

# Corrigé exercice 21

## FORCES INTERMOLÉCULAIRES

### 1) Températures de fusion ou d'ébullition

On rappelle tout d'abord :

Pour un corps pur constitué de molécules, une température de fusion (ou d'ébullition) plus élevée traduit l'existence de forces **intermoléculaires** plus intenses.

a) Les dihalogènes sont bien entendu des molécules apolaires. Seules les forces de **van der Waals de type London** interviennent donc pour unir les molécules les unes aux autres.

Plus on descend dans une colonne du tableau périodique, plus la taille des atomes augmente.

Les électrons de valence étant plus loin du noyau, ils sont plus sensibles à l'action d'un champ électrique extérieur : il y a augmentation de la **polarisabilité** des atomes ( $F < Cl < Br < I$ ) donc des molécules  $X_2$ .

**Les forces de London augmentent donc en intensité de  $F_2$  à  $I_2$ .**

Pour  $F_2$  et  $Cl_2$ , elles sont trop faibles pour maintenir un état condensé à  $0^\circ C$  : ces corps simples sont gazeux.

Pour  $Br_2$ , le corps simple est liquide (mais très volatil, émission d'abondantes vapeurs rouges suffocantes quand on ouvre la bouteille !). Les forces de London sont suffisantes pour maintenir un état condensé, mais insuffisantes pour obtenir un solide cristallisé.

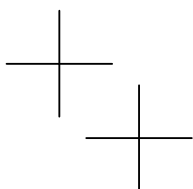
Pour  $I_2$ , les forces de London atteignent  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ce qui est très élevé pour ce type de force ; les molécules sont alors très liées les unes aux autres et on obtient un solide cristallin. Ce solide est assez volatil néanmoins ; il émet d'abondantes vapeurs violettes lorsqu'on le chauffe légèrement (sur un radiateur, une plaque chauffante...).

b) Les alcanes linéaires sont très peu polaires (car l'électronégativité de l'hydrogène est très proche de celle du carbone) ou même rigoureusement apolaires pour certains par raison de symétrie (méthane, éthane, butane, cyclohexane...). Ils ne donnent donc entre eux pratiquement que des forces de **van der Waals de type London**.

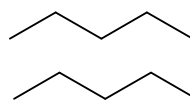
L'augmentation de la température d'ébullition avec la longueur de chaîne est un phénomène très général. Il s'explique simplement par l'augmentation du nombre d'atomes impliqués dans les forces de London, par l'augmentation globale de la taille du nuage électronique.

c) Les molécules ramifiées s'associent difficilement, car elles ne peuvent se rapprocher que par quelques atomes, les autres restant éloignés.

Les molécules linéaires peuvent s'assembler beaucoup plus efficacement et optimiser ainsi les forces de **van der Waals de type London**.



2 atomes de carbone  
sont proches



5 atomes de carbone  
sont proches

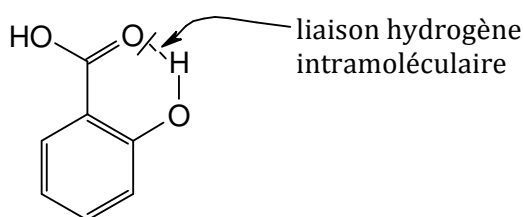
On rappelle que l'intensité des forces de Van der Waals décroît très rapidement avec la distance entre les atomes (en  $\frac{1}{d^6}$ ).

d) Le (*E*)-1,2-dichloroéthène est **apolaire** alors que l'isomère *Z* est **polaire** :



Les molécules de l'isomère Z s'attirent donc par des interactions électrostatiques dipôle permanent/dipôle permanent, c'est-à-dire qu'**en plus** des forces de **London**, l'isomère Z donnera lieu à des forces de **Keesom** (et de **Debye**) ; sa température d'ébullition est donc plus élevée que l'isomère E, qui ne donne que les forces de **London**.

e) Dans l'acide 2-hydroxybenzoïque, les deux fonctions s'associent par **liaison hydrogène intramoléculaire** (bonne distance entre les atomes, formant une sorte de cycle à six atomes) :



Dans l'acide 3-hydroxybenzoïque, les deux groupes OH sont trop éloignés pour former de telles liaisons intramoléculaires ; ils restent donc totalement disponibles pour réaliser des **liaisons hydrogène intermoléculaires** ; il y a donc davantage d'interactions **entre molécules**, d'où une température d'ébullition plus élevée.

f-i) Il faut déterminer quel type d'interactions interviennent entre les molécules proposées. Pour cela, on détermine tout d'abord **si les molécules possèdent un moment dipolaire**.

