

LC-26-Relation structure des entités-propriétés physiques macroscopiques

Maud Viallet & Guillaume Deplus

12 juin 2022

Niveau

MPSI (programme 2021)

Bibliographie

⚡ Liaisons intermoléculaires ⚡ LC-15-Liaisons chimiques, Clément De La Salle

Pré-requis

- Schéma de Lewis
- Décompte des électrons de valence
- liaisons covalentes
- Tableau des éléments périodiques
- Polarisabilité

Introduction

L'objectif de cette leçon est de donner aux élèves la démarche à adopter pour tirer des propriétés microscopiques les propriétés macroscopiques qui en découlent. Ainsi notamment, les élèves sauront choisir le protocole adapter pour une extraction.

Les édifices atomiques et moléculaires sont constitués de particules chargées de signes opposées (proton, électrons). Leur étude dynamique dans ces structures deviennent rapidement complexe mais dans cette leçon nous allons introduire une méthode simplificatrice qui nous permettra quand bien même de conclure sur les propriétés macroscopiques des espèces chimiques étudiées. Pour rappel, les édifices moléculaires peuvent être soit neutres soit chargés (ions), dans ce dernier cas, on a des interactions électrostatiques entre les charges. On a pu voir précédemment que dès que le barycentre des charges positives et des charges négatives des édifices neutres ne sont pas confondus, on attribue à l'édifice moléculaire une grandeur vectorielle appelé **moment dipolaire** (cf .FIGURE 1), notée $\vec{p}$ (ex : H_2O). Dans le cas de molécules ne possédant pas de moment dipolaire permanent, l'existence d'un champs électrique $\vec{E}$ (dû aux molécules voisines par exemple) fait apparaître une dissymétrie de charges et donc un moment dipolaire **induit** qui est une représentation grossière de la répartition de charge de l'édifice mais suffisante pour permettre de conclure quant aux comportements de l'édifice.

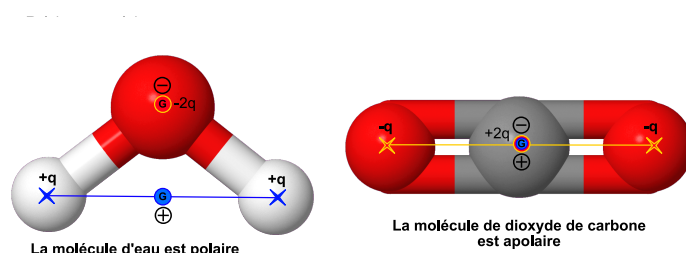


FIGURE 1 – Exemple molécules polaire et apolaire

1 Forces intermoléculaires

✚ Chimie, Tout-en-un, j'intègre, MPSI-PTSI, p.247

1.1 Concernant les particules chargées

La potentiel d'interaction entre deux particules chargées dans le vide s'écrit (d'après le cours de physique sur les interactions électrostatiques) :

$$E_p = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

La force associée est

$$\vec{F} = -\nabla E_p = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{r}_{12} \quad (2)$$

On note que si l'on considère cette interaction dans un solvant et non pas dans le vide l'équation précédente devient :

$$\vec{F} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^3} \vec{r}_{12} \quad (3)$$

où l'on rappelle que ϵ_r est la permittivité du milieu.

Remarque :

- deux particules chargées de signes opposés s'attirent et celles de même signe se repoussent
- plus ϵ_r est grand plus l'interaction entre les deux particules chargées devient faible.

Dans le cas des interactions entre un ion (particule chargée) et une molécule polaire, on peut s'intéresser qualitativement à la dépendance du potentiel entre les deux entités qui s'écrit :

$$E_p(r) \propto -\frac{1}{\epsilon_0^2 r^4} \quad (4)$$

remarque : on peut remplacer ϵ_0 par $\epsilon_0 \epsilon_r$.

Conclusion : l'interaction entre ions et molécules polaires est attractive. Cela signifie qu'un ion dans un solvant dit polaire sera davantage stable si il est entouré de molécules de solvant car dans ce cas r est faible donc E_p aussi. On parle alors de solvation des ions. Pour mieux illustrer notre propos, on prend l'exemple de la solvation des ions Na^+ et Cl^- dans l'eau. L'édifice formé par les molécules d'eau autour des ions est appelé **sphère de solvation**.

