LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

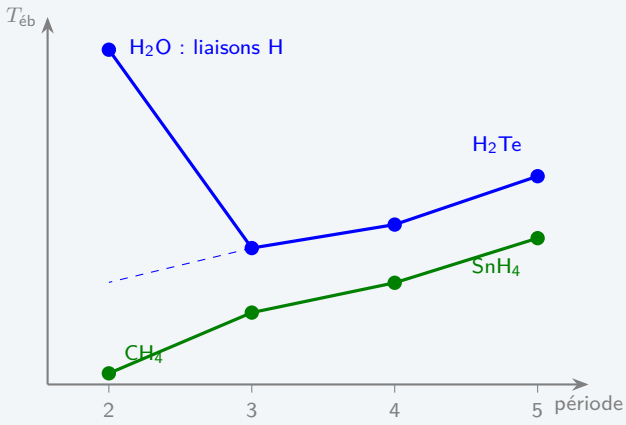
Classes préparatoires aux grandes écoles
MPSI — Physique-chimie
Année 2026-2027

AT3

STRUCTURE DE LA MATIÈRE

Relations entre structure et propriétés physiques

Interactions de Van der Waals — liaison hydrogène — changements d'état — solvants — solubilité et miscibilité



> *La science est l'asymptote de la vérité. Elle approche sans cesse et ne touche jamais.*
>
> — Victor Hugo, *William Shakespeare* (1864)

physionova
physionova.academy

Pr. CHARIFI
professeurcharifi@gmail.com

Simulation associée sur **PhysioNova**
« Interactions et températures d'ébullition »

AT3 — Structure et propriétés

Ce qu'il faut savoir faire à la fin du chapitre

- Décrire les interactions de Van der Waals (Keesom, Debye, London) et la liaison hydrogène ; connaître leurs ordres de grandeur énergétiques.
- Relier l'intensité des interactions intermoléculaires à la polarité, à la polarisabilité et à la présence de liaisons hydrogène.
- Interpréter l'évolution des températures de changement d'état d'une famille de corps purs.
- Caractériser un solvant moléculaire par son moment dipolaire, sa permittivité relative et son caractère protique.
- Décrire la mise en solution d'une espèce ionique ou moléculaire ; prévoir solubilité et miscibilité ; choisir un solvant (extraction, chimie verte).

Comment lire ce cours

Les résultats sont repérés par des étiquettes : R à connaître par cœur ; D démonstration à savoir refaire ; M méthode à maîtriser. La simulation PhysioNova « Interactions et températures d'ébullition » permet de comparer les températures d'ébullition de familles de molécules (alcanes, dihalogènes, hydrures) et d'identifier l'interaction intermoléculaire dominante.
Des **exercices d'application corrigés** sont placés juste après les notions qu'ils illustrent ; les exercices d'approfondissement et les classiques des concours, également corrigés, terminent le chapitre.

Table des matières

I Les interactions de Van der Waals . . . 3
I.1 Pourquoi les molécules s'attirent-elles ? . . . 3
I.2 Trois contributions . . . 3
I.3 Conséquences sur les températures de changement d'état . . . 4
II La liaison hydrogène . . . 5
II.1 Définition . . . 5
II.2 Ordres de grandeur . . . 5
II.3 Températures d'ébullition des hydrures . . . 6
III Solvants, solubilité et miscibilité . . . 7
III.1 Vocabulaire . . . 7
III.2 Grandeurs caractéristiques d'un solvant . . . 7
III.3 Mise en solution d'une espèce ionique . . . 7
III.4 Solubilité et miscibilité . . . 8
III.5 Extraction liquide-liquide . . . 8
III.6 Espèces amphiphiles . . . 9
IV Synthèse . . . 10
V Exercices d'approfondissement . . . 10
VI Classiques des concours . . . 11

I Les interactions de Van der Waals

I.1 Pourquoi les molécules s'attirent-elles ?

