LYCÉE D'EXCELLENCE
MOHAMMED VI
LEM6 - CASABLANCA

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

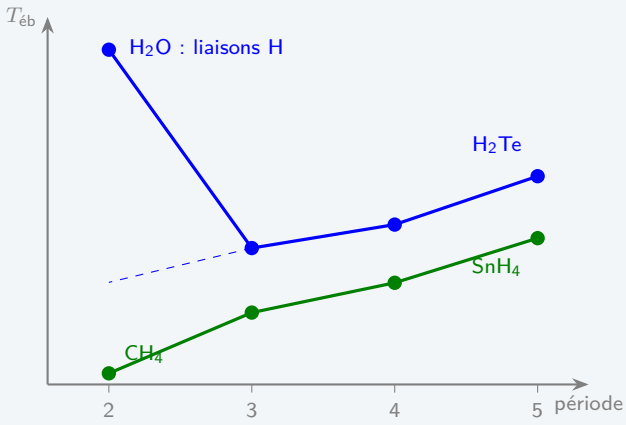
FICHE RÉSUMÉ

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 — Fiche résumé

L'essentiel en trois phrases

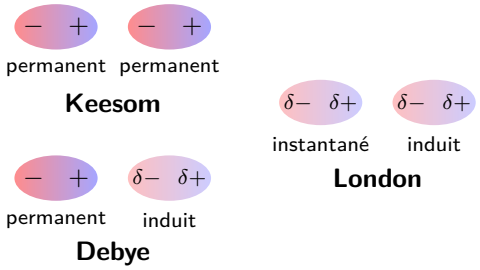
Entre molécules s'exercent des interactions faibles d'origine électrostatique : les interactions de **Van der Waals** (Keesom, Debye, London, de l'ordre de quelques $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$) et la **liaison hydrogène** (une dizaine de $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$). Leur intensité, liée à la polarité et à la polarisabilité, explique les températures de changement d'état des corps purs moléculaires. Un solvant se caractérise par son moment dipolaire, sa permittivité relative et son caractère protique, qui gouvernent dissolution, miscibilité et extraction : « qui se ressemble s'assemble ».

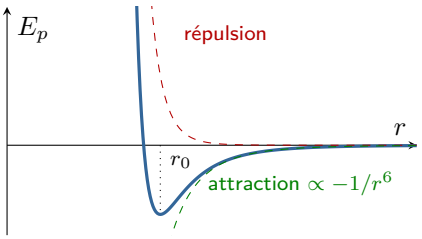
I Interactions de Van der Waals

Définition — Trois contributions R

- **Keesom** (dipôle permanent – dipôle permanent) : entre molécules polaires, qui s'orientent mutuellement ; croît avec p, réduite par l'agitation thermique.
- **Debye** (dipôle permanent – dipôle induit) : une molécule polaire induit un dipôle dans une voisine ; dépend de p et de la polarisabilité α.
- **London** (dipôle instantané – dipôle induit) : existe entre **toutes** les entités, même apolaires (gaz nobles, I_2) ; croît avec la **polarisabilité**, donc avec la taille. C'est en général la contribution **dominante**.

Énergies attractives en $-1/r^6$: interactions à **très courte portée** ; à très courte distance s'y ajoute une forte répulsion (recouvrement des nuages électroniques).





Minimum à r_0 (quelques centaines de pm), profondeur de quelques $\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$.

Températures de changement d'état R

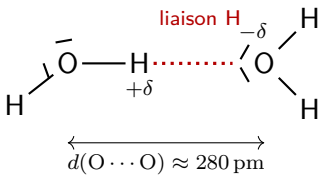
Plus les interactions intermoléculaires sont intenses, plus il faut d'énergie pour séparer les molécules : T_{fus} et $T_{\text{éb}}$ sont plus élevées.

