

Relation entre la structure et les propriétés des molécules

Niveau : MPSI

Élément imposé : Mesurer une conductivité.

Pré-requis et répère de progressivité

- Structure de Lewis
- Configuration électronique
- Solubilité (lycée)
- Électronégativité, Liaison polaire/apolaire, Moment dipolaire
- Liaison covalente

Chapitre précédent

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.

Attendus du programme

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.

Objectif de la leçon

- Connaitre les trois grands types de solvants, et les grandeurs qui les caractérisent
- Ordres de grandeur des interactions de Van Der Waals et de l'interaction par pont hydrogène

Difficultés et solutions

Difficultés attendues	Solutions envisagées
Retenir les trois types d'interactions de Van Der Waals.	Toujours dans le même ordre.
Liaison hydrogène et température de changement de phase.	Au moins deux exemples.
Qu'est-ce que caractérisent la permittivité relative et le moment dipolaire ?	Schéma identifiant le rôle de chacune de ces grandeurs.

Introduction



Cl_2 (g)

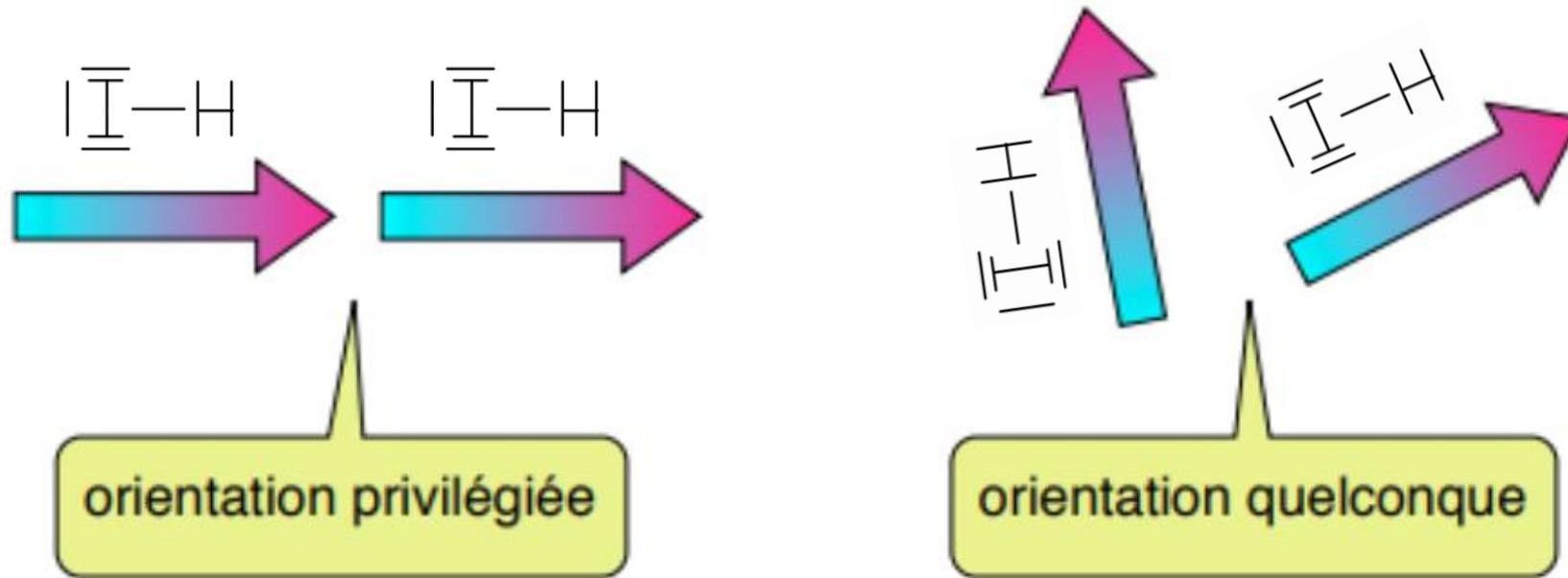


Br_2 (l)



I_2 (s)