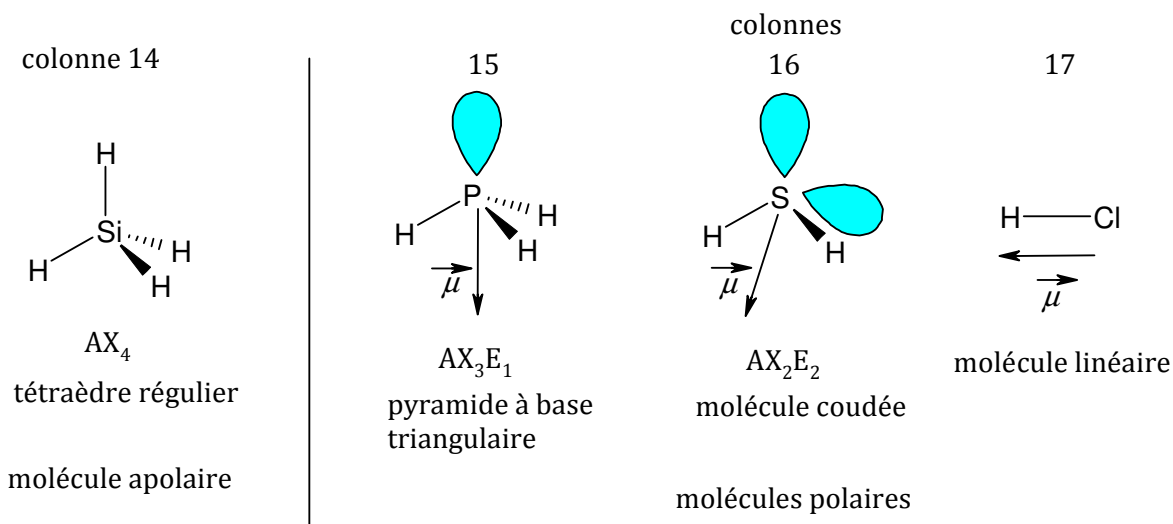
Le moment dipolaire d'une molécule étant la somme vectorielle des moments dipolaires de ses liaisons ( $\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i$ ), il faut commencer par déterminer la géométrie des molécules par la méthode VSEPR :

Colonne 14 : géométrie de type  $AX_4E_0$ , tétraèdre régulier, donc  $\vec{\mu} = \sum_i \vec{\mu}_i = \vec{0}$  : molécules **apolaires**.

Colonne 15 : géométrie de type  $AX_3E_1$ , pyramide à base triangulaire, les moments dipolaires de liaison ne s'annulent pas : molécules **polaires**.

Colonne 16 : géométrie de type  $AX_2E_2$ , molécules coudées avec un angle XAX légèrement inférieur à  $109^\circ$  ; les molécules sont donc **polaires**,  $\vec{\mu}$  étant bissecteur de l'angle XAX.

Colonne 17 : molécules possédant une liaison unique, polarisée car un atome d'halogène est plus électronégatif qu'un atome d'hydrogène.



Conclusion : les molécules de la colonne 14 sont les seules à être **apolaires** ; elle **ne** font donc entre elles **que des forces de van der Waals de type London** (moment dipolaire instantané / moment dipolaire induit).

Les molécules des autres colonnes étant **polaires, elles s'attirent davantage**, car elles réalisent des interactions de type Debye et surtout Keesom, entre moments dipolaires permanents. Ceci explique leur température de fusion plus élevée.

f-ii) En descendant dans une colonne du tableau périodique, les atomes sont de plus grande taille ; les électrons de valence sont donc plus loin de leur noyau, plus sensibles à l'action d'un champ extérieur ; **les molécules sont donc de plus en plus polarisables**.

Or on sait que les forces de van der Waals, de type Debye et surtout **London**, ont une intensité d'autant plus forte que les nuages électroniques sont polarisables.

Ceci explique l'augmentation de la température de fusion observée de haut en bas dans chaque colonne.

f-iii) Les molécules HF, H<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub> sont les seules à posséder des atomes d'hydrogène suffisamment polarisés + $\delta$  pour donner lieu à des **liaisons hydrogène**. Or on sait que les liaisons hydrogène sont des interactions particulièrement fortes. Ceci explique la température de fusion remarquablement élevée du fluorure d'hydrogène, de l'eau et de l'ammoniac.

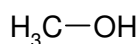
## 2) Miscibilité de solvants organiques avec l'eau

Dans le solvant eau, les molécules H<sub>2</sub>O, polaires ( $\mu = 1,86$  D), sont très fortement associées les unes aux autres :

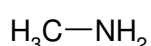
- par des forces de van der Waals (de type Keesom, Debye et London) ;
- et surtout par des **liaisons hydrogène**, chaque molécule étant associée à un grand nombre de ses voisines.

Ainsi, l'incorporation de molécules étrangères oblige des molécules d'eau à se séparer : c'est donc un processus a priori énergétiquement défavorable, à moins que la molécule étrangère reconstitue avec l'eau des interactions très fortes... Il faut donc déterminer quels types de forces peuvent donner avec l'eau chacun des solvants proposés.

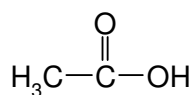
- Solvants miscibles avec l'eau en toute proportions :



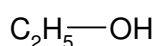
méthanol



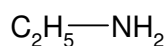
méthanamine



acide acétique



éthanol



éthanamine

Toutes ces molécules sont **polaires** (géométrie coudée autour de l'oxygène pour les alcools, pyramide à base triangulaire autour de l'azote pour les amines, triangulaire autour de carbone et coudée autour de l'oxygène pour l'acide acétique). Elles forment donc avec l'eau les trois types de forces de van der Waals. Mais surtout, ces molécules possèdent une **partie hydrophile** (des liaisons O – H ou N – H capables de **liaisons hydrogène** multiples avec l'eau) et une partie hydrophobe courte.

Lorsqu'elles sont dissoutes dans l'eau, elles établissent un nombre important de liaisons hydrogène, c'est pourquoi elles ont autant d'affinité pour l'eau :

