

LC 17 - Relations

Structure des entités /
pptés physiques macro.

* Niveau : NPSI / PTSI

* Programme :

4.2. Relations entre la structure des entités chimiques et les propriétés physiques macroscopiques

Décrivant la matière au niveau macroscopique par des espèces chimiques aux propriétés physiques et chimiques caractéristiques, le chimiste la modélise au niveau microscopique par des entités chimiques dont les structures électroniques et géométriques permettent d'interpréter et de prévoir ces propriétés.

La partie 4.2.1 « Structure des entités chimiques » aborde l'étude de la constitution de la matière au niveau microscopique en s'appuyant sur le tableau périodique des éléments, outil essentiel du chimiste, dans l'objectif de développer progressivement les compétences relatives à l'utilisation des informations qu'il contient pour prévoir, dans cette partie, le nombre de liaisons d'un atome et la nature (polaire, ionique) des liaisons chimiques.

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.2.1 Structure des entités chimiques	
Modèle de la liaison covalente Liaison covalente localisée. Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion monoatomique ou d'un ion polyatomique pour les éléments des blocs s et p.	Citer les ordres de grandeur de longueurs et d'énergies de liaisons covalentes. Déterminer, pour les éléments des blocs s et p, le nombre d'électrons de valence d'un atome à partir de la position de l'élément dans le tableau périodique. Établir un schéma de Lewis pertinent pour une molécule ou un ion. Identifier les écarts à la règle de l'octet.
Géométrie et polarité des entités chimiques Électronégativité : liaison polarisée, moment dipolaire, molécule polaire.	Associer qualitativement la géométrie d'une entité à une minimisation de son énergie. Comparer les électronégativités de deux atomes à partir de données ou de leurs positions dans le tableau périodique.

Prévoir la polarisation d'une liaison à partir des électronégativités comparées des deux atomes mis en jeu. Relier l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent à la structure géométrique donnée d'une molécule. Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule de géométrie donnée.

La partie 4.2.2. « Relations structure des entités - propriétés physiques macroscopiques » a pour objectif de permettre l'identification des interactions entre entités moléculaires ou ioniques afin d'interpréter, de prévoir ou de comparer certaines propriétés physiques : température de changement d'état, miscibilité, solubilité.
De nombreuses illustrations et applications dans la vie courante, au niveau du laboratoire ou dans le domaine du vivant peuvent être proposées.

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.2.2. Relations structure des entités - propriétés physiques macroscopiques	
Interaction entre entités Interactions de van der Waals. Liaison hydrogène ou interaction par pont hydrogène.	Citer les ordres de grandeur énergétiques des interactions de van der Waals et de liaisons hydrogène. Interpréter l'évolution de températures de changement d'état de corps purs moléculaires à l'aide de l'existence d'interactions de van der Waals ou par pont hydrogène.
Solubilité : miscibilité. Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.	Associer une propriété d'un solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques. Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.

* Références :

Nani P
(3) est
mieux

→ [1] FOSSET "Chimie PCST tout au coup"
→ [2] FOSSET "Chimie physique expérimentale" p. 115
→ [3] DAUNARIE "Florilège de chimie pratique" p. 125

• Plan :

I) Interactions entre entités :

- 1) Interactions impliquant des ions.
- 2) Interactions de Van der Waals.
- 3) Liaisons hydrogène.
- 4) Application : comparaison de températures d'ébullition.

II) Choix d'un solvant :

- 1) Notion de solvant.
- 2) Approche expérimentale.
- 3) Interprétation.
- 4) Généralisation.

• Idée : Première partie assez classique, on détaille les différentes interactions intermoléculaires etc... Puis on étudie expérimentalement la solvation du diiode dans l'eau / le cyclohexane (comme ça on fait l'expérience au milieu de la leçon TITC) et on explique l'expérience grâce à ce que l'on a vu en P1 (on insiste sur l'idée de modèle qui permet de faire des prédictions / expliquer certains phénomènes).

* Prérequis :

- Liaison covalente, électronégativité.
- Schéma de Lewis
- Géométrie et polarité des entités chimiques.

⚠ Le chapitre sur les produits solubilité etc... apparaît logiquement plus tard dans l'année.

⚠ Les notions d'extraction liquide-liquide ou de recristallisation ne sont pas au programme de NPSE (de manière générale, la chimie orga n'existe pas pour un NPSE).

* Intro : → expérience qualitative : on met du sel dans de l'eau et dans du cyclohexane (la même quantité) et on voit que dans le cyclohexane ça ne se dissout pas.
(ou I_2 dans H_2O / C_6H_{12}).

→ Dans cette leçon on va chercher à modéliser les interactions entre molécules et voir comment on peut s'en servir pour prédire des comportements macro.

I) Interactions entre entités

1) Interactions impliquant des ions.

⇒ Interactions ions-ions dans un milieu homogène.

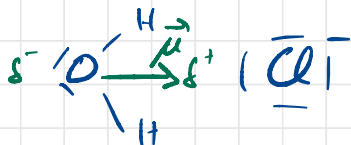
↑ ex le solvant.

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r}$$

ϵ_r = permittivité relative (sans dimension).

huile / cyclohexane	$\epsilon_r \sim 2$	
éthanol	$\epsilon_r \sim 25$	(= 24,8)
eau	$\epsilon_r \sim 80$	(= 78,5)

⇒ Interaction dipôle-ions qualitativement :



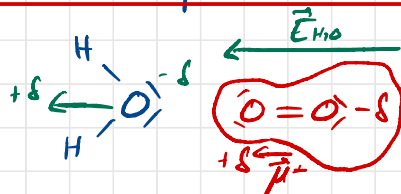
2) Interactions de Van der Waals.