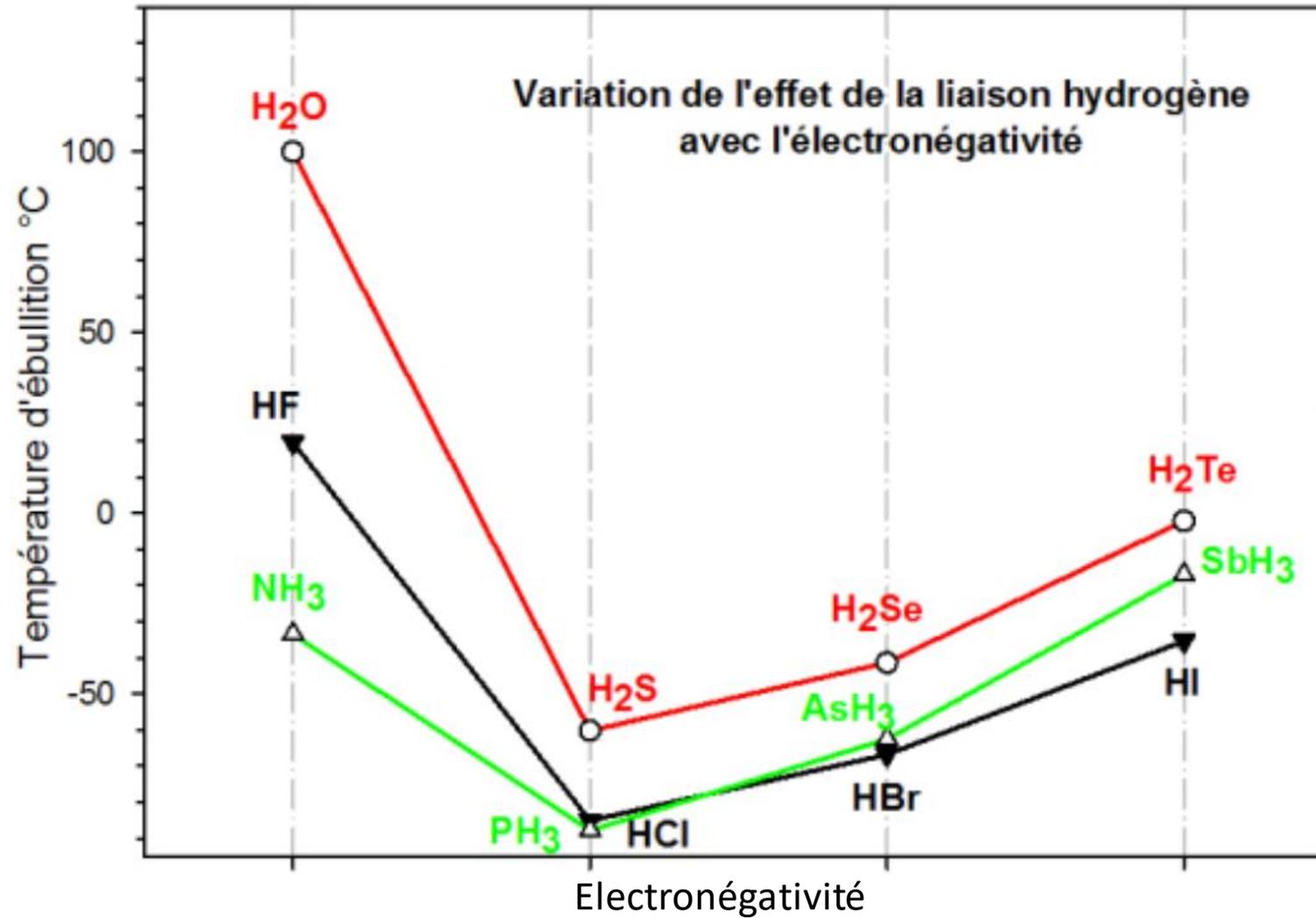
Energie de Keesom



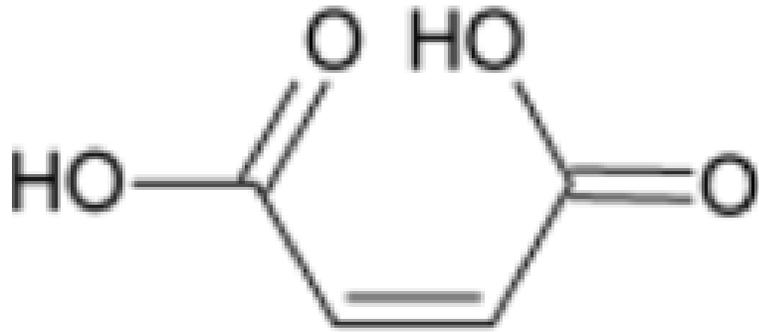
Ordres de grandeurs des interactions de Van Der Waals

	Cl ₂	CH ₄	Ar	CO	HI	HBr	HCl	NH ₃	H ₂ O
E _K (kJ.mol ⁻¹)	0	0	0	0	0.003	0.7	3.3	13.3	36.3
E _D (kJ.mol ⁻¹)	0	0	0	0.01	0.11	0.5	1	1.5	1.9
E _L (kJ.mol ⁻¹)	49.5	17.2	8.5	8.7	25.8	21.9	16.8	14.7	9

Effet des liaisons hydrogènes sur la température d'ébullition



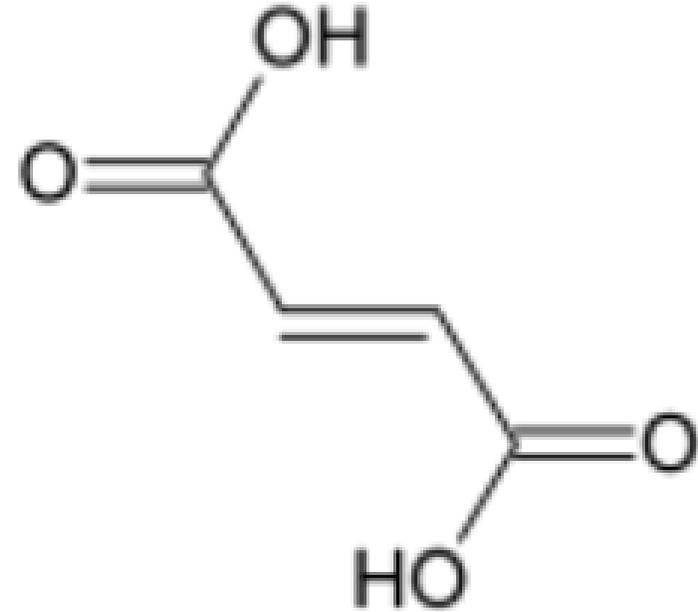
Une anomalie ?



