–CTM2–

Relations entre les structures des entités chimiques et les propriétés physiques macroscopiques

Sommaire

1.1 Modèle de la liaison covalente . . . 2
- 1.1.1 Structures polyatomiques . . . 2
- 1.1.2 Bases du modèle de Lewis des molécules et ions . . . 2
- 1.1.3 Représentation des molécules ou ions . . . 4
- 1.1.4 Ecarts à la règle de l'octet . . . 4

1.2 Géométrie et polarité des molécules . . . 5
- 1.2.1 Electronégativité et polarisation d'une liaison . . . 5
- 1.2.2 Moment dipolaire permanent d'une molécule . . . 6

1.3 Interactions entre entités . . . 7
- 1.3.1 Interactions de Van der Waals . . . 7
- 1.3.2 Liaison hydrogène . . . 8

1.4 Solvants . . . 9
- 1.4.1 Caractéristiques . . . 9
- 1.4.2 Mise en solution d'une espèce chimique . . . 10

Questions de cours :

- Expliquer la règle de l'octet, la notion de charge formelle, et l'appliquer à une molécule au choix du colleur.
- Définir la notion de moment dipolaire et donner un exemple de molécule polaire et apolaire en expliquant.
- Présenter les interactions de Van der Waals, les liaisons hydrogène et interpréter l'évolution de températures de changement d'état sur un exemple au choix de l'étudiant.
- Indiquer les trois caractéristiques d'un solvant, et interpréter sur quelques exemples la miscibilité ou non-miscibilité de deux solvants.

Capacités exigibles du BO :

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.

Manipulations de cours :

- https ://molview.org/

Nous allons nous intéresser dans toute la suite à des structures plus grosses que l'atome, en se basant sur les connaissances du lycée concernant la structure électronique des atomes. Nous expliquerons en quoi la formation de molécules peut être physiquement intéressante, puis discuterons des interactions entre molécules et leur lien avec les solvants.

I. Modèle de la liaison covalente

I.1 Structures polyatomiques

a) Stabilité des structures : énergie de liaison

La raison essentielle de la formation de structures polyatomique est la stabilité : l'édifice où les atomes sont en interaction est plus stable, d'**énergie plus faible** que la situation où les atomes sont infiniment éloignés les uns des autres. On peut juger de manière quantitative cette stabilité à l'aide des **énergies de liaison** :

Énergie de liaison

* L'énergie de liaison est l'énergie à fournir à une quantité de matière précisée pour casser la liaison existante entre deux atomes ou groupement d'atomes. Toutes les espèces sont en phase gazeuse. L'ordre de grandeur est de **quelques centaines de kJ·mol^{-1}**.

b) Distance interatomique

Suivant le type d'atomes reliés, et du nombre de liaisons, on constate des différences de longueur de liaison :

Liaison NN	NH_2NH_2	HN=NH	$N \equiv N$
d_{NN} (pm)	145	125	110

Liaison CC	CH_3CH_3	CH_2CH_2	$HC \equiv CH$
d_{CC} (pm)	154	134	120

Les données précédentes montrent que la distance entre deux atomes liés ne dépend pas seulement de la nature des atomes en interaction mais de façon générale de l'édifice auquel ils appartiennent.

I.2 Bases du modèle de Lewis des molécules et ions

Ce modèle a été élaboré au début du vingtième par le chimiste américain Gilbert Newton Lewis. L'idée fondatrice est que la liaison chimique est due à un partage d'électrons entre atomes. Les électrons concernés sont ceux qui sont les moins liés aux atomes, donc les électrons de valence. Les parties suivantes rappellent et précisent les règles qui permettent d'établir les formules des molécules et des ions. Le grand mérite du modèle de Lewis est sa simplicité : il permet de rationaliser de nombreuses observations.

a) Nombre d'électrons de valence des atomes des blocs s et p

Le comportement des électrons périphériques, peu liés au noyau, est au cœur des propriétés chimiques d'un élément. On distingue ainsi deux sortes :

*
- les **électrons de valence** : ce sont les électrons de nombre quantique n le plus élevé auxquels sont ajoutés le cas échéant les électrons d'une sous-couche non saturée. Ils régissent la réactivité.
- les **électrons de cœur** : ce sont les autres électrons qui sont plus liés et proches du noyau.

Exemples d'électrons de valence :

- carbone $1s^2\mathbf{2s^2 2p^2}$ (4 électrons de valence) ;
- azote$1s^2\mathbf{2s^2 2p^3}$ (5 électrons de valence) ;
- sodium $1s^2 2s^2 2p^6\mathbf{3s^1}$ (1 électron de valence).

Le nombre d'électrons de valence est donc lié à la position dans la classification périodique : 1 électron de valence pour la 1ère colonne, 2 pour la 2ème, 3 pour la 15ème, 4 pour la 16ème, etc.

Les représentations de Lewis concernent essentiellement les molécules constituées d'atomes des blocs s et p de la classification périodique. Les tentatives de description par cette même technique des

molécules comportant des atomes des blocs d ou f ne permettent pas en général de déduire de façon satisfaisante les propriétés chimiques ou physiques réellement observées. Les principes qui suivent dans ce chapitre sont appliqués essentiellement à des molécules ne comportant que des atomes des blocs s et p. Nous verrons cependant quelques cas de molécules faisant intervenir des atomes du bloc d et nous montrerons les limitations de ces cas.