• Interaction dipôle permanent - dipôle permanent: Keesom

Ex : $H_2O_{(l)}$, A retenir :

$$U_k(r) = - \frac{C_k}{r^6}$$

• Interaction dipôle induit - dipôle permanent: Debye



↳ la molécule est dite polarisable.

$\vec{\mu}^*$ = moment dipolaire induit, il fluctue au cours du temps selon les interactions avec les molécules proches.

$$\Rightarrow U_0(r) = - \frac{C_0}{r^6}$$

• Interaction dipôle induit - dipôle induit : London.

$$\Rightarrow U_L(r) = - \frac{C_L}{r^6}$$

L'énergie d'attraction totale est la somme de ces 3 là :

$$\Rightarrow U_{\text{vaw}}(r) = - \frac{C}{r^6} \quad \left(= - \frac{C_0 + C_K + C_L}{r^6} \right)$$

Ordre : énergie typique des interactions de V.d.W :

$$U_{\text{vaw}} \sim \text{qqe kJ/mol}$$

A comparer à l'ordre des liaisons covalentes :

$$U_{\text{cov}} \sim 100 \text{ à } 1000 \text{ kJ/mol}$$

Importance relative :

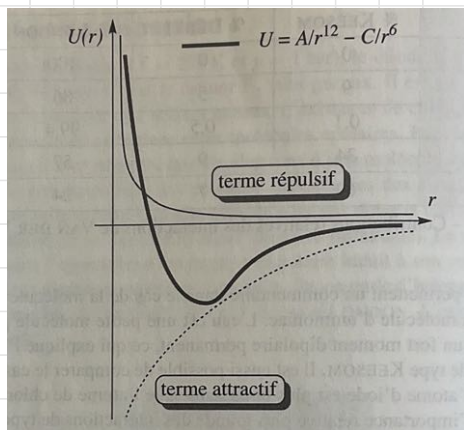
	Keesom	Debye	London
Ne	0	0	0
HCl	9	5	86
HI	0.1	0.5	99.4
NH ₃	34	9	57
H ₂ O	69	7	24

En général c'est l'onde qui domine : exception notable : l'eau.

Interactions répulsives :

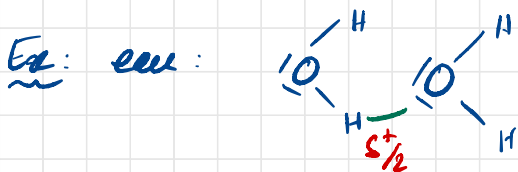
$$U_{rep}(r) \approx \frac{A}{r^{12}}$$

Allure du potentiel global.



3) Liaison hydrogène :

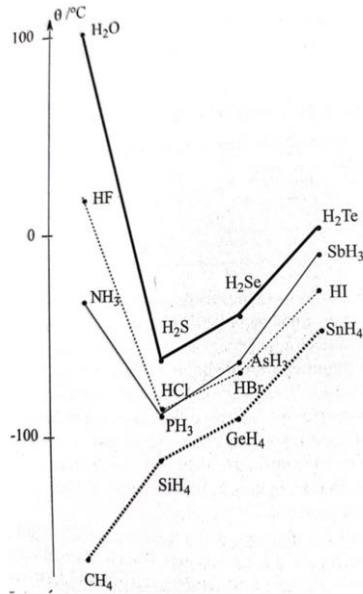
Liaison hydrogène : interaction attractive entre les espèces A-H et B, où A et B sont fortement EN et où B possède un doublet non liant.



Ordre : 10 à $40 \text{ kJ.mol}^{-1} > U_{\text{coval}}$.

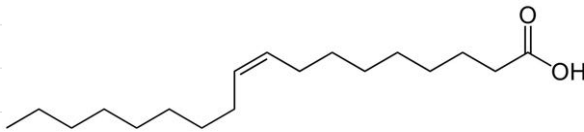
4) Application: températures d'ébullition.

→ Partie dont on adapte la longueur en fonction du temps.



Issue de [1].

⇒ On explique les écarts observés pour NH_3 , H_2O et HF par la présence de liaisons H.



Acide oléique.

$T_{eb} > 200^\circ\text{C}$ ⇒ s'explique par les interactions de VdW avec les longues chaînes carbonées.

II) Caractéristiques d'un solvant.

1) Notion de solvant.

Slide avec def de "solution", "solvant" et "soluté".

Le cas de la **solution** retient l'attention. Une solution est un système physico-chimique dans lequel un constituant (le **solvant**) est en très net excès. Les constituants présents en faible quantité sont les **solutés**. La composition d'une solution en soluté peut être indiquée en précisant la **concentration** (molaire) volumique c en soluté, exprimée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$:

On souhaite qu'un solvant soit capable de :

- Rompre les liaisons intermoléculaires (soluté - soluté)
 - Former des liaisons soluté - solvant
-) = **Solvatation**.

⇒ video :

<https://youtu.be/63qN86fMpcw>

vers 1min 33.

2) Approche expérimentale.

⇒ Manip : coeff de partage des diiode cf ref [2] et [3]

3) Interprétation.

Soluté : I_2 = molécule apolaire, non susceptible de former des liaisons H.

Solvant 1 : H_2O → forme des liaisons H, polaire.

C_6H_{12} → ne forme pas de liaisons H, apolaire.

⇒ C_6H_{12} est plus susceptible d'interagir avec I_2 qu'avec H_2O .

⇒ I_2 est 66 fois plus soluble dans le cyclo que dans l'eau.

4) Généralisation.

Sur slide : définitions du caractère dissolvant, polaire, protique d'un solvant.

Tableau avec quelques solvants et leurs caractéristiques.

On insiste : le but d'un solvant est de maximiser les interactions solvant-soluté.

⇒ Qui se ressemble s'assemble.

On peut revenir à l'expérience introductive.