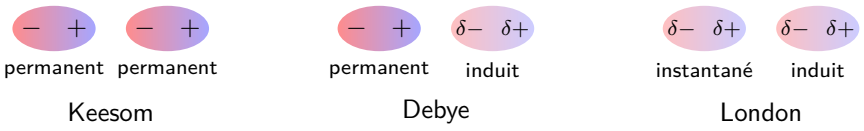
Un gaz se liquéfie quand on le refroidit ; le diiode, formé de molécules neutres et apolaires, est un solide à température ambiante. Il existe donc entre molécules des interactions attractives, beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes, mais qui suffisent à assurer la cohésion des liquides et des solides moléculaires. Elles sont toutes d'origine **électrostatique** : elles s'exercent entre les **dipôles** (permanents ou induits) portés par les molécules. Le physicien néerlandais J. D. van der Waals a été le premier à en tenir compte, en 1873, dans son équation d'état des fluides réels (T1).

I.2 Trois contributions

Définition — Interactions de Van der Waals R

- **Keesom** (dipôle permanent – dipôle permanent) : entre molécules polaires, qui tendent à s'orienter mutuellement ; d'autant plus intense que les moments dipolaires p sont grands ; l'agitation thermique la réduit.
- **Debye** (dipôle permanent – dipôle induit) : une molécule polaire crée un champ électrique qui déforme le nuage électronique d'une voisine (polaire ou non) et y induit un dipôle ; dépend de p et de la polarisabilité α de la molécule polarisée.
- **London** (dipôle instantané – dipôle induit) : les fluctuations du nuage électronique font apparaître à chaque instant un dipôle, qui en induit un dans les molécules voisines ; elle existe entre **toutes** les entités, même apolaires (gaz nobles), et croît avec la **polarisabilité**, donc avec la taille. C'est en général la contribution dominante.

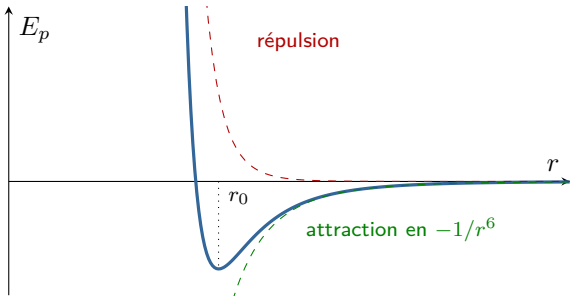
Les trois énergies d'interaction varient en $-1/r^6$ (r : distance entre molécules) : ce sont des interactions **attractives à très courte portée** (la force varie en $1/r^7$, bien plus vite que la force coulombienne en $1/r^2$). À très courte distance s'y ajoute une forte répulsion, due au recouvrement des nuages électroniques.



Les trois contributions aux interactions de Van der Waals : les dipôles s'orientent de façon à s'attirer.

Remarque

Les dipôles induits sont toujours orientés favorablement (ils « suivent » le dipôle qui les crée), alors que l'orientation mutuelle de deux dipôles permanents est contrariée par l'agitation thermique. C'est pourquoi l'interaction de London peut dominer même entre molécules polaires. Ordre de grandeur des contributions relatives : pour HCl, environ $80\,\%$ de London, $15\,\%$ de Keesom et $5\,\%$ de Debye ; pour NH_3, Keesom et London font jeu égal ; pour H_2O, très polaire et peu polarisable, Keesom l'emporte (environ $75\,\%$) ; pour CO, quasi apolaire, tout est dû à London.



Énergie potentielle d'interaction de deux molécules : le minimum, à la distance r_0 (quelques centaines de pm), a une profondeur de quelques $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

I.3 Conséquences sur les températures de changement d'état

Interprétation des températures de changement d'état R

Plus les interactions intermoléculaires sont intenses, plus il faut d'énergie (donc une température élevée) pour séparer les molécules : les températures de fusion et d'ébullition sont plus élevées.

- Dans une famille de molécules apolaires, $T_{éb}$ croît avec la taille, donc avec la polarisabilité (London).
- À taille comparable, une molécule polaire bout plus haut qu'une molécule apolaire (Keesom).
- Une molécule ramifiée, plus compacte, offre une moindre surface de contact : elle bout plus bas que son isomère linéaire.