Les métaux du bloc d nécessitent un modèle plus élaboré, comme celui des orbitales moléculaires, lequel dépasse le cadre de ce cours.

b) Représentation de Lewis des atomes

Le nombre d'électrons de valence est en lien avec la structure de Lewis des atomes. On représente des doublets non liants pour deux électrons appariés, et un point pour un électron célibataire (qui va contribuer aux liaisons chimiques). Par exemple pour l'oxygène, il y a 6 électrons de valence dont deux électrons non appariés, d'où la structure $\cdot\overline{\underline{O}}\cdot$, pour l'azote avec 5 électrons de valence $\cdot\overline{\underset{\cdot}{N}}\cdot$.

Exercice

Faire de même pour le soufre ($Z = 16$), et le chlore $Z = 17$.

Soufre : avec 6 électrons de valence $\cdot\overline{\underline{S}}\cdot$, chlore : 7 électrons de valence $|\overline{\underline{Cl}}\cdot$.

c) Règles de stabilité

On a pu observer précédemment que certains atomes étaient stables sous forme ionique s'ils gagnaient ou perdaient des électrons de sorte à remplir leurs couches électroniques. Par exemple : $C\ell^-$ ou Ca^{2+} ont la même structure $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$, Na^+ la structure $1s^2 2s^2 2p^6$. Ils possèdent tous **huit électrons de valence**, on parle alors d'un **octet**.

Règle de l'octet

* Pour la plupart des composés stables constitués d'atomes des blocs s et p, chaque atome partage autant d'électrons que nécessaire pour saturer leur couche de valence (que ce soit en formant des ions ou des liaisons). Leur configuration électronique tend alors vers la configuration électronique du gaz noble le plus proche. **Cette règle doit être impérativement respectée pour les éléments de la deuxième période.**

NB : pour l'hydrogène et l'hélium, on parle de la règle du **duet**, comme il ne peut y avoir au plus que deux électrons.

Cette règle n'est pas universelle, et comporte des exceptions importantes que nous observerons par la suite.

La **valence d'un élément chimique** v est le nombre de liaisons que peut former cet élément pour saturer la couche de valence. Par exemple : carbone $1s^2 2s^2 2p^2$, $v = 4$, oxygène $1s^2 2s^2 2p^4$, $v = 2$.

d) Électronégativité et type de liaison

Définition

* L'**électronégativité** χ est une notion relativement empirique, caractérisant l'aptitude d'un atome à attirer à lui le cortège électronique d'un autre atome qui lui est proche. Il s'agit d'un nombre sans dimension, et plus sa valeur est grande, plus le cortège est attiré.

Plusieurs échelles d'électronégativité existent, on va détailler celle de Pauling (la plus couramment utilisée de nos jours) basée sur l'énergie de liaison, énergie à fournir à l'état gazeux pour rompre la liaison entre deux entités A et B : on la note D_{AB}. Dans l'échelle de Pauling, la différence d'électronégativité entre deux atomes suit la relation

$$|\chi_A - \chi_B|^2 = k(D_{AB} - \sqrt{D_{AA} D_{BB}}) \tag{1.1}$$

Une référence est nécessairement prise, on fixe pour l'hydrogène $\chi_H = 2{,}2$.

On distingue deux types de liaisons selon l'électronégativité des espèces :

- la **liaison ionique** due aux forces électrostatiques entre ions de charges opposées ou entre deux atomes d'électronégativité très différente ;
- la **liaison covalente** par la **mise en commun de deux électrons de valence**, pour des électronégativités proches.

I.3 Représentation des molécules ou ions

a) Représentation pour un ion monoatomique

On applique la même représentation de Lewis que pour un atome, mais en considérant les charges ajoutées (anions) ou enlevées (cation). Par exemple :

- chlore : 7 électrons de valence $|\underline{\overline{\mathrm{Cl}}}\cdot$, l'ion $\mathrm{C}\ell^-$ se représente $|\underline{\overline{\mathrm{C}\ell}}|^{\ominus}$;
- Calcium : 2 électron de valence $\dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}\cdot$, l'ion Ca^+ se représenterait alors $\overset{\oplus}{\mathrm{Ca}}\cdot$.

b) Représentation pour une molécule ou un ion polyatomique

* Pour représenter la structure d'une molécule, plusieurs symboles sont utilisés : $\dot{\mathrm{A}}$ (électron célibataire), $\overline{\mathrm{A}}$ doublet non liant, $\overline{\overline{\mathrm{A}}}$ (lacune électronique), A —— B ou A ═ B ou A ≡ B (liaison simple, double ou triple).

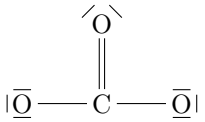
i) Nombre de doublets

* Pour pouvoir prévoir le nombre total de doublets, il suffit de compter le **nombre total d'électrons de valence N_v** au sein de la molécule, en n'oubliant pas de comptabiliser aussi la charge si la molécule est ionique. Par exemple pour l'ion carbonate CO_3^{2-} : $N_v = 4+3\times 6+2 = 24$ électrons, soit 12 paires d'électrons ou doublets.

ii) Enchaînement des atomes et doublets

Il faut connaître la répartition spatiale des atomes : soit il n'en existe qu'une, soit des techniques physiques ou chimiques permettent de le savoir. Retenez qu'en général les atomes les plus valents sont au centre de la molécule et que la liaison O —— O est rare.