Acide (Z)-butènedioïque
(acide maléique)

Polaire

$T_{\text{fus}} = 130^{\circ}\text{C}$

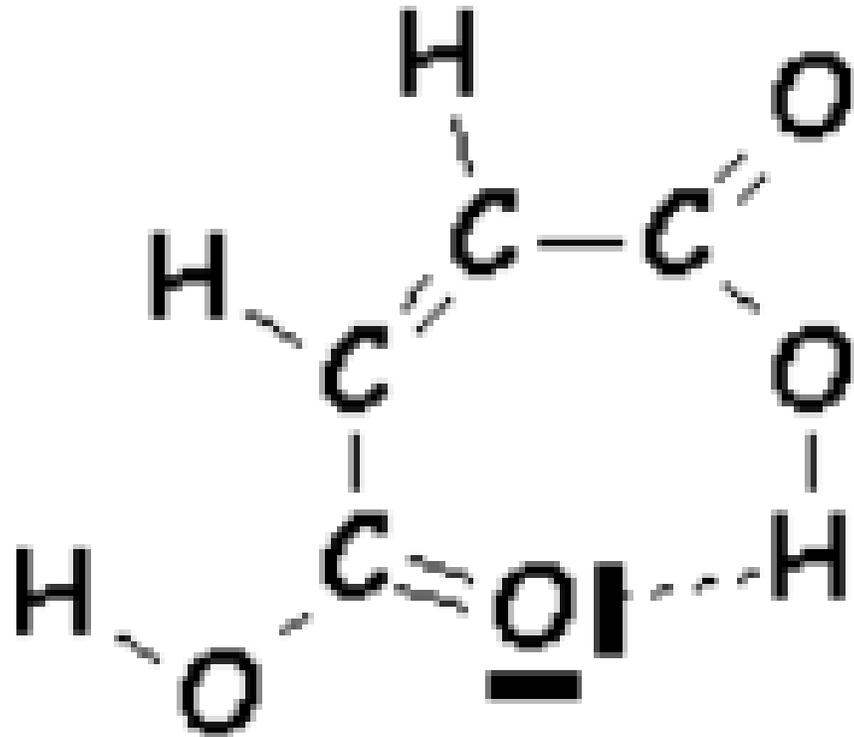


Acide (E)-butènedioïque
(acide fumarique)

Apolaire

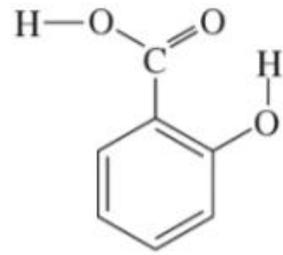
$T_{\text{fus}} = 286^{\circ}\text{C}$

Liaison hydrogène intramoléculaire

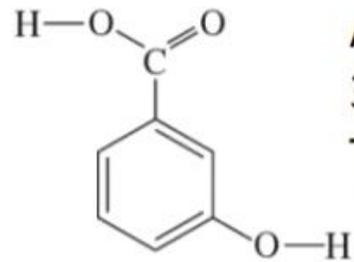
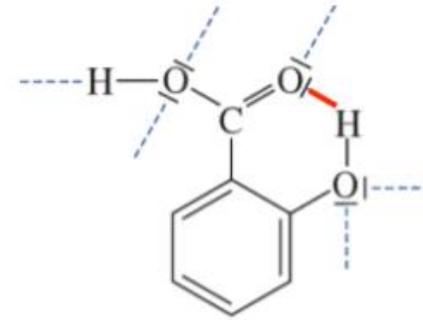


acide maléique

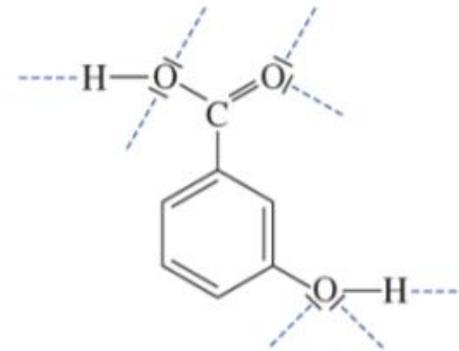
Liaisons hydrogènes intermoléculaires et intramoléculaires