Dihalogène	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Polarisabilité ($\alpha/4\pi\varepsilon_0$, Å^3)	1,4	4,6	7,0	10,4
$T_{éb}$ sous 1 bar	$-188\,°C$	$-34\,°C$	$59\,°C$	$184\,°C$
État à $25\,°C$	gaz	gaz	liquide	solide

Ordres de grandeur

- Énergie d'interaction de Van der Waals : $\sim 1\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ à $10\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$, environ cent fois moins qu'une liaison covalente.
- Distance entre molécules voisines dans un liquide : $\sim 300\,\mathrm{pm}$ à $500\,\mathrm{pm}$.
- À $25\,°C$, $RT \approx 2{,}5\,\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$: l'agitation thermique est du même ordre que les interactions de Van der Waals, d'où la diversité des états physiques.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 1 **Interactions en présence** ✦✧✧✧✧

Quelles interactions de Van der Waals s'exercent entre molécules de CH_4, de HCl, de I_2, et entre HCl et I_2 ?

EXERCICE 2 **Classer des températures d'ébullition** ✦✦✧✧✧

Classer par $T_{éb}$ croissante, en justifiant :

Q-1) CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} ;

Q-2) pentane, 2-méthylbutane, 2,2-diméthylpropane (isomères C_5H_{12}) ;

Q-3) propane et éthanal CH_3CHO (masses molaires voisines).

II La liaison hydrogène

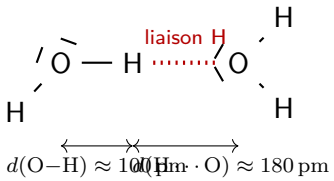
II.1 Définition

Définition — Liaison hydrogène R

Une **liaison hydrogène** s'établit entre :

- un atome d'hydrogène lié par covalence à un atome A très électronégatif (F, O, N) : la liaison A–H, très polarisée, laisse H fortement déficitaire en électrons $(+\delta)$;
- un atome B petit et très électronégatif (F, O, N), porteur d'un doublet non liant.

On la note A–H···B. Elle est **directionnelle** : les atomes A, H et B sont pratiquement alignés. Elle peut être **intermoléculaire** ou **intramoléculaire**.



Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau : O–H···O quasi alignés.

Définition — Espèce protique (protogène)

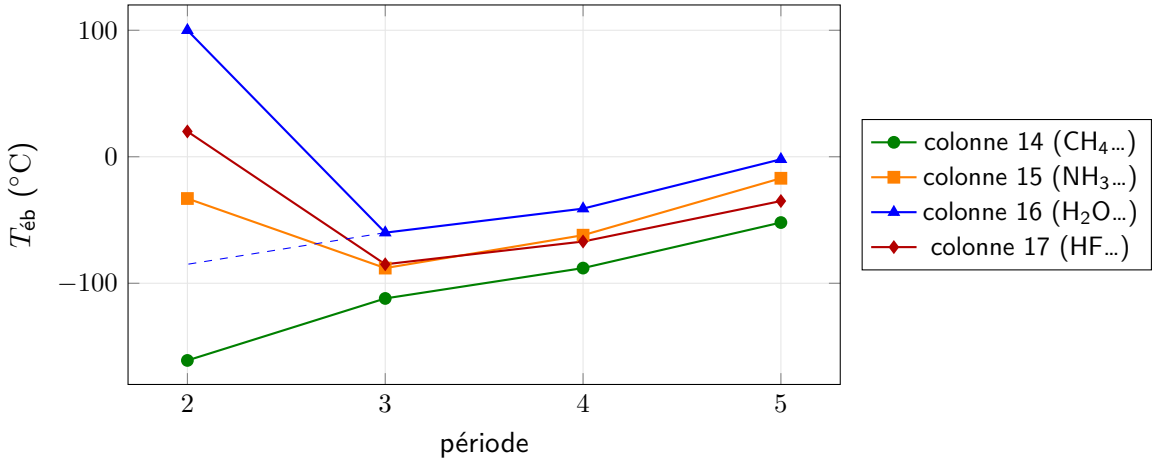
Une espèce est dite **protique** (ou protogène) si elle possède un atome d'hydrogène susceptible d'être engagé dans une liaison hydrogène, c'est-à-dire lié à O ou N (liaison O–H ou N–H) ; elle est **aprotique** sinon. Une espèce aprotique peut toutefois *accepter* une liaison hydrogène si elle possède un atome O ou N porteur de doublets non liants (acétone, éthers).