* Ici pour CO_3^{2-}, il vient assez naturellement le résultat ci-dessous. On vérifie bien que cette configuration suit bien la règle de l'octet. Mais où se placent les charges ?



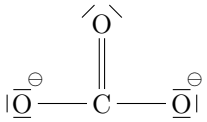
iii) Charges formelles

Charge formelle

* La charge formelle c_F indique la charge q portée par l'atome : $q = c_F e$. Elle se calcule en comparant le nombre d'électrons de valence entourant l'atome seul n_V avec celui dans la molécule $n_{V,m}$, sachant qu'un doublet liant compte pour 1 électron (comme liaison covalente), et un doublet non liant pour 2 électrons :

$$\boxed{c_F = n_V - n_{V,m}} \tag{1.2}$$

* Par exemple pour CO_3^{2-}, $c_F(C) = 4-4 = 0$, $c_F(O) = 6-6$ pour celui du haut, et ceux sur les côtés sont tels que $c_F(O) = 6-7 = -1$: ils portent une charge négative, symbolisée par un moins dans un rond :



Une représentation de Lewis sera d'autant plus représentative que les **charges formelles sont de valeur faible, éloignées les unes des autres et portées en cohérence avec l'électronégativité** (charges négatives portées par les atomes les plus électronégatifs et inversement).

iv) Exemples

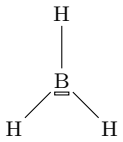
Cas simples : H_2O, CH_4, NH_3, HCO_2H, $HC\ell O$, CO, SO_4^{2-}, NO_3^-.

I.4 Ecarts à la règle de l'octet

Il existe néanmoins des cas qui pourraient vous surprendre. Rappelez-vous que la théorie de Lewis n'est pas toujours vraie, mais permet de mettre en évidence certaines propriétés intéressantes.

i) Lacune électronique

Certaines molécules existent mais ne suffisent pas à vérifier la règle de l'octet, comme par l'exemple le trihydrurobore BH_3 possédant $N_V = 3+3\times 1 = 6$ électrons de valence, donc trois paires de valences, insuffisant pour satisfaire la règle de l'octet. On symbolise l'orbitale vide de l'atome de bore par une lacune électronique.

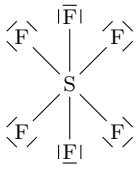


La lacune présente un caractère particulier à la molécule, elle est dite **électrophile**, car elle a envie de récupérer des électrons sur d'autres molécules...

ii) Hypervalence

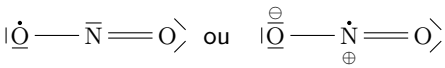
Certaines analyses spectroscopiques de molécules montrent que certains atomes tels que le soufre dans la molécule de SF_6 sont entourés de plus de quatre doublets électroniques : on parle d'atomes **hypervalents**. Ce phénomène est bien évidemment exclu pour les atomes de la deuxième période (C,N et O particulièrement).

Cela s'explique physiquement à l'aide de la description orbitalaire : certains niveaux d'énergie sont proches de ceux en cours de remplissage et peuvent aussi conduire à la formation de liaison. Dans le cas du soufre, les orbitales $3d$ sont très proches en énergie des orbitales $3p$.



iii) Électrons célibataires

Cas rare car en général cela ne représente pas l'état physique dans lequel on trouve une molécule, il se peut que le nombre N_V soit impair, ce qui conduit à $E\left[\frac{N_V}{2}\right]$ paires d'électrons + un électron célibataire. Citons en exemple le dioxyde d'azote NO_2 où $N_V = 5 + 2 \times 6 = 17$. Une représentation de Lewis possible est



iv) Formes mésomères

Les deux formes précédentes constituent ce qu'on appelle des **formes mésomères** d'une même molécule, c'est-à-dire des représentations différentes associées à une même molécules. On les indique avec une double flèche, et on précise en général le mouvement des électrons ou doublets entre les différentes représentations :

Représentation du benzène, de l'ion acétate et CH_2CHO^- avec discussion de la représentativité.

II. Géométrie et polarité des molécules

II.1 Electronégativité et polarisation d'une liaison

a) Expérience

On constate d'après la vidéo (https ://www.youtube.com/watch ?v=QROSCx4fYFc) que la réactivité des alcalins augmente à mesure que l'on descend la colonne. Il s'agit de très bons réducteurs, c'est-à-dire qu'ils cèdent très facilement un électron.

* De la même manière, les éléments du bloc p ont des propriétés oxydantes, en particulier les halogènes. L'expérience montre que le chlore est plus oxydant que le brome, lui-même plus oxydant que l'iode. Le pouvoir oxydant semble donc diminuer à mesure qu'on descend dans la classification périodique. Comment l'interpréter ?

b) Évolution dans la classification périodique

On constate expérimentalement que l'**électronégativité croît lorsqu'on se déplace de gauche à droite sur une ligne, ainsi que de bas en haut sur une colonne**.

> ⚠ Il peut être hasardeux de comparer autrement que sur une ligne ou une colonne.