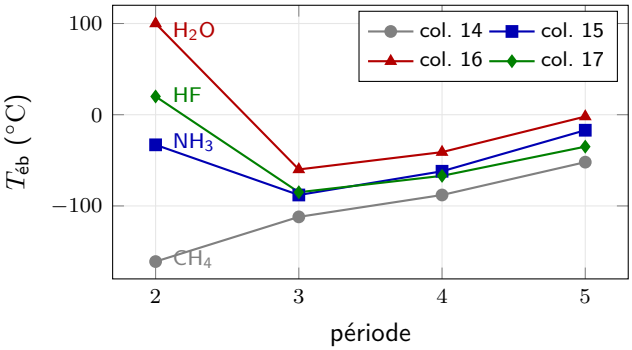
- Molécules apolaires d'une même famille : $T_{\text{éb}}$ croît avec la taille (polarisabilité, London) : F_2 ($-188\,^\circ\mathrm{C}$), Cl_2 ($-34\,^\circ\mathrm{C}$), Br_2 ($59\,^\circ\mathrm{C}$, liquide), I_2 (solide) ; alcanes linéaires de plus en plus longs.
- À taille comparable, une molécule polaire bout plus haut (Keesom) ; un isomère ramifié, plus compact (surface de contact plus faible), bout plus bas que l'isomère linéaire.

II La liaison hydrogène

Définition — Liaison hydrogène R

Interaction entre un atome H lié à un atome A très électronégatif (F, O, N), fortement déficitaire en électrons ($+\delta$), et un atome B très électronégatif porteur d'un doublet non liant : A–H···B. Elle est **directionnelle** (A, H, B quasi alignés), plus forte que les interactions de Van der Waals, beaucoup plus faible qu'une liaison covalente. Elle peut être **intermoléculaire** ou **intramoléculaire**.





Remarque

Hydrures des colonnes 14 à 17 : pour les périodes 3 à 5, $T_{éb}$ croît avec la taille (London), et CH_4 suit la tendance. H_2O, HF et NH_3 bouillent anormalement haut : leurs molécules sont associées par liaisons hydrogène (sans elles, l'eau bouillirait vers $-80\,°C$). Rôle essentiel : cohésion de l'eau et de la glace, structure des protéines, appariement des bases de l'ADN, solubilité des sucres.

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

III Solvants, solubilité, miscibilité

Définition — Grandeurs caractéristiques d'un solvant moléculaire R

- **Moment dipolaire** p : solvant **polaire** si $p \gtrsim 1\,\mathrm{D}$; pouvoir **ionisant** et solvatant.
- **Permittivité relative** ε_r : la force entre deux ions y est divisée par ε_r ; solvant **dissociant** si $\varepsilon_r \gtrsim 20$:

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

- Caractère **protogène** (protique) : le solvant possède un H lié à un atome électronégatif (O–H, N–H), donne des liaisons hydrogène et solvate bien les anions. Sinon : solvant **aprotique**.

Solubilité, miscibilité : « qui se ressemble s'assemble » R

- Une espèce est d'autant plus soluble que les interactions soluté-solvant sont fortes devant les interactions soluté-soluté et solvant-solvant : composés ioniques et polaires dans les solvants polaires, apolaires dans les apolaires (I_2 peu soluble dans l'eau, très soluble dans le cyclohexane).
- Deux liquides sont **miscibles** s'ils forment une seule phase en toutes proportions : eau/éthanol (liaisons H) oui ; eau/cyclohexane non.
- Les petites molécules capables de liaisons H avec l'eau (alcools courts, sucres, NH_3) y sont très solubles ; la solubilité diminue quand la chaîne carbonée (hydrophobe) s'allonge.
- **Amphiphile** (savon, détergent) : tête hydrophile ($-COO-$) et chaîne hydrophobe ; micelles dans l'eau, bicouches des membranes.