II.2 Ordres de grandeur

Interaction	Énergie ($\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$)	Portée
Liaison ionique (énergie réticulaire)	~ 700 à 4000	longue $(1/r)$
Liaison covalente	150 à 800	$\sim 100\,\mathrm{pm}$
Liaison hydrogène	10 à 40	$\sim 200\,\mathrm{pm}$ (distance H···B)
Van der Waals	1 à 10	courte $(1/r^6)$, $\sim 300\,\mathrm{pm}$ à $500\,\mathrm{pm}$

La liaison hydrogène est environ dix fois plus forte qu'une interaction de Van der Waals typique et dix fois plus faible qu'une liaison covalente.

II.3 Températures d'ébullition des hydrures



Températures d'ébullition des hydrures des colonnes 14 à 17 sous $1\,\mathrm{bar}$.

Interprétation R

Pour les hydrures des périodes 3 à 5, $T_{éb}$ croît avec la taille (London). CH_4, apolaire et sans liaison hydrogène, suit cette tendance. En revanche H_2O, HF et NH_3 bouillent beaucoup plus haut que ne le laisserait prévoir l'extrapolation (pointillés) : leurs molécules sont associées par **liaisons hydrogène**. Sans elles, l'eau bouillirait vers $-80\,°\mathrm{C}$ et la vie telle que nous la connaissons serait impossible.

Remarque

La liaison hydrogène explique de nombreux phénomènes : la glace, où chaque molécule d'eau est liée à quatre voisines selon un réseau ouvert, est moins dense que l'eau liquide et flotte ; la double hélice de l'ADN est maintenue par des liaisons hydrogène entre bases complémentaires ; les fibres de Kevlar doivent leur résistance aux liaisons hydrogène entre chaînes voisines.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 3 Isomères et liaisons hydrogène ★★☆☆☆

Expliquer les températures d'ébullition suivantes :

Q-1) éthanol CH_3CH_2OH ($78\,°\mathrm{C}$) et méthoxyméthane CH_3OCH_3 ($-24\,°\mathrm{C}$), isomères ;

Q-2) eau ($100\,°\mathrm{C}$) et sulfure d'hydrogène H_2S ($-60\,°\mathrm{C}$) ;

Q-3) acide éthanoïque ($118\,°\mathrm{C}$), qui forme des dimères cycliques.

EXERCICE 4 Liaison hydrogène intramoléculaire ★★★☆☆

Le 2-nitrophénol (groupes $-OH$ et $-NO_2$ voisins sur le cycle) bout à $216\,°\mathrm{C}$; son isomère, le 4-nitrophénol (groupes opposés), à $279\,°\mathrm{C}$.

Q-1) Lequel peut former une liaison hydrogène intramoléculaire ?

Q-2) Interpréter l'écart de température d'ébullition. Lequel est le plus soluble dans l'eau ?

III Solvants, solubilité et miscibilité

III.1 Vocabulaire

Une **solution** est un mélange homogène dans lequel une espèce, le **solvant**, est en très large excès devant les autres, les **solutés**. On parle de **dissolution** pour la mise en solution d'un solide ou d'un gaz dans un liquide, et de **mélange** pour deux liquides. La **solubilité** d'une espèce est la quantité maximale que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant à température donnée ; deux liquides sont **miscibles** s'ils forment une seule phase en toutes proportions.

III.2 Grandeurs caractéristiques d'un solvant

Définition — Caractéristiques d'un solvant moléculaire R

- Le **moment dipolaire** p : un solvant est **polaire** si p est notable ($\gtrsim 1\,\mathrm{D}$) ; ses molécules s'orientent autour des ions et des molécules polaires (pouvoir **ionisant** et **solvatant**).
- La **permittivité relative** ε_r : dans le solvant, la force entre deux ions est divisée par ε_r,

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_r\, r^2}$$

  un solvant est **dissociant** si ε_r est grand ($\gtrsim 20$).
- Le caractère **protique** : le solvant peut donner des liaisons hydrogène, ce qui stabilise particulièrement les anions.