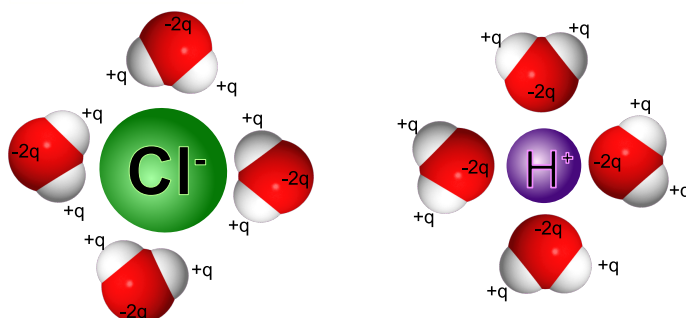


FIGURE 2 – Solvation du sel dans l'eau

Remarque : on sent bien ici que si les ions sont entourés par des molécules de solvant (l'eau ici) alors les interactions entre les ions, elles, diminuent.

1.2 Interaction de Van Der Waals

Ces interactions rassemblent trois types d'interaction possibles pour des édifices moléculaires neutres.

- *Interaction de VDW de type Keesom* : interaction entre deux molécules polaires/ dipôles permanents. ,
- *Interaction de VDW de type Debye* : interaction entre une molécule polaire et une molécule non polaire. (cf. FIGURE 3). La molécule non polaire se polarise sous l'effet du champ électrique, on parle de dipôle **induit**.

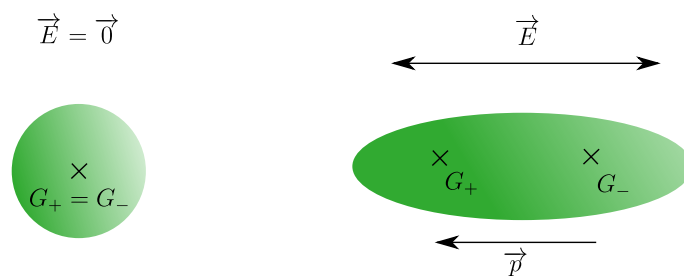


FIGURE 3 – Effet du champ électrique du solvant sur une molécule non polaire.

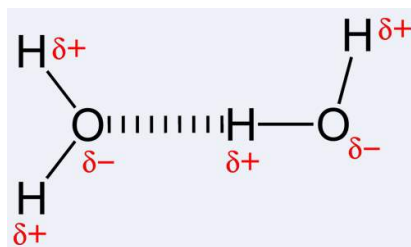


FIGURE 4 – Schéma de la liaison hydrogène

- *Interaction de VDW de type London* : interaction entre deux molécules non polaires. On a de manière analogue au cas précédent des fluctuations dans le nuages électroniques qui induisent des champs électriques qui eux-même induisent des moments dipolaires instantanés. On rappelle dans la moyenne temporelle du moment dipolaire de la molécule est cependant bien nulle.

L'énergie associée à ces interactions est **attractives** et elle s'exprime telle que $E_p(r) \propto -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r^2 r^5}$, où E_p est de l'ordre de **quelques** $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ces interactions sont **additives**.

Remarque : Bien que toutes ces interactions soient attractives, il existe toujours l'impénétrabilité des nuages électroniques qu'on appelle ici la sphère de VDW et qui est un terme répulsif dans l'expression de l'énergie potentielle tel que $E_{\text{répulsion}} \propto \frac{1}{r^{12}}$, on appelle ce potentiel celui de Lennard-Jones.

Commentaires Tableau en pourcentages

	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

L'eau est une petite molécule polaire, faiblement polarisable, d'où l'importance de Keesom. HI est bien plus polarisable que HCl ce qui est remarqué sur la contribution de London dans les deux molécules.

1.3 Liaisons hydrogène

Définition

La liaison hydrogène est une liaison d'origine électrostatique entre un atome d'hydrogène et un atome électro-négatif porteur d'un doublet non liant. L'énergie de ces liaisons est de l'ordre de 10 à 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'établissement d'une liaison hydrogène est un phénomène favorable et stabilisateur. A noter que la liaison H est dite **dirigée**, c'est-à-dire que l'angle formé par H est de 180°.

2 Conséquences sur les températures de changement d'état des corps purs

L'évolution globale est une augmentation de la température d'ébullition avec la taille de la molécules due à l'augmentation des interactions de Van Der Waals (principalement celles de London). On rappelle que la polarisabilité augmente de haut en bas et de gauche à droite dans le tableau périodique des éléments. On remarque que pour les molécules d'eau, d'ammoniac et du fluorure d'hydrogène leur température d'ébullition est extrêmement par rapport au comportement attendu. Ceci s'explique par l'existence d'importantes interactions attractives de type liaison hydrogène.