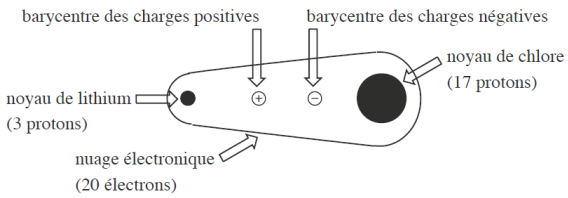
L'élément le plus électronégatif est le fluor, tandis que celui qui l'est le moins est le césium. Ainsi le caractère réducteur est associé aux éléments ayant une faible électronégativité, et le caractère oxydant à une forte électronégativité.

Cela explique donc certaines tendances dans la classification :

*
- le pouvoir réducteur diminue quand on se déplace sur une ligne de gauche à droite ainsi que lorsqu'on se déplace de bas en haut sur une colonne, comme l'électronégativité croît ;
- inversement le pouvoir oxydant croît pour le même parcours d'une ligne ou d'une colonne.

c) Polarisation d'une liaison

Considérons la molécule de $LiC\ell$ constituée d'atomes d'électronégativité très différente. SI on regarde la distribution des charges au sein de la molécule, on constate que le chlore capte une grande partie des électrons du nuage électronique :



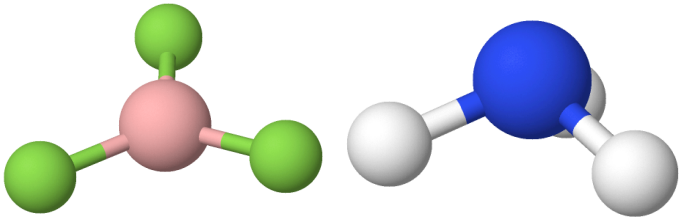
On dit alors que la **liaison est polarisée**, car on peut distinguer une zone de déficit de charges négatives (pôle +) et une autre d'accumulation d'électrons (pôle -), ce qui se traduit par un barycentre des charges positives distinct des charges négatives.

II.2 Moment dipolaire permanent d'une molécule

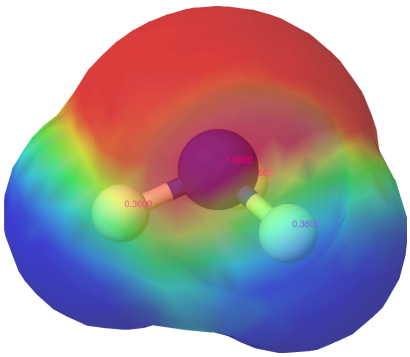
a) Géométrie d'une molécule

La répartition dans l'espace des atomes d'une molécule n'est pas exigible, elle vous sera toujours donnée. Elle repose sur un principe de **minimisation de l'énergie**, en tenant compte des répulsions de charges identiques et attractions de charges de signe opposé.

Par exemple :



- la molécule de trifluorure de bore BF_3 (gauche) est plane, pour maximiser la répulsion entre atomes de fluor, possédant une charge formelle négative
- la molécule d'ammoniac NH_3 prend la forme d'une pyramide à base triangulaire, car l'atome d'azote comprend un doublet non liant, occupant beaucoup de place (il y a alors répulsion électronique plus grande entre les électrons de l'hydrogène et ceux de l'azote, comme illustré sur la simulation ci-dessous).



b) Principe

La distribution de charges d'un édifice polyatomique n'est pas homogène : du fait des charges formelles ou de la différence d'électronégativité qui induit des **charges partielles** (car alors le doublet électronique n'est pas partagé équitablement entre les deux atomes), le barycentre des charges positives P et négative N n'est pas toujours confondu.

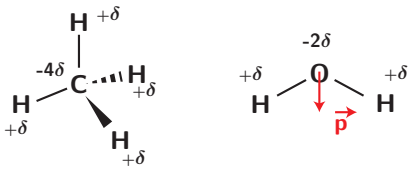
Moment dipolaire

* On définit alors le **moment dipolaire** par

$$\boxed{\vec{p} = q\overrightarrow{NP}} \tag{1.3}$$

avec q la charge positive totale. Lorsque $\vec{p}$ est non-nul, on parle de molécule **polaire** (exemple : eau) ; **apolaire** sinon (ex : CH_4).

* Un point important lié à ces exemples est que ces résultats sont très dépendants de la géométrie spatiale de la molécule (par exemple H_2O : le résultat ne sera pas le même si la molécule était linéaire). La géométrie n'a pas à être connue, et doit toujours vous être donnée : elle traduit toujours une minimisation de son énergie.



Retenez que le moment dipolaire est une grandeur relativement petite, elle s'exprime en C·m ou en Debye avec 1 D = 3,33·10^{-30} C·m. Pour l'eau, très polaire, $p = 1{,}83$ D.

c) Exemples

Propanone CH_3COCH_3, ammoniac NH_3,méthane, HF, $\mathrm{CH_3C\ell}$, cyclohexane, ...

Propanone polaire (CO) ; ammoniac polaire aussi, géométrie pyramide à base triangulaire ; HF très polarisée donc polaire, et $\mathrm{CH_3C\ell}$ de forme tétraédrique (un peu déformée), et polaire car $\chi(\mathrm{C\ell}) > \chi(\mathrm{C})$.

III. Interactions entre entités

Outre les liaisons chimiques vues précédemment, les interactions physiques entre différentes molécules donnent lieu à des propriétés intéressantes en terme de réactivité, de miscibilité, de changements d'états,... que nous nous proposons d'étudier. Il en existe plusieurs types, dites **liaisons faibles**, selon les éléments en interaction. Globalement, ce phénomène physique relève de l'électrostatique ou de l'électromagnétisme.