Solvant	p (D)	ε_r	Protique	Miscible à l'eau	Remarque
Eau H_2O	1,85	78	oui	—	solvant de référence
Méthanol CH_3OH	1,70	33	oui	oui	toxique
Éthanol C_2H_5OH	1,69	25	oui	oui	peu toxique, renouvelable
Acétone $(CH_3)_2CO$	2,88	21	non	oui	polaire aprotique
DMSO $(CH_3)_2SO$	3,96	47	non	oui	polaire aprotique
Dichlorométhane CH_2Cl_2	1,60	9,1	non	non	$d = 1{,}33$, nocif
Éther diéthylique	1,15	4,3	non	non	$d = 0{,}71$, très inflammable
Cyclohexane C_6H_{12}	0	2,0	non	non	apolaire, $d = 0{,}78$

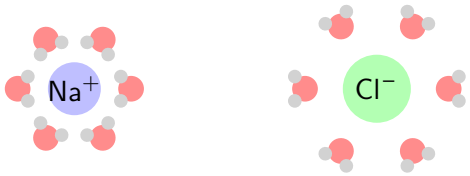
III.3 Mise en solution d'une espèce ionique

Trois étapes R

La mise en solution d'un composé ionique (NaCl) ou d'un composé moléculaire ionisable (HCl) dans un solvant polaire se décompose en :

1. **ionisation** (pour une espèce moléculaire) : la liaison H−Cl, polarisée et encore polarisée par les molécules de solvant, se rompt de façon hétérolytique et forme une paire d'ions H^+ Cl^- ; c'est le rôle du **moment dipolaire** du solvant ;
2. **dissociation** de la paire d'ions : d'autant plus facile que ε_r est grand ;
3. **solvatation** des ions : ils s'entourent de molécules de solvant orientées (interactions ion-dipôle),

qui les stabilisent ; les anions sont en outre liés par liaison hydrogène dans un solvant protique. L'eau, à la fois polaire, très dissociante ($\varepsilon_r = 78$) et protique, est un excellent solvant des composés ioniques ; dans l'eau, les ions sont **hydratés**.



Hydratation des ions : l'oxygène (rouge) de l'eau est tourné vers le cation, les hydrogènes (gris) vers l'anion.

III.4 Solubilité et miscibilité

« Qui se ressemble s'assemble » R

Une espèce est d'autant plus soluble dans un solvant que les interactions soluté–solvant sont fortes, comparées aux interactions soluté–soluté et solvant–solvant qu'il faut rompre.

- Les composés ioniques et polaires se dissolvent dans les solvants polaires ; les composés apolaires dans les solvants apolaires : le diiode est peu soluble dans l'eau mais très soluble dans le cyclohexane.
- Deux liquides capables de liaisons hydrogène mutuelles sont en général miscibles (eau et éthanol) ; un liquide apolaire n'est pas miscible à l'eau (cyclohexane), car l'eau, très associée par liaisons hydrogène, « exclut » les molécules qui ne peuvent s'y insérer.
- Les petites molécules capables de liaisons hydrogène avec l'eau (alcools courts, sucres, ammoniac) y sont très solubles ; la solubilité diminue quand la chaîne carbonée, **hydrophobe**, s'allonge.

Solvant \ soluté	apolaire	polaire aprotique	polaire protique	ionique
apolaire	soluble	peu soluble	peu soluble	insoluble
polaire aprotique	peu soluble	soluble	plutôt soluble	soluble
polaire protique	peu soluble	plutôt soluble	soluble	soluble

Remarque

L'interaction de Debye entre une molécule apolaire et l'eau croît avec la polarisabilité du soluté : le dibrome ($35\,\mathrm{g\cdot L^{-1}}$), plus polarisable, est nettement plus soluble dans l'eau que le dichlore ($7\,\mathrm{g\cdot L^{-1}}$ environ).