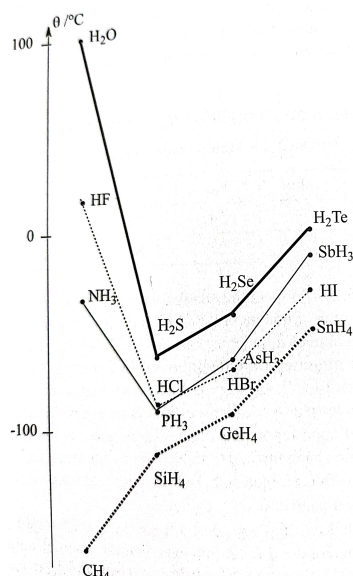
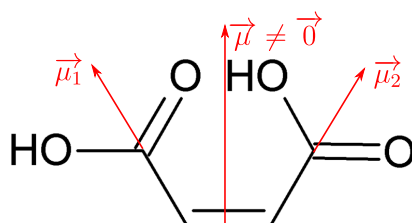

 FIGURE 5 – Evolution des température d'ébullition des corps purs. *Chimie tout-en-un*


FIGURE 6 – Moment dipolaire non nul de l'acide maléique.

On se rend bien compte à quel point ici, les liaisons hydrogène sont finalement le critère à repérer pour pouvoir expliquer les températures de changement d'état.

Conclusion : Pour expliquer les températures de changement d'état, on repère

- si la molécule peut former des liaisons hydrogènes
- si ces liaisons hydrogènes sont intra ou inter en fonction de la **géométrie**

3 Conséquence sur les mélanges de corps purs

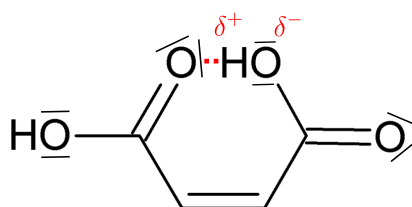
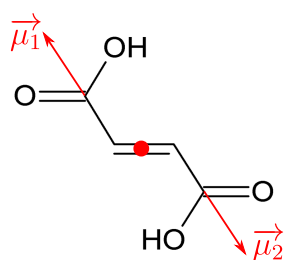


FIGURE 7 – Liaison hydrogène intramoléculaire de l'acide maléique



$$\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$$

FIGURE 8 – Moment dipolaire nul de l'acide fumarique.

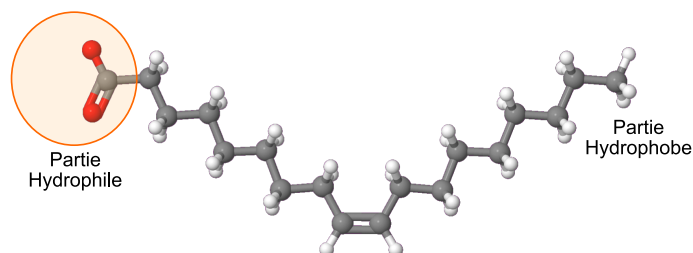


FIGURE 9 – Structure de la molécules majoritaire dans l'huile : acide oléique

3.1 Rappels

Définition

Solubilité : la solubilité d'une espèce E dans un solvant donnée est égale à la quantité maximale de matière qui peut être dissous dans le solvant à une température donnée. Elle s'exprime souvent en $g \cdot L^{-1}$.

Miscibilité : On parle de miscibilité quand deux (ou plusieurs) composés étudiés sont liquides et dans des proportions proches. Deux composés sont miscibles entre eux si leur mélange forme un milieu homogène. Dans le cas contraire, i.e. milieu hétérogène, les deux composés ne sont pas miscibles : on distingue deux phases séparées par une interface.

On peut faire une expérience avec du sel dans l'eau et l'huile : il se dissout mieux dans l'eau que dans l'huile. On regarde la structure de l'eau et l'huile (acide oléique, cf FIGURE 9) pour comprendre pourquoi on dissout le sel dans l'eau que dans l'huile. Interactions de type différent : liaisons hydrogène - Keesom dans le cas de l'eau et London avec la longue chaîne carbonée. Exemple du mélange eau/huile et eau/éthanol :

- **eau/éthanol** : une unique phase homogène, polaire - protique pour les deux espèces : elles sont logiquement miscibles
- **eau+huile** : mélange hétérogène avec deux phases distinctes, différence à cause de la longue chaîne carbonée qui fait des interactions type London.

3.2 Classification des solvants

But

On souhaite qu'un solvant soit capable de :

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

Pour ce faire, il faut que les interactions soluté - solvant soient plus stables ou tout du moins qu'elles soient de même nature que les interactions soluté - soluté. On peut se rapprocher de la considération suivante : **qui se ressemble s'assemble**.

Pour cela, on regarde trois caractéristiques pour déterminer s'il est possible de rompre les liaisons intermoléculaires.

