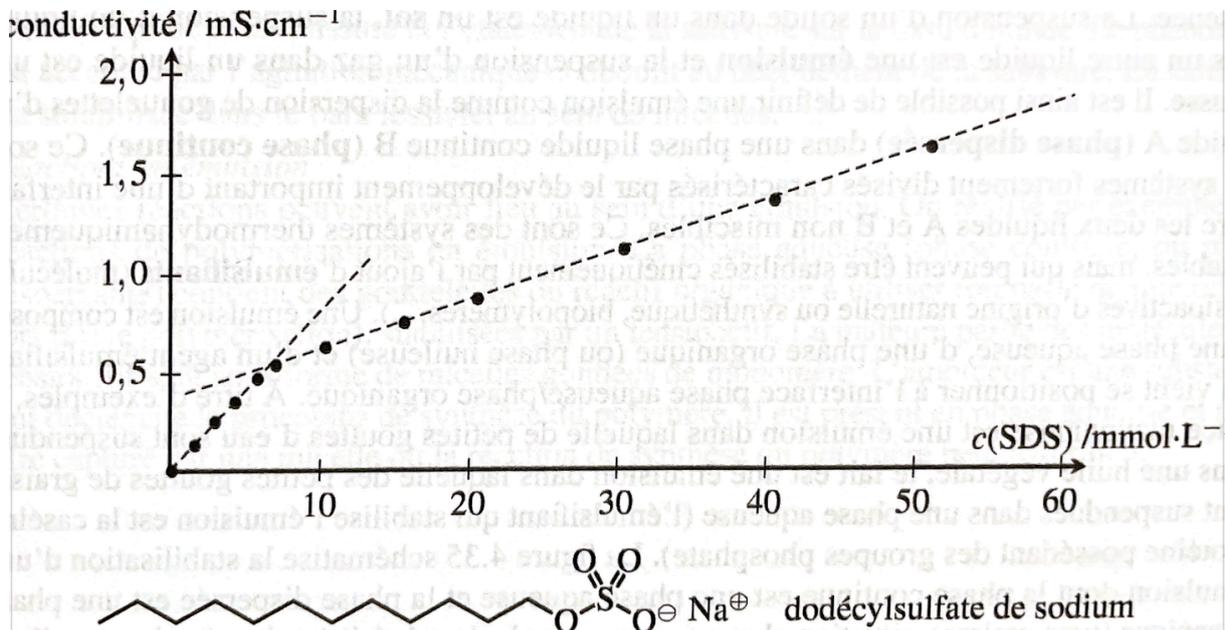
Laurylpolyglucoside
 $n = 1 \text{ à } 6$

IV.2 Mise en solution d'espèces amphiphiles, micelles

Expérience : on réalise (comme au TP1 avec NaHCO_3) des solutions aqueuses de SDS, et on mesure la conductivité de la solution obtenue.

En supposant que la dissolution se produit comme un solide ionique ordinaire, et que les concentrations sont assez faibles pour que la loi de Kohlrausch soit applicable, quelle courbe $\sigma = f(c)$ s'attend-on à obtenir ?

En réalité, la courbe expérimentalement obtenue est la suivante :



On observe une rupture de pente, le graphe révèle deux portions, que l'on interprète ainsi :

- première portion :

- deuxième portion (voir document 17 pour le schéma des micelles) :

La concentration à laquelle la rupture de pente se produit s'appelle la **concentration micellaire critique** (CMC).

Que représente-t-elle ?

Quelle est la valeur de la CMC du SDS ?

La valeur de la CMC dépend de chaque molécule amphiphile et est difficile à prévoir. On retiendra tout de même deux facteurs influant sur la CMC :

- la nature de la partie hydrophile :

Toutes choses égales par ailleurs, plus la partie hydrophile a d'affinité pour l'eau, plus la CMC est ...

- la nature de la partie hydrophobe :

Toutes choses égales par ailleurs, plus l'effet hydrophobe est marqué (par exemple, chaîne carbonée plus longue), plus la CMC est ...

IV.3 Principe de la détergence

On retiendra qualitativement l'intérêt des molécules amphiphiles dans la mise en solution d'une goutte d'huile (tache grasse sur un textile, sur les mains...) dans une eau de lavage.

Faire un schéma du processus du décollement et de la stabilisation de la gouttelette d'huile dans l'eau :

IV.4 Stabilisation des émulsions

* Émulsion non stabilisée :

Une émulsion est une dispersion de gouttelettes microscopiques (ordre de grandeur du micromètre de diamètre, voire beaucoup moins) d'une phase non miscible dans une autre (par exemple des gouttelettes d'huile dans l'eau).

Une émulsion n'est pas stable. Elle se produit lorsqu'on agite vigoureusement, ce qui produit une très grande surface de contact entre les deux phases. Faire schéma de ce qui se produit quand on agite une ampoule à décanter contenant un peu d'huile et de l'eau (TP3) :

L'émulsion ainsi obtenu est très instable, car il y a dans cet état une très grande surface de contact totale entre les phases.

Les molécules situées en surface d'une phase sont en effet dans une situation moins favorable énergétiquement que les molécules internes, car elles font moins d'interactions avec leurs congénères :

Remarque : L'énergie nécessaire pour créer 1 m^2 de surface est appelée la « tension de surface » du solvant.

Si on laisse reposer l'émulsion, les gouttelettes d'huile tendent à fusionner pour diminuer la surface de contact avec l'eau... Quand elles sont assez grosses, elles montent par gravité, c'est la décantation, et on revient progressivement à la situation initiale de l'ampoule.

* Émulsion stabilisée :

Les molécules amphiphiles ont la propriété (comme on l'a vu pour la détergence), de se positionner à la surface des gouttelettes d'huile.
Schématiser :

Ceci a pour effet de stabiliser la surface, la rendre moins défavorable énergétiquement. On dit que les molécules amphiphiles sont des **tensioactifs**, car elles modifient la tension de surface.

Outre cet effet thermodynamique, il y a également un effet cinétique (ralentissement de la coagulation des gouttelettes), ce qui fait que les émulsions « tiennent » plus longtemps.

En résumé, une émulsion, c'est :

1) une phase continue 2) une phase dispersée 3) un tensioactif (= une espèce amphiphile)

Application : du lait frais à la crème... et au beurre

IV.5 Membranes cellulaires

Voici le schéma d'une membrane cellulaire (source Wikipedia).

Identifier les molécules amphiphiles qui sont les constituants principaux de la membrane et expliquer le principe de la « bicouche » (voir aussi document 16).