III.5 Extraction liquide-liquide

Coefficient de partage D

Une espèce X se répartit entre deux solvants non miscibles selon l'équilibre $\mathrm{X_{(aq)} \rightleftharpoons X_{(org)}}$, de constante $K = \frac{[\mathrm{X}]_{\mathrm{org}}}{[\mathrm{X}]_{\mathrm{aq}}}$ (coefficient de partage). La conservation de la matière, $n_0 = [\mathrm{X}]_{\mathrm{aq}} V_a + [\mathrm{X}]_{\mathrm{org}} V_o$,

donne la fraction restant en phase aqueuse (volume V_a) après une extraction par un volume V_o :

$$f = \frac{1}{1 + K\,V_o/V_a}$$

Pour un même volume total de solvant, plusieurs extractions successives sont plus efficaces qu'une seule.

☞ Méthode — Choisir un solvant d'extraction M

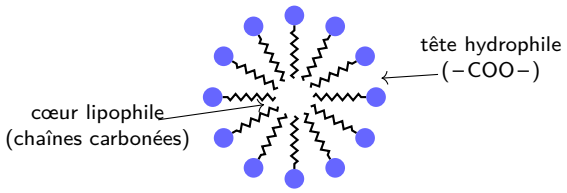
Le solvant doit : être **non miscible** à la phase de départ (souvent l'eau) ; **mieux dissoudre** l'espèce à extraire ; être facile à éliminer ensuite (volatil) et, si possible, peu toxique, peu inflammable et peu polluant. Sa densité indique la position de la phase organique dans l'ampoule à décanter : au-dessus si $d < 1$.

Remarque

Chimie verte. Les douze principes énoncés par Anastas et Warner (1998) invitent notamment à limiter l'usage des solvants et à choisir les moins dangereux. Les guides industriels classent les solvants en trois catégories : à privilégier (eau, éthanol, acétone, propan-2-ol), utilisables (cyclohexane, heptane, toluène), à éviter (pentane, hexane, éther diéthylique, solvants chlorés, benzène). Aucun solvant n'est « vert » dans l'absolu : l'eau, par exemple, coûte beaucoup d'énergie à évaporer. Le CO_2 supercritique est utilisé pour décaféiner le café.

III.6 Espèces amphiphiles

Une espèce **amphiphile** (savon, détergent, phospholipide) possède une tête polaire ou ionique **hydrophile** ($-COO-$) et une longue chaîne carbonée **hydrophobe** (lipophile). Dans l'eau, au-delà d'une concentration critique, les amphiphiles s'assemblent en **micelles** : chaînes vers l'intérieur, têtes au contact de l'eau. Les salissures grasses se dissolvent au cœur des micelles et sont éliminées au rinçage. Les membranes cellulaires sont des bicouches d'amphiphiles.



Micelle de savon dans l'eau.

☞ Exercices d'application

EXERCICE 5 Extraction du diiode ✦✧✧✧✧

On veut extraire le diiode d'une solution aqueuse. On dispose d'éthanol, de cyclohexane et de dichlorométhane. Quel solvant choisir ? Où se trouve la phase organique ?

EXERCICE 6 Extraction simple ou fractionnée

Une espèce X dissoute dans $V_a = 100\,\text{mL}$ d'eau a un coefficient de partage $K = 8$ entre l'éther et l'eau.

Q-1) Quelle fraction de X extrait-on avec $40\,\text{mL}$ d'éther en une fois ?

Q-2) Même question avec deux extractions de $20\,\text{mL}$, puis quatre de $10\,\text{mL}$. Conclure.

IV Synthèse

★ À retenir

- Van der Waals : Keesom (permanent–permanent), Debye (permanent–induit), London (instantané–induit, toujours présente, croît avec la polarisabilité) ; énergie en $-1/r^6$, $\sim 1\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $10\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Liaison hydrogène A–H $\cdots$ B (A, B = F, O, N) : directionnelle, $\sim 10\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $40\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Interactions plus intenses $\Rightarrow$ températures de changement d'état plus élevées ; anomalies de H_2O, HF, NH_3.
- Solvant : p (ionisant), ε_r (dissociant), protique ; mise en solution : ionisation, dissociation, solvatation.
- « Qui se ressemble s'assemble » ; extraction : solvant non miscible qui dissout mieux ; $f = 1/(1 + KV_o/V_a)$.