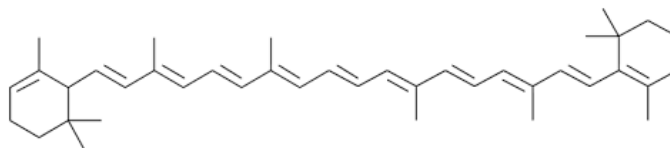


FIGURE 10 – Formule topologique du lycopène

- *Caractère ionisant* : On le définit comme la capacité d'un solvant à rompre une liaison covalente, c'est à dire de former des ions. On peut donner l'exemple de la dissolution de HCl dans l'eau. L'eau, espèce polaire induit un champ électrique local qui permet de casser les liaisons de cette espèce polaire. Attention, les paires restent proches dans le solvant. On va comprendre dans la partie qui suit comment quantifier le pouvoir séparateur de ces charges. En se rapportant à l'expression de l'énergie potentiel entre un ion et une molécule polaire.
- *Caractère dispersant* : Capacité du solvant à éloigner les charges positives et négatives en solution (interaction entre les deux faible). On comprend que pour un grand ϵ_r , les espèces peuvent se permettre de s'éloigner sans trop augmenter l'énergie. On dresse alors la limite suivante :
 - $\epsilon_r > 40$: milieu dispersant, comme par exemple l'eau
 - $\epsilon_r < 40$: Milieu pas ou peu dispersant, comme par exemple l'éther diéthylique
- *Caractère protogène* : On dit qu'un solvant est protique si il est constitué de molécules donneuses de protons H^+ (possédant un atome d'hydrogène H polarisé positivement) (ex : eau). Dans le cas contraire, on dit que le solvant est aprotique (ex : cyclohexane).

3.3 Extraction liquide-liquide

Ce qui suit est un ensemble de propositions de manip' que je n'ai pas eu l'opportunité de tester pour le moment. On considère une solution S_1 contenant de nombreux composés dont notamment le composé A. On souhaite extraire uniquement A de la solution. Pour ce faire, on choisit un deuxième solvant qui vérifie les deux propriétés suivantes : il doit être **peu ou pas miscible** avec le premier solvant et il faut que **le composé A soit plus soluble dans le deuxième solvant** que dans le premier. Pour déterminer le solvant dit **extracteur**, on s'intéresse à la classification des solvants dont on a parlé précédemment. On peut comparer plusieurs solvants (cyclohexane, diéthyléther, dichlorométhane) avec le premier solvant qui est dans les deux cas l'eau. On se propose dans cette partie deux extractions :

- extraction liquide-liquide du diiode dans la bétadine
- extraction liquide-liquide du lycopène (tomate) à l'aide du cyclohexane

Bétadine On calcule le coefficient de partage du diiode entre le cyclohexane et l'eau. On titre le triiodure (forme majoritaire du diiode en solution aqueuse en présence d'ion iodure) de la solution de bétadine à l'aide du thiosulfate (il faut vérifier que la couleur de la bétadine ne rende pas trop compliqué le titrage colorimétrique). Puis on réalise l'extraction, on titre à nouveau le triiodure dans la phase aqueuse. On peut en déduire le coefficient de partage.

Lycopène La molécule de lycopène est :

- apolaire
- aprotique
- avec de nombreuses interactions de VdW de type London : espèce hydrophobe

On cherche donc un solvant extracteur qui possède les mêmes propriétés que le lycopène : le cyclohexane.

Protocole

1. Diluer un peu de ketchup ou de jus de tomates fraîches dans l'eau de manière à obtenir 20 mL de solution (solution rouge orangée)
2. Transvaser environ 10 mL cette solution dans l'ampoule à décanter
3. Ajouter 10 mL de cyclohexane avec les précautions nécessaires.
4. Agiter l'ampoule
5. Récupérer la phase aqueuse dans un bécher et la phase organique dans un autre bécher



FIGURE 11 – Bilan de la réaction.

6. Extraire à nouveau la phase aqueuse par 10 mL de cyclohexane. Récupérer les deux phases séparément et comparer leurs couleurs

On pourrait peut-être essayer de faire un dosage par étalonnage pour avoir la quantité de lycopène restant dans l'eau. Apparemment le lycopène est également très soluble dans l'huile donc on pourrait essayer de faire l'extraction (chimie verte). On remonte au coefficient de partage eau/cyclohexane pour le lycopène.