III.1 Interactions de Van der Waals

a) Différents types d'interaction

Les interactionns de Van der Waals (VdW) incluent trois types possibles :

- les interactions de Keesom entre dipôles permanents ;
- les interactions de Debye entre des dipôles permanents et des dipôles induits (le dipôle crée un champ électrique qui modifie la distribution de charges d'une molécule apolaire : elle se polarise, et ce d'autant plus qu'elle contient des atomes volumineux : on parle de **polarisabilité**.) ;
- les interactions de London entre dipôles instantanés (les électrons étant en mouvement, même si en moyenne les barycentres des charges positives et négatives sont confondues, leur position fluctue).

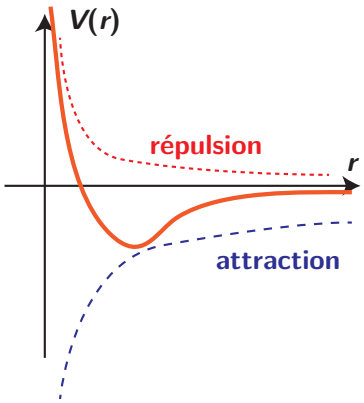
Leur énergie potentielle est de la forme $E_{\mathrm{p,VdW}} = -\dfrac{C}{r^6}$.

b) Modèle de Lennard-Jones

Les trois types d'interaction sont attractives et de l'ordre de quelques kJ·mol^{-1}. Il existe néanmoins à courte distance des forces répulsives entre électrons et noyaux. On utilise alors un potentiel répulsif de la forme $E_{\mathrm{p,a}}(r) = \dfrac{A}{r^{12}}$ avec A constante positive. Le potentiel dit de **Lennard-Jones** est la somme de toutes les contributions précédentes :

$$E_{\mathrm{p}}(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^{6}}$$

dont l'allure est représentée ci-contre. Il apparaît un minimum, qui correspond à la distance d'équilibre entre les deux molécules en interaction.



À retenir

Les interactions de VdW sont de très courte portée et d'énergie de l'ordre de 1 kJ·mol^{-1}. Plus elles sont importantes, meilleure sera la cohésion entre les molécules (et donc plus il faudra d'énergie pour effectuer un changement d'état).

c) Influence sur la température de changement d'état

L'évolution de certaines températures de changement d'état peuvent s'expliquer par l'intensité des interactions attractives entre les molécules : plus l'interaction entre atomes ou molécules est importante, plus la température de changement d'état sera élevée.

Par exemple pour les gaz rares :

Gaz rare	He	Ne	Ar	Kr	Xe
T_{fus} (K)	3	24	84	117	161

Plus on descend dans la classification, plus le volume des atomes augmente, ce qui induit une augmentation de la polarisabilité et donc des interactions de Van der Waals.

III.2 Liaison hydrogène

La prise en compte des interactions de Van der Waals uniquement ne permet pas d'expliquer certaines températures de changement d'état, beaucoup plus élevées que ce qui peut être prédit : cela signifie qu'une autre interaction n'a pas été prise en compte : **la liaison hydrogène**.

Définition

* On appelle liaison hydrogène (ou liaison H) l'interaction **attractive** qui se développe entre le doublet non liant de B et l'hydrogène de la molécule de type A−H. A et B doivent être fortement électronégatif (pour que B soit un site donneur, et que H devienne par A un site accepteur).
Ces interactions sont plus intenses que les interactions de VdW : entre 10 et 40 kJ·mol^{-1}.

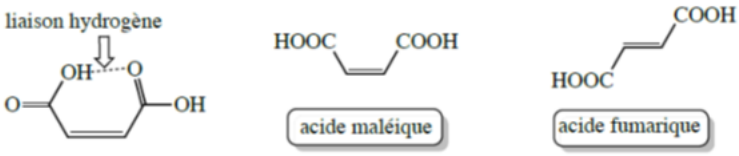
On note deux types d'influence :

- dans le cas de liaisons hydrogènes inter-moléculaires : il y a une augmentation de la température de fusion car les interactions sont plus intenses entre les molécules (il faut donc plus d'énergie pour briser les interactions entre molécules) ;
- dans le cas de liaisons hydrogènes à l'intérieur de la molécule : diminution de la température de fusion car il y a moins d'interaction entre molécules.

Exercice

Interpréter les températures de changement d'état des différents composés :

- l'acide maléique a sa température de fusion à 130 °C, pour 226 °C pour l'acide fumarique !



- H_2O a une température d'ébullition de 100 °C tandis que H_2S (avec S le soufre, juste en dessous de l'oxygène dans la classification), va avoir une température d'ébullition à près de −70 °C.

Correction :

- L'acide fumarique développe des liaisons hydrogène inter-moléculaires, ce qui rend la cohésion plus importante, et une température de fusion bien plus grande que l'acide maléique, où existe des liaisons intra-moléculaires.
- l'eau développe des liaisons hydrogène inter-moléculaires, ce qui n'est sans doute pas le cas de H_2S, comme le soufre est moins électronégatif que l'oxygène.

IV. Solvants

Les solvants jouent un rôle fondamental en chimie : ils permettent de dissoudre des réactifs, permettent ou non la rencontre de réactifs pour effectuer ou non une réaction, ou peuvent encore purifier ou isoler un produit.