Acide
2-hydroxybenzoïque
(acide salicylique)
 $T_f = 159\text{ °C}$



Acide
3-hydroxybenzoïque
 $T_f = 203\text{ °C}$

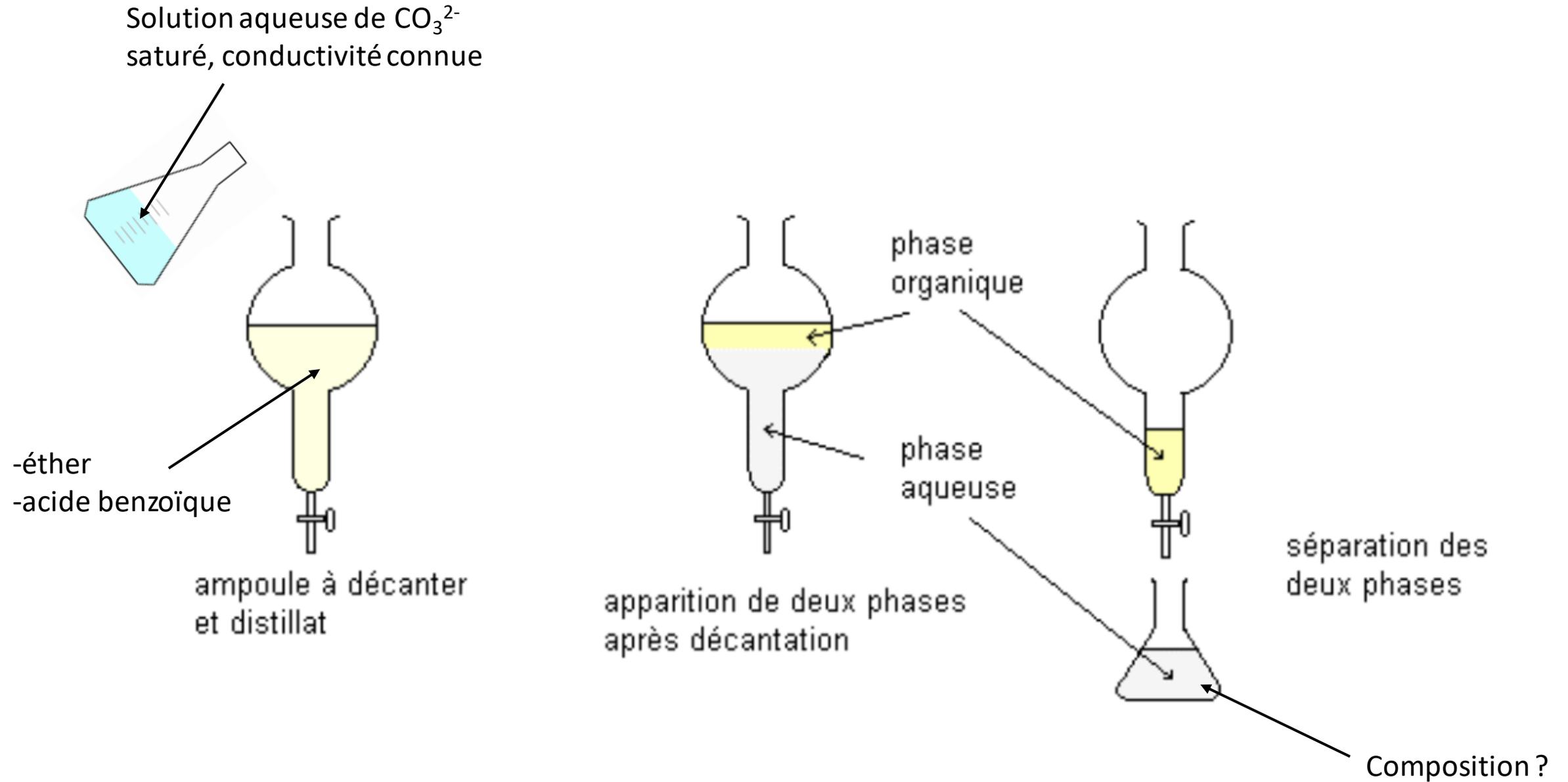


Bilan

$$E_{\text{VdW}} = -\frac{K_K + K_D + K_L}{d^6}$$

Type d'interactions	Keesom	Debye	London	Liaison H	Liaison covalente
Energie (kJ.mol ⁻¹)	1-10	1-10	10-20	30-40	200-300

Expérience



Solvants

Définition : Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans provoquer de modification chimique de ces substances et sans lui-même se modifier. Le liquide est également ultra majoritaire dans le milieu considéré.

Définition : Un solvant protogène ou protique est un solvant dont les molécules sont capables de céder un proton H^+ .