Dans les deux cas, on peut :

- obtenir au coefficient de partage eau/cyclohexane pour le soluté
- contrôler la quantité initiale de soluté la solution (contrôle avec l'étiquette).
- comparer entre l'extraction simple et l'extraction multiple

Extraction acido-basique On a moins de contextualisation ici. On choisit un solvant extracteur qui pour une fois s'avère être de l'eau. On ajoute de la soude concentré pour déprotoner l'acide carboxylique ($pK_a = 4.2$) En effet, on a montré précédemment que le pouvoir dispersant de l'eau est le meilleur donc il s'agit du solvant adapté. On montre que les ions sont bien plus solubles dans l'eau que dans les solvants organiques. On remonte à des rendements.

4 Question

- Pourquoi NaCl ressemble à l'eau ?
- caractère ionisant = capacité à rompre une liaison covalente polarisée, ou ionique
- solvate dans l'eau qu'est-ce que ça veut dire ?
- Redéfinir protogène : on a un H qui est labile ? Composé qui peut libérer un proton, c'est à dire acide de Bronsted
- dessin de la liaison hydrogène, quels sont les atomes impliqués et comment sont-ils positionnés ? cas de la longueur des liaisons H ? Comment positionner l'odg des énergies (vdW et liaison covalente) ?
- Définir le coefficient de partage. Attention, ce n'est pas vraiment un
- est-ce que ici on pourrait imaginer déterminer un coefficient de partage. Titration de ce qu'il reste dans le bécher.
- Est-ce qu'en prépa on pourrait mettre en place un protocole ? Iode dans l'eau et le cyclohexane. **Acide propa-noïque dans mélange eau / éther par exemple.**
- Rem : la couleur ça pourrait rentrer dans le cadre de la leçon (solavochromie)
- Rendement d'une extraction ? En faire deux ? On fait plus d'extractions. L'intérêt est que l'on économise les quantités de solvant utilisées, et on évite d'avoir à la fin des réactions trop
- Pourquoi avoir choisi canizzaro ? Quel type de réaction est-ce ? Réaction de dismutation, oxydo réduction.
- Canizzaro c'est peut-être un peu compliqué
- choix du solvant -> ??
- faire une mesure de coefficient de partage.
- pourquoi ne pas faire d'expérience de solubilité pour les solides ? Ici on fait une précipitation sélective dans une phase par rapport à l'autre.

- différence entre extraction et un lavage ?
- Émulsion, qu'est-ce ? Quand on a un mélange hétérogène avec des petites gouttes d'une phase dans l'eau : multitude de gouttes cote à cote.
- est-ce qu'il y a des produits pour faire en sorte que ça se fasse ? des émulsifiants, comme la moutarde dans la mayonnaise
- Valeurs de la république : vous êtes prof en terminale et vous avez un élève qui vient vous voir car il ne sait pas quoi faire : il est complètement perdu, que faire ? Insister sur ce qui lui plaît, en discuter. Le rediriger vers un conseiller d'orientation, par rendez-vous. Pas nécessairement des lycées mais aussi dans des centres dédiés à l'orientation des élèves. Que peut-on faire d'autre si les conseillers sont difficiles à joindre ? On peut les rassurer dans un premier temps, rationaliser la situation puis rediriger vers des endroits adaptés. Il doit y avoir des sites pour s'informer en ligne : questionnaires sur les goûts de chacun pour dresser des profils. On peut aussi mentionner les journées portes ouvertes ou les salons de l'étudiant. Que prévoir en tant que prof principal pendant l'année pour les élèves ? Bien vérifier que tout le monde est au courant des démarches parcours sup'. Est-ce que les enseignants sont rémunérés pour ça ? Ils ont des heures de décharge : ça se substitue aux heures de cours donnés.

5 remarques

- Problème de temps. Trop long au début : peut-être mettre solvant et solutés en prérequis. Les petites manip introductives sont peut-être de trop.
- Nuance entre solubilité et miscibilité. Ce sont les proportions qui changent même si c'est fondamentalement la même chose.
- Catégories de solvant : organique et aqueux - bien le dire clairement. Et
- Manque sur la partie quantitative. Partage entre deux solvants pas bien claire (**pas d'accord**)
- canizzaro ça fait trop de choses. Y'a beaucoup
- On n'a pas parlé de la température de changement d'état. Il faut en parler.
- passer du temps sur l'ampoule à décanter et le coefficient de partage
- Même si c'est artificiel c'est pas grave, l'important c'est que ça soit clair.
- solubilité : noircir une feuille de papier (cellulose) avec un crayon de papier (graphène). On découpe des petits morceaux : on agite dans un mélange eau - cyclohexane. On a une majorité d'orientations privilégié des morceaux.
- Les solvants c'est ce qui a le plus polluant. Solutions = réduction ou plutôt remplacer certains solvants que d'autres.