IV.1 Caractéristiques

Trois éléments caractérisent globalement bien un solvant, *bien que l'expérience soit la meilleure façon de connaître son comportement*.

a) Permittivité relative

ϵ_r est la permittivité relative : elle va nous permettre de savoir si le solvant est efficace pour **séparer les paires d'ions**, c'est-à-dire s'il est **dissociant** ou non. Plus ϵ_r est élevé, moins l'interaction coulombienne entre ions de charge opposée est importante, plus les ions sont séparés.

Ex : dans l'eau ($\epsilon_r \simeq 80$), on trouvera K^+ et $C\ell^-$ complètement dissociés, tandis que dans l'acide acétique ($\epsilon_r \simeq 6$) on observera 99,9% de paires d'ions (c'est-à-dire d'ions accolés).

b) Polarité

La valeur du moment dipolaire d'un solvant va avoir deux effets si elle est importante :

- un **effet ionisant**, car le champ électrique créé par le moment dipolaire va influer sur la répartition de charge d'une molécule partiellement ionique (exemple $\mathrm{H{-}C\ell}$ va devenir une paire d'ions $\mathrm{H^+C\ell^-}$ dans un tel solvant) ;
- un **effet solvatant** envers les ions et les molécules dipolaire, c'est-à-dire une création d'interactions attractives stabilisantes entre ces espèces et le solvant.

On parle de **solvant polaire** lorsque ce dernier parvient à solubiliser des espèces ioniques ou possédant un moment dipolaire (c'est évidemment en lien avec la valeur du moment dipolaire ainsi que ϵ_r, néanmoins il est parfois délicats de tirer des conclusions sans faire l'expérience). Dans le cas contraire le solvant est **apolaire**.

c) Proticité du solvant

Un solvant est dit **protique** s'il est constitué de molécules potentiellement donneuses de protons H^+. Il faut impérativement que l'atome d'hydrogène dans chaque molécule soit polarisé positivement. Exemples : eau, alcools, acides carboxyliques. Il est dit **aprotique** sinon.

d) Bilan

On distingue trois types de solvants :

- solvants **polaires protiques** : eau, alcools, ...
- solvants **polaires aprotiques** : propanone, DMSO (diméthylsulfoxyde),...
- solvants **apolaires aprotiques** : cyclohexane C_6H_{12}, toluène, THF,...

IV.2 Mise en solution d'une espèce chimique

a) Étapes de dissolution possibles

Lorsqu'on place un composé dans un solvant, il peut se produire différentes étapes :

- **Ionisation** si le composé est initialement partiellement ionique : on crée une paire d'ion (ex : $\mathrm{HC\ell} \longrightarrow \mathrm{H^+C\ell^-}$). Favorisé dans le cas d'un solvant polaire.
- **Dissociation** : séparation de la paire d'ions (ex : $\mathrm{H^+C\ell^-} \longrightarrow \mathrm{H^+ \cdot ....C\ell^-}$). Favorisé lorsqu'un solvant possède une forte permittivité relative.
- **Solvatation** (étape la plus courante) lorsque sont créées des interactions attractives entre le solvant et le composé (ex : $\mathrm{H^+} \longrightarrow \mathrm{H^+_{(aq)}}$). Cette étape est favorisée si le solvant est polaire, avec une permittivité relative ϵ_r élevée et éventuellement protique.

Quelques exemples d'applications concernant la solvatation :

- un solvant polaire protique solvate fortement un anion (grâce aux liaisons hydrogènes) ;
- un solvant polaire aprotique solvate quant à lui plus facilement les cations (à l'aide de doublets non liants) et peu les anions qui seront donc plus réactifs ;
- un solvant apolaire aprotique solvate très peu les ions.

b) Solubilité d'un constituant, miscibilité de solvants

Il faut retenir que ce qui se ressemble s'assemble (dans la plupart des cas !). On parle de **solubilité** pour un composé que l'on cherche à dissoudre dans un solvant, et de **miscibilité** entre deux solvants que l'on mélangerait.
Quelques exemples :

- l'acide éthanoïque est très soluble dans l'eau (liaisons hydrogènes possibles), mais le diiode non (car c'est une espèce apolaire et aprotique !) ;
- l'eau et l'éthanol sont très miscibles (deux solvants polaires protiques), mais pas avec le cyclohexane ;
- en général les solutions aqueuses ne sont pas miscibles avec les solvants dits organiques (éther, hydrocarbure, ...), ces derniers étant souvent apolaires et/ou aprotiques.

c) Applications

Citons l'extraction d'espèces chimiques via une ampoule à décanter et l'emploi de solvants non miscibles, mais également les techniques de chromatographie où la séparation d'espèces (par exemple sur une couche de silice) est reliée aux interactions entre le solvant, le support et l'espèce chimique (ce qui va imposer des rapports frontaux différents). On peut aussi expliquer le choix de certains solvants lors de réactions chimiques, si on veut qu'une espèce soit plus ou moins solvatée, et donc moins ou plus réactive et / ou présente en solution.