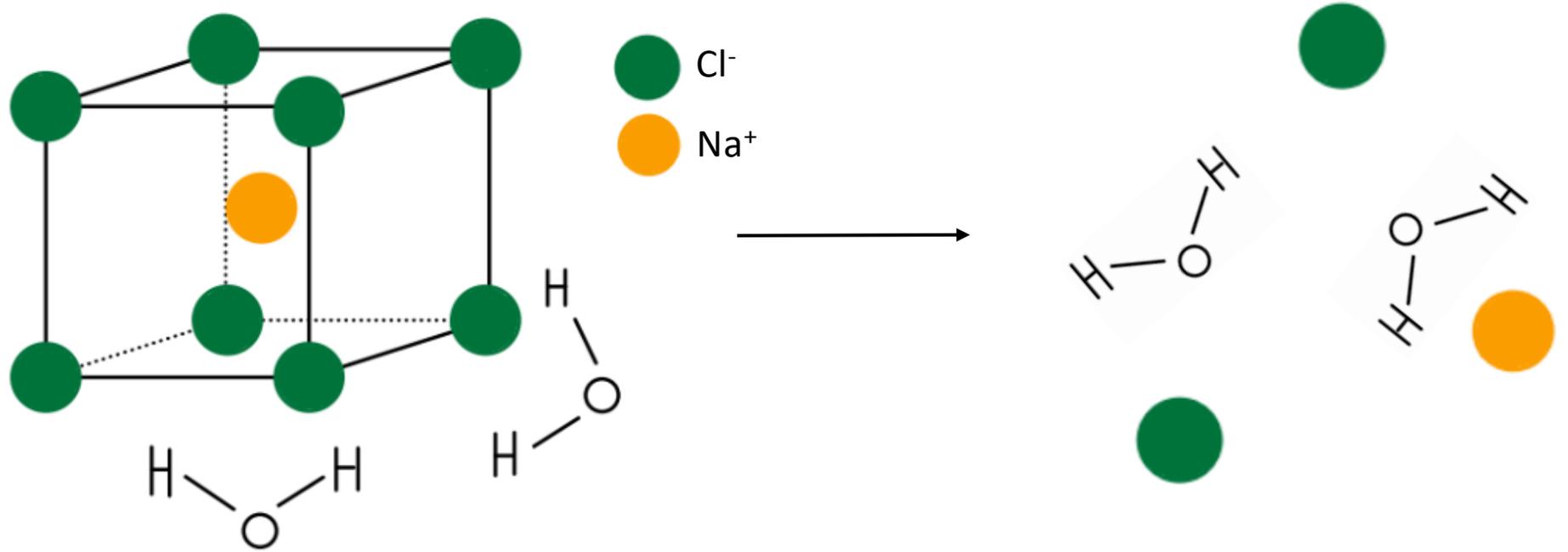
Définition : Un solvant polaire est un solvant dont les molécules qui le constituent sont polaires.

Solvants

Types de solvants	Exemples
Polaire et protogène	Eau, éthanol, acide éthanoïque (vinaigre),...
Polaire et aprotique	Propanone, Diméthylsulfoxyde, Diméthylformamide,...
Apolaire et aprotique	Cyclohexane, Hydrocarbure, Toluène, éther diéthylique tétrachlorure de carbone,...

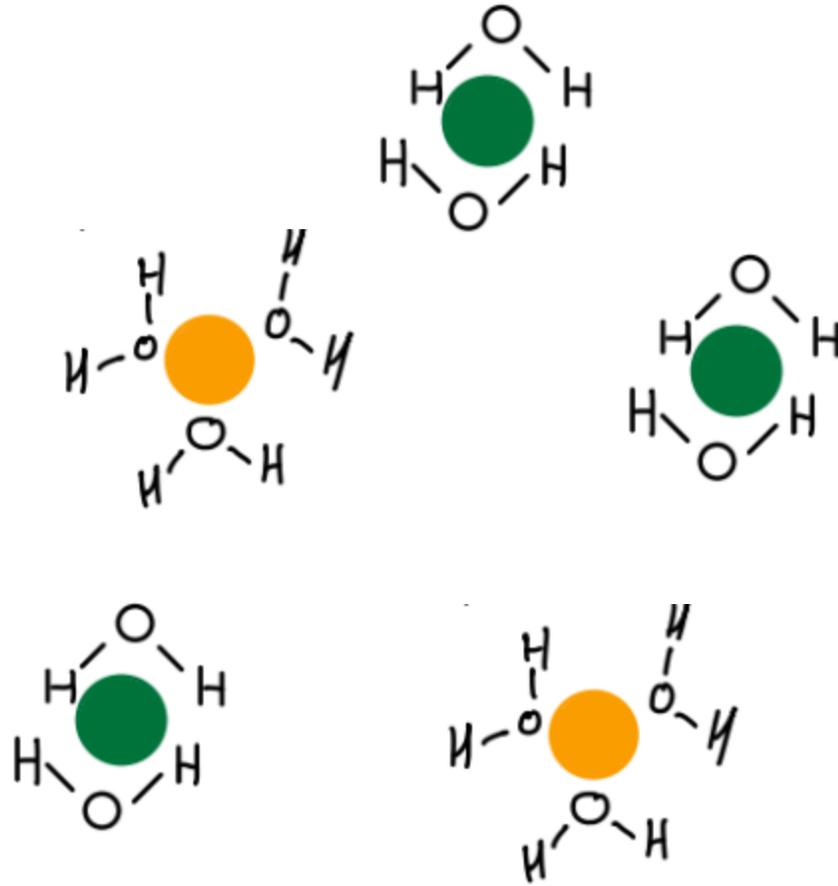
Mise en solution d'un composé ionique

Dissociation



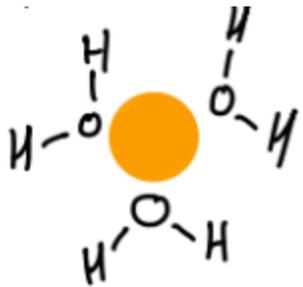
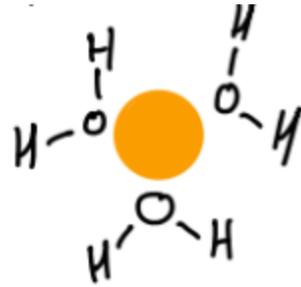
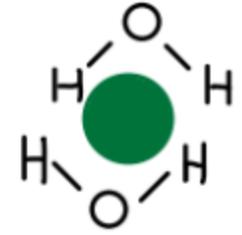
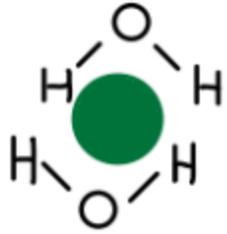
Mise en solution d'un composé ionique