V Exercices d'approfondissement

EXERCICE 7 Solubilités comparées

Interpréter les observations suivantes :

Q-1) l'éthanol est miscible à l'eau en toutes proportions, l'hexan-1-ol l'est très peu ($6\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) ;

Q-2) le chlorure de sodium est très soluble dans l'eau ($360\,\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et insoluble dans le cyclohexane ;

Q-3) la propanone (acétone), solvant aprotique, est pourtant miscible à l'eau ;

Q-4) le diiode est peu soluble dans l'eau mais très soluble dans une solution d'iodure de potassium.

EXERCICE 8 Savons et dureté de l'eau

Un savon est le sel de sodium d'un acide gras, par exemple le stéarate de sodium $C_{17}H_{35}COO^-\,Na^+$.

Q-1) Identifier la partie hydrophile et la partie hydrophobe ; justifier ces termes.

Q-2) Expliquer le pouvoir détergent.

Q-3) Dans une eau dure (riche en Ca^{2+}), le savon mousse peu et forme un dépôt ; en milieu acide, il est inefficace. Interpréter.

EXERCICE 9 L'eau, un liquide exceptionnel

Q-1) Expliquer pourquoi la glace flotte sur l'eau liquide.

Q-2) L'enthalpie de vaporisation de l'eau vaut $41\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ contre $19\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$ pour H_2S. Sachant qu'une molécule d'eau liquide est engagée en moyenne dans environ trois liaisons hydrogène (chacune partagée entre deux molécules), estimer l'énergie d'une liaison hydrogène, en attribuant à H_2O des interactions de Van der Waals comparables à celles de H_2S.

VI Classiques des concours

EXERCICE 10 Les alcools : structure et propriétés physiques

On considère les alcools linéaires $\mathrm{C}_n\mathrm{H}_{2n+1}\mathrm{OH}$.

Alcool	méthanol	éthanol	propan-1-ol	pentan-1-ol
$T_{\text{éb}}$ (°C)	65	78	97	138
Solubilité dans l'eau	totale	totale	totale	$22\,\mathrm{g\cdot L^{-1}}$

Q-1) Donner le schéma de Lewis du méthanol et la géométrie autour de C et de O. La molécule est-elle polaire ?

Q-2) Comparer la température d'ébullition du méthanol à celle de l'éthane ($-89\,^\circ\mathrm{C}$), de masse molaire voisine. Interpréter.

Q-3) Interpréter l'évolution des températures d'ébullition dans la série.

Q-4) Interpréter la miscibilité totale des premiers alcools avec l'eau et la faible solubilité du pentan-1-ol.

Q-5) Le méthoxyméthane CH_3OCH_3 est un isomère de l'éthanol. Bout-il à $-24\,^\circ\mathrm{C}$ ou à $78\,^\circ\mathrm{C}$? Est-il soluble dans l'eau ?

EXERCICE 11 Isomères de l'acide hydroxybenzoïque

L'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque, groupes $-$OH et $-$COOH voisins sur le cycle benzénique) fond à $159\,^\circ\mathrm{C}$; l'acide 4-hydroxybenzoïque (groupes opposés) fond à $214\,^\circ\mathrm{C}$.

Q-1) Préciser la géométrie autour des atomes de carbone du cycle et de celui du groupe carboxyle. Les deux isomères sont-ils polaires ?

Q-2) Lequel peut former une liaison hydrogène intramoléculaire ? Représenter-la.

Q-3) Interpréter l'écart entre les températures de fusion.

Q-4) L'acide salicylique est extrait d'une solution aqueuse acidifiée par l'éther diéthylique. Justifier ce choix et indiquer la position de la phase organique. Pourquoi faut-il acidifier ?