Exercices

1.1 L'élément manganèse

1. Donner la structure électronique fondamentale de l'atome de Manganèse ($Z = 25$).
2. À quel bloc appartient cet élément ? Pourquoi ? Est-ce un métal ?
3. Quels sont les degrés d'oxydation (c'est-à-dire le nombre de charges que l'on peut enlever ou ajouter "facilement") accessibles au Manganèse ? Quels sont les plus stables a priori ?
4. S'attend-on à ce que son électronégativité soit plus grande que le potassium, appartenant à la même période et dont on rappellera le nom de la famille à laquelle il fait partie ? Que peut-on dire de l'yttrium ($Z = 39$) ?
5. Déterminer, sans regarder la classification et en justifiant soigneusement, le numéro atomique juste au-dessus et juste en-dessous de l'yttrium.

---

1. Il s'agit de $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^5$.
2. Il s'agit d'un élément du bloc d, étant donné que sa dernière couche remplie ou en cours de remplissage est la $3d$. Il s'agit d'un métal.
3. On demande ici les différents ions que l'on pourrait former. On peut s'attendre à Mg^+, Mg^{2+}, mais peut-être aussi Mg^- ou encore d'autres... On peut imaginer vider ou remplir certaines sous-couches. Par contre, on peut s'attendre un peu plus à trouver l'ion Mg^{2+} car on vide alors entièrement la sous-couche $4s$ (attention, il s'agit d'un cas où la structure électronique finit en $3d$, donc on enlève d'abord sur la $4s$).
4. On sait que le potassium est un alcalin, première colonne de la classification. Comme l'électronégativité croît suivant une période (ligne), l'électronégativité du potassium sera plus faible que celle du manganèse. Concernant l'yttrium, si on écrit sa structure électronique : $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^{10}\,4p^6\,5s^2\,4d^1$. Il n'est donc ni dans la même colonne ni la même ligne que le manganèse : on ne peut donc RIEN dire ! !
5. L'élément juste au-dessus de l'yttrium doit avoir la même configuration de valence, donc $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^1$, c'est-à-dire $Z = 21$, tandis que l'élément juste en dessous aura sa structure électronique finissant par $5d^1$, soit $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^1 0\,4p^6\,5s^2\,4d^{10}\,5p^6\,6s^2\,4f^{14}\,5d^1$, donc $Z = 71$.

> Ne pas raisonner, car c'est assez courant, en ajoutant ou enlevant 18, comme il s'agit du nombre de colonnes de la classification. Pour les 2 premières lignes, ça ne va pas marcher, mais c'est aussi le cas dès que le bloc f entre en jeu...

1.2 Stabilité

1. Rappeler ce que sont les gaz nobles. Où se situent-ils dans la classification périodique ?
2. Qu'est-ce qui justifie la stabilité des ions suivants : Cu^{2+} ; Li^+ ; I^-
3. À votre avis, sous quelle forme s'attend-on à trouver l'élément Baryum ($Z = 56$) ?

---

1. Il s'agit de gaz ayant l'intégralité de leur couches remplies (et non juste une sous-couche entièrement remplie). Cela leur confère une grande stabilité, et ils sont généralement inertes, c'est-à-dire qu'ils ne vont pas réagir chimiquement. Il se situent dans la dernière colonne de la classification.
2. Cu^{2+} (alcalino-terreux), Li^+ (alcalin) et I^- (halogène), acquièrent la structure électronique du gaz noble ! Par conséquent leurs couches sont entièrement remplies, ce qui explique leur stabilité.
3. En suivant le même raisonnement, et avec la structure électronique du baryum étant $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^6\,4s^2\,3d^1 0\,4p^6\,5s^2\,4d^{10}\,5p^6\,6s^2$, on le trouvera certainement sous la forme Ba^{2+}, vidant ainsi la sous-couche $6s$!

1.3 Quelques molécules simples

Pour chacune des molécules suivantes, établir la représentation de Lewis des molécules (en suivant les étapes du cours). On n'oubliera pas les charges formelles éventuelles.

1. Dans l'atmosphère : O_2, CO_2, N_2, H_2O.
2. Les gaz naturels : CH_4 (méthane) ; C_2H_6 (éthane) ; C_4H_{10} (butane).

3. Quelques alcools (présence du groupe $-OH$) : CH_4O (méthanol) ; C_2H_6O.
4. Autres gaz ou solvants : H_2 (dihydrogène) ; CO (monoxyde de carbone) ; NO (monoxyde d'azote) ; $C_2H_5OC_2H_5$ (éther diéthylique) ; C_6H_6 (benzène) ; CH_3COCH_3 (acétone).
5. Quelques acides : HCOOH (acide méthanoïque) ; CH_3COOH (acide éthanoïque) ; HCl (acide chlorhydrique) ; $HCONH_2$ (méthanamide) ; HCN (acide cyanhydrique) ;
6. Famille des alcènes et alcynes : C_2H_4 (éthène) ; C_3H_6 (propène) ; C_2H_2 (éthyne) ;
7. Quelques ions : NH_4^+ (ammonium) ; NO_2^- (nitrite) ;NO_3^- (nitrate) ; ClO^- (hypochlorite) ;
8. Composés issus de l'oxygène : O_3 ; H_2O_2 ;
9. Dérivés halogénés :I_2 ; I_3^- ; IO_3^-.

1.4 D'autres molécules

On s'aidera de la classification périodique pour déterminer le nombre d'électrons de valence des espèces inconnues.