Solvatation



Mise en solution d'un composé ionique

Dispersion



Idée principale

Dicton : "Qui se ressemble, s'assemble" -> Si les interactions A-A entre les molécules d'un solvant A sont de même nature que les interactions B-B entre les molécules d'un solvant B, alors ces deux solvants ont toutes les chances d'être miscibles

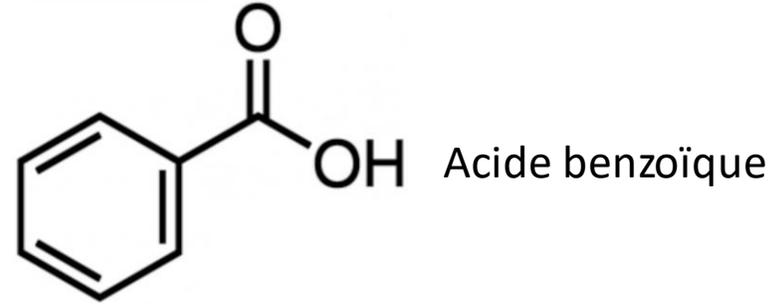
Conclusion : retour sur expérience

$$pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$$

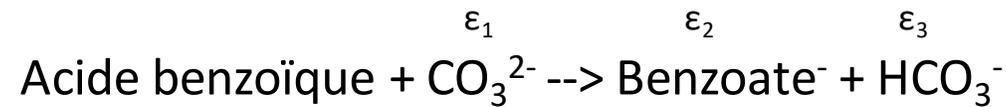
$$pK_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$$

$$pK_a(\text{Acide benzoïque/Benzoate}) = 4,2$$

$$s(\text{CO}_3^{2-}) = 13 \text{ mg.L}^{-1}$$



Conductivité ionique molaire ($\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)	13,90	3,23	4,45
Espèce	CO_3^{2-}	Benzoate	HCO_3^-



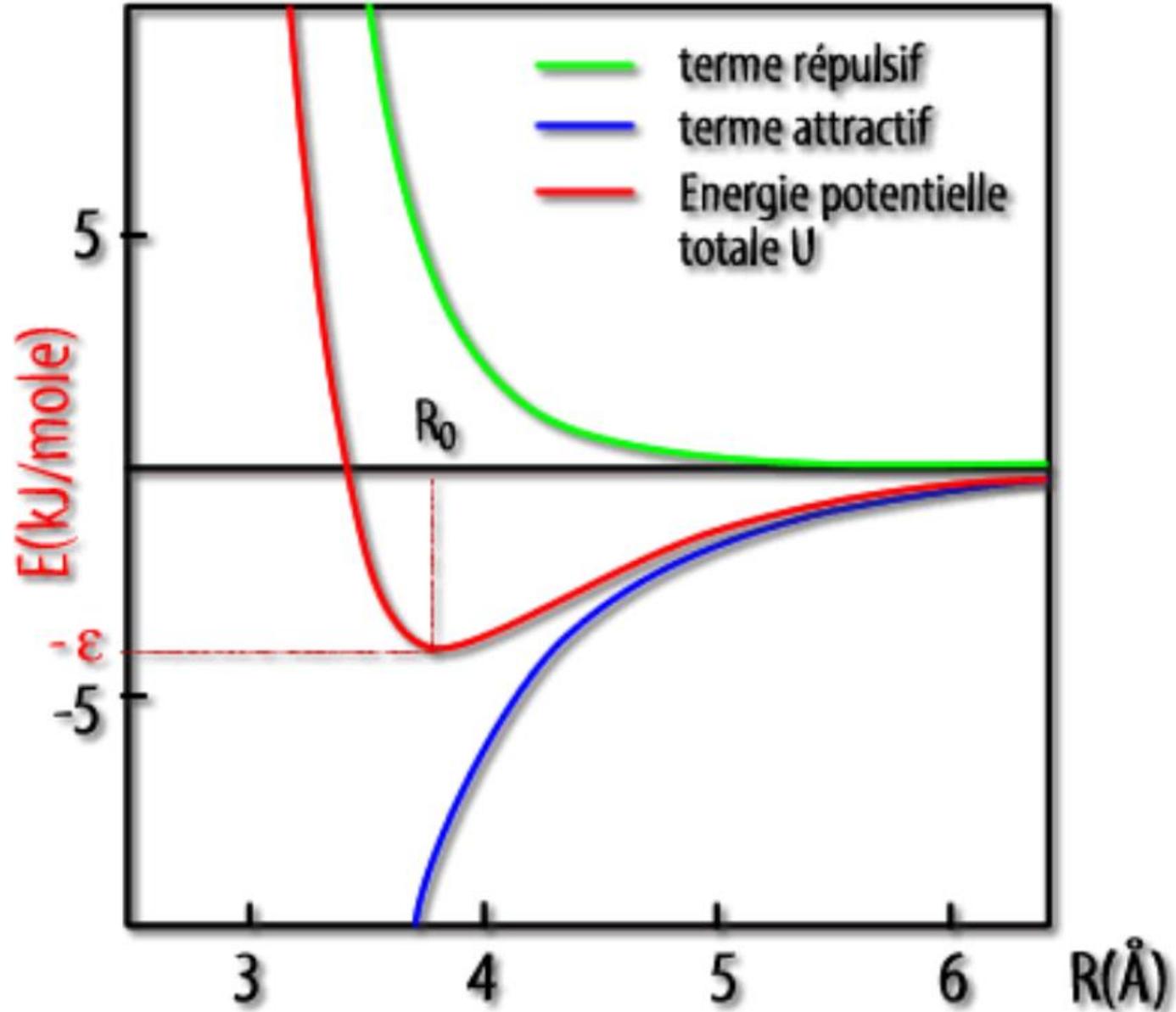
$$\sigma_i = \varepsilon_1 c(\text{CO}_3^{2-})_i$$