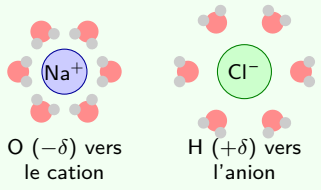
★ À retenir

Solvant	p (D)	ε_r	Protique	Miscible à l'eau	Remarque
Eau H_2O	1,85	78	oui	—	solvant de référence, vert
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, $d = 0{,}78$

Mise en solution d'une espèce ionique R

1. **Ionisation** (espèce moléculaire, HCl) : rupture hétérolytique en paire d'ions, favorisée par un solvant de grand **moment dipolaire** ;
2. **Dissociation** de la paire d'ions : d'autant plus facile que ε_r est grand ;
3. **Solvatation** des ions : interactions ion-dipôle (et liaisons H avec les anions en solvant protique).

L'eau, polaire, très dissociante et protique, est un excellent solvant des composés ioniques (ions **hydratés**).



Extraction liquide-liquide R D

Coefficient de partage de X entre deux solvants non miscibles, $X_{(aq)} \rightleftharpoons X_{(org)}$: $K = \dfrac{[X]_{org}}{[X]_{aq}}$. Avec $n_0 = [X]_{aq} V_a + [X]_{org} V_o$, la fraction restant en phase aqueuse après une extraction vaut

$$f = \frac{1}{1 + K\,V_o/V_a} \qquad \text{après } N \text{ extractions par } V_o/N : \quad f_N = \frac{1}{\left(1 + \frac{K\,V_o}{N\,V_a}\right)^N}$$

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

☞ Méthode — Choisir un solvant (dissolution, extraction, chimie verte) M

Le solvant d'extraction doit être **non miscible** à la phase de départ, **mieux dissoudre** l'espèce à extraire, facile à éliminer (volatil) et, si possible, peu toxique, peu inflammable, renouvelable (chimie verte : eau, éthanol, CO_2 supercritique ; éviter benzène et solvants chlorés). La **densité** fixe la position des phases dans l'ampoule à décanter (phase organique au-dessus si $d < 1$).

Ordres de grandeur

- Van der Waals : $\sim 1\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $10\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; liaison H : $\sim 10\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $40\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; liaison covalente : $\sim 150\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $800\,\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Distance O···O dans l'eau $\approx 280\,\text{pm}$; $\varepsilon_r(\text{eau}) = 78$, $\varepsilon_r(\text{cyclohexane}) = 2$.
- Pour HCl, environ 80 % de l'énergie de Van der Waals provient de London.

IV Méthodes et pièges

☞ Méthode — Comparer des températures d'ébullition ou des solubilités M

1. Identifier les interactions possibles : liaison H (H lié à F, O, N et accepteur à doublet) ? molécules polaires (Keesom, Debye) ? taille et polarisabilité (London) ?
2. Classer : liaison H > Van der Waals ; à polarité voisine, la plus grosse molécule l'emporte ; à masse voisine, la plus polaire, la moins ramifiée.
3. Pour une solubilité, comparer les interactions soluté-solvant aux interactions soluté-soluté et solvant-solvant.

✗ Attention, erreurs fréquentes

- La liaison hydrogène est une interaction *inter*moléculaire (ou intramoléculaire), pas une liaison covalente ; CH_4 ou HCl n'en forment pas.
- London n'est pas négligeable entre molécules polaires : c'est souvent la contribution dominante.
- Ne pas confondre **polaire** (moment dipolaire, ionisant) et **dissociant** (ε_r grand) ; l'acétone, aprotique, est pourtant miscible à l'eau (accepteur de liaisons H).
- Miscibilité de deux liquides $\neq$ solubilité d'un solide ; la phase supérieure est la *moins dense*, pas forcément l'organique (CH_2Cl_2 : $d = 1{,}33$).

Savoir-faire : je coche quand je sais

- ☐ Je connais les trois contributions de Van der Waals et leurs ordres de grandeur.
- ☐ Je sais reconnaître une liaison hydrogène et en citer les conséquences.
- ☐ Je sais interpréter l'évolution des températures de changement d'état de corps purs moléculaires.
- ☐ Je sais caractériser un solvant (p, ε_r, protique) et décrire la mise en solution d'un composé ionique.
- ☐ Je sais prévoir une solubilité ou une miscibilité.
- ☐ Je sais choisir un solvant d'extraction et exploiter un coefficient de partage.