1. Donner la représentation de Lewis de ces molécules suivantes : PCl_5 ; H_2SO_4 ; SF_6.
2. Quelle règle n'est plus respectée dans ces représentations ? Rappelez-en le principe.
3. Faire de même pour ces ions : MnO_4^- ; SO_4^{2-} ; PO_4^{3-}.

1.5 Solubilité de différents gaz

On indique ci-dessous les valeurs de la solubilité s de plusieurs gaz dans l'eau à 20 °C, exprimée en mol·L^{-1} sous pression atmosphérique :

Gaz	H_2	CH_4	C_2H_6
s	$8{\cdot}10^{-4}$	$1{,}5{\cdot}10^{-3}$	$2{,}0{\cdot}10^{-3}$

1. Justifier que les molécules sont apolaires. Comment peut-on interpréter l'évolution constatée, à l'aide des interactions de Van der Waals ?

On indique de même pour deux gaz triatomiques :

Gaz	CO_2	SO_2
s	$3{,}8{\cdot}10^{-2}$	1,77

2. Comment peut-on interpréter l'importante différence observée ?
3. Cette même solubilité s est de 31,1 mol·L^{-1} dans le cas de l'ammoniac NH_3. Comment expliquer une valeur si importante en comparaison de toutes les autres valeurs qui précèdent ?

1.6 Recristallisation

L'objectif de l'exercice est de purifier un échantillon solide d'acide fumarique par recristallisation dans l'eau. Le solide étudié contient essentiellement de l'acide fumarique ((E)-HOOC$-C_2H_2-$COOH) et peut contenir de petites quantités d'acide maléique ((Z)-HOOC$-C_2H_2-$COOH) ou d'acide benzoïque (C_6H_5-COOH). On donne ci-dessous les solubilités des différentes espèces dans l'eau, en g·L^{-1}, supposées indépendantes de la présence d'autres espèces dissoutes :

T (K)	Maléique	Fumarique	Benzoïque
298	790	7,0	2,4
373	4000	100	75

1. Quel est le principe de la recristallisation ?
2. Représenter les structures de Lewis des molécules d'acide maléique, fumarique et benzoïque.
3. Quels sont les paramètres qui influent sur la solubilisation d'une espèce chimique dans l'eau ? Expliquer la grande différence de solubilité entre l'acide maléique et fumarique dans l'eau.

4. On envisage la recristallisation dans l'eau d'un échantillon contenant 10,0 g d'acide fumarique et 1,0 g d'acide maléique. Calculer le volume minimal d'eau nécessaire pour effectuer cette recristallisation en ayant intégralement dissous l'échantillon à 100 °C ?

5. Avec ce volume d'eau, calculer la masse d'acide fumarique solide isolée après filtration à 25 °C. Cet acide obtenu est-il pur ?

6. Quel inconvénient peut présenter l'utilisation d'un volume d'eau supérieur au volume minimal ?

7. On envisage désormais la recristallisation dans l'eau d'un échantillon contenant de l'acide benzoïque et 10,0 g d'acide fumarique. À quelle condition sur la masse m d'acide benzoïque présente dans l'échantillon la recristallisation dans le même volume d'eau peut-elle donner de l'acide fumarique solide pur à 25 °C ?

1.7 Températures de changement d'état

On indique ci-après les valeurs de températures d'ébullition de composés non polaires :

Corps	H_2	N_2	O_2	F_2	$C\ell_2$	Br_2
T (K)	20	77	90	85	238	331

1. Interpréter l'évolution constatée.

2. Interpréter les valeurs des températures d'ébullition de composés polaires de taille comparable :

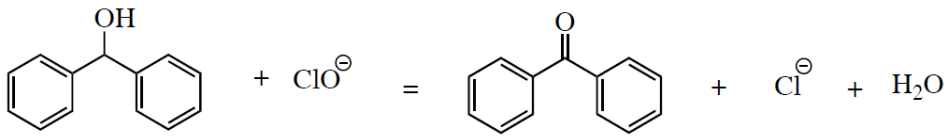
Composé	PH_3	H_2S
T (K)	185	212
Moment dipolaire (D)	0,55	0,97

3. Parmi la liste des substances suivante : hélium, argon, méthane CH_4, acide éthanoïque CH_3COOH, indiquer la substance possédant la température de fusion la plus basse, et la plus haute, en justifiant simplement.

4. La température de fusion du (E)-1,2-dichloroéthène est $T = 321{,}7$ K tandis que la forme (Z) est plus élevée et vaut $T = 342{,}1$ K. Interpréter cette différence.

1.8 Oxydation

On étudie l'oxydation du diphénylméthanol par les ions hypochlorite $C\ell O^-$ dont le bilan s'écrit



L'ion hypochlorite est présent en phase aqueuse. Le diphénylméthanol est introduit solubilisé dans l'éthanoate d'éthyle (solvant organique).

1. Comment expliquer la grande solvatation des ions hypochlorite dans l'eau ?

2. Justifier le choix du solvant organique retenu : pourquoi ne pas avoir choisi un solvant organique de type alcool ?

3. Le ménage ne permet pas de réaliser efficacement la réaction. Fournir une explication.

4. On ajoute dans le mélange l'ion tétrabutylammonium $(C_4H_9)_4N^+$.

   (a) Pourquoi la solvatation de cet ion est-il notable dans chacun des deux solvants ? Quelle est la conséquence sur sa solubilité ?

   (b) La réaction a effectivement lieu, proposer une explication.