$$\sigma_f = \varepsilon_1 c(\text{CO}_3^{2-})_f + \varepsilon_2 c(\text{benzoate}) + \varepsilon_3 c(\text{HCO}_3^-) \quad \text{et} \quad c(\text{CO}_3^{2-})_i = c(\text{CO}_3^{2-})_f - c(\text{benzoate})$$

$$\sigma_f = \varepsilon_1 c(\text{CO}_3^{2-})_i + c(\text{benzoate})(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_1)$$

$$\sigma_f = \sigma_i + \underbrace{c(\text{benzoate})(\varepsilon_2 + \varepsilon_3 - \varepsilon_1)}_{<0}$$

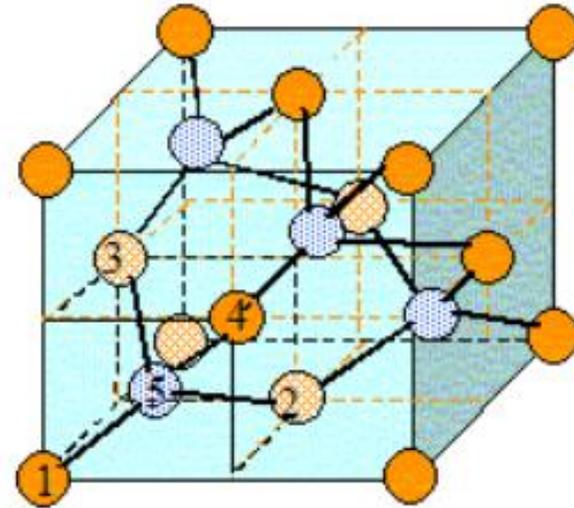
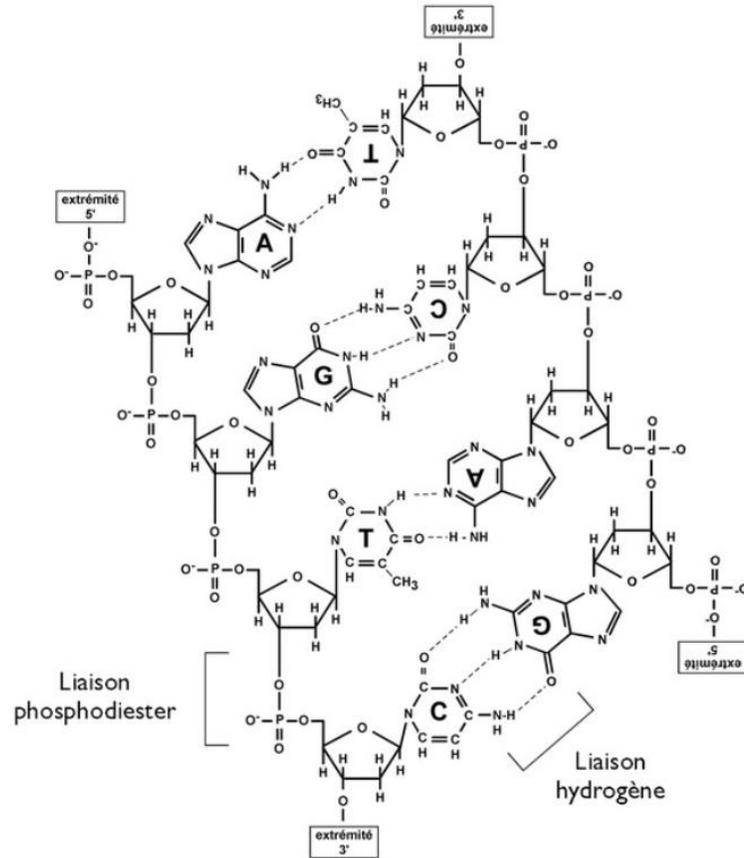
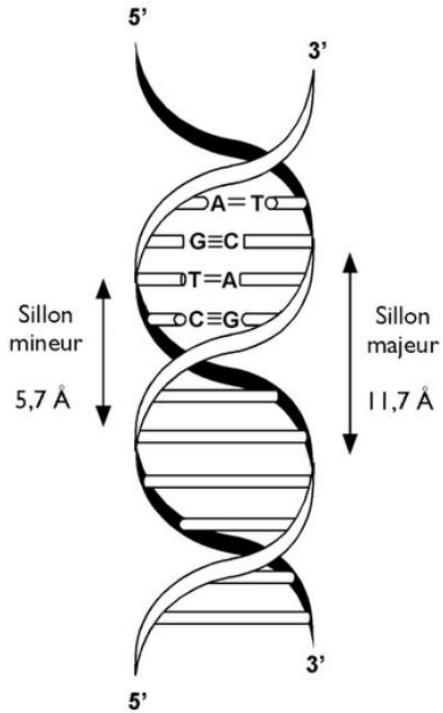
Annexe : Potentiel de Lennard-Jones



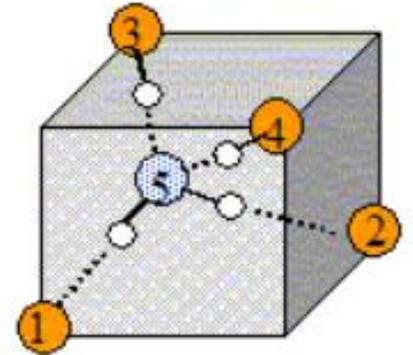
Annexe : Ordres de grandeurs solvants

Solvant	Catégorie	Moment dipolaire μ en Debye	Constante diélectrique ϵ_r à 25°C
Eau H ₂ O Méthanol CH ₃ OH Ethanol CH ₃ CH ₂ OH	Protique Polaire	1.85 1.70 1.69	78.5 32.6 24.3
Acétonitrile CH ₃ CN Diméthylformamide DMF HCON(CH ₃) ₂ Diméthylsulfoxyde DMSO CH ₃ SOCH ₃ Acétone (propanone) CH ₃ COCH ₃ Hexaméthylphosphoriquetriamide HMPT [(CH ₃) ₂ N] ₃ PO	Polaire Aprotique	3.92 3.82 3.96 2.88 4.30	36.2 36.7 49 20.7 30
Cyclohexane C ₆ H ₁₂ Pentane C ₅ H ₁₂ Ether de pétrole (mélange d'alcane)	Apolaire Aprotique		

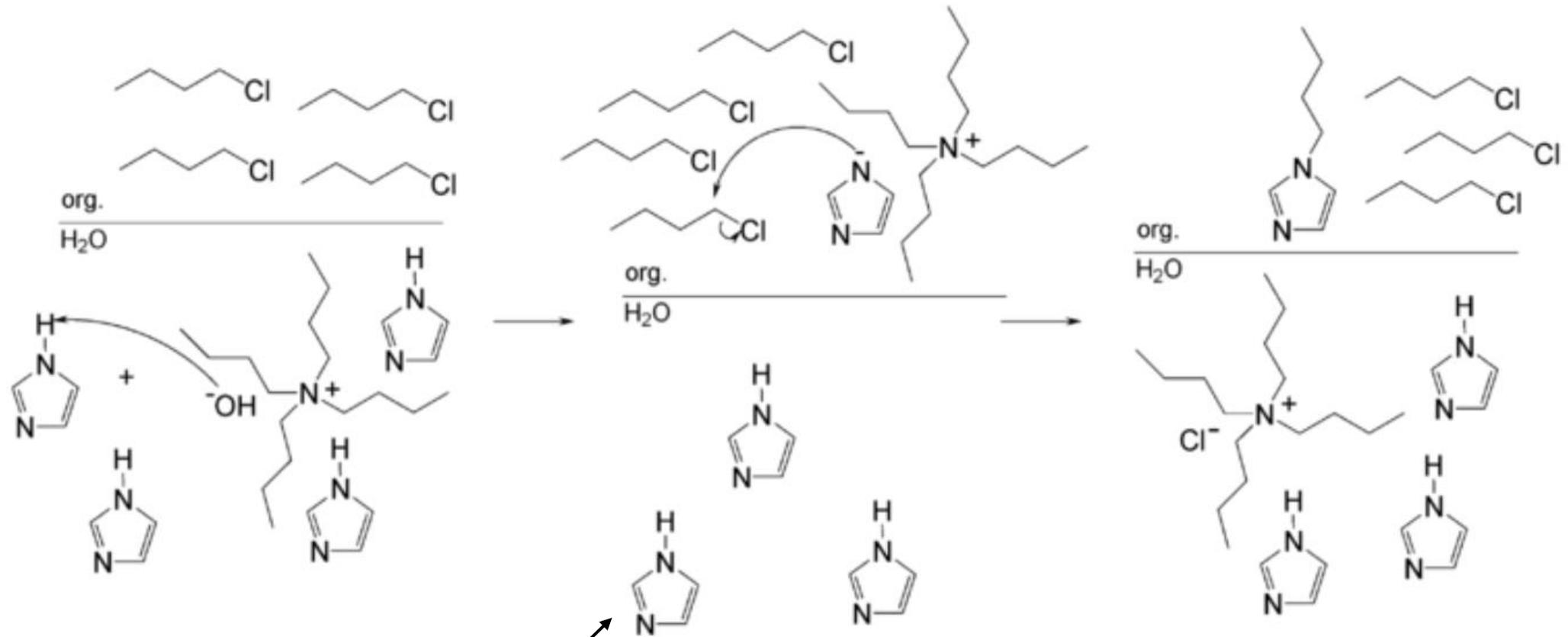
Annexe : Autres manifestations de la liaison H



..... Liaison hydrogène
○ Hydrogène ● Oxygène



Annexe : Catalyse par transfert de phase



Imidazole

Annexe : Concentration micellaire critique

