

Forces interatomiques – Solvant

I- Moment dipolaire électrique

A- Molécule diatomique

Lorsque deux molécules A et B qui partagent une ou plusieurs paires d'électrons liants présentent des électronégativités différentes, le(s) doublet(s) ne joue(nt) plus un rôle symétrique à l'égard des deux atomes : quelle que soit la manière dont s'est constituée la liaison (chaque atome apporte un électron ou un électron partage un doublet avec un second atome présentant une lacune), les électrons liants tendent à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif.

Ainsi dans le cas d'une liaison simple A—B avec $\chi_A < \chi_B$; tout se passe comme s'il avait un transfert électronique de A (qui prend alors une charge $q_A = \delta e$) vers B (qui prend alors une charge $q_B = -\delta e$). La liaison prend alors un caractère **ionique partiel**.

La liaison est purement covalente pour $\delta = 0$ (les électrons sont parfaitement partagés) et purement ionique pour $\delta = 1$ (le transfert d'électron est total).

La séparation de charge qui intervient même en l'absence de tout champ électrique engendre un moment dipolaire électrique \vec{p} colinéaire à la liaison, orienté du pôle « moins » (N) vers le pôle « plus » (P). Sa norme est donnée par le produit de la charge q par la distance AB

$$\vec{p} = q\overrightarrow{BA} = q\overrightarrow{NP}$$

Unité : C.m

peu adaptée au moment dipolaire moléculaire : $q \approx 1,6 \cdot 10^{-19}$ C et $d \approx 10^{-10}$ m . On utilise le debye : $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ C.m

Exemple : molécule de HCl

Des mesures donnent $d_{\text{H-Cl}} = 127,4$ pm
 $p = 1,07$ D

Déterminer le caractère ionique partiel de la liaison

B- Molécule polyatomique

Chaque liaison d'une molécule peut présenter un caractère ionique partiel et peut-être associé à un moment dipolaire \vec{p}_i .

Le moment dipolaire de la molécule est alors la somme de tous les moments dipolaires individuels \vec{p}_i (associé à chaque liaison de la molécule)

$$\vec{p} = \sum_{i \text{ liaison}} \vec{p}_i$$

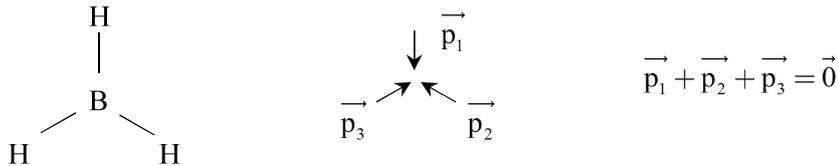
Le calcul de cette somme **vectorielle** nécessite la connaissance de la géométrie de la molécule.

1- Molécule apolaire

Une molécule est dite **apolaire** lorsqu'elle ne possède **aucun moment dipolaire permanent**.

Exemples :

- Toutes les molécules homonucléaires (O_2 , H_2 , N_2 ...)
- BH_2 : $H - Be - H$
On a bien $\chi_H > \chi_{Be}$: les deux liaisons sont donc polarisées ; chaque atome de H portant un charge $q_H = -\delta e$. Mais la molécule étant linéaire : $\vec{p} = \vec{0}$
- BH_3 : même chose B est au centre d'un rectangle équilatéral



2- Molécules polaires

Dans de nombreux cas, les molécules présentent un moment dipolaire permanent qui traduit le fait que le barycentre des charges positives et celui des charges négatives ne sont plus confondus.

Exemple : la molécule d'eau

$$\chi_O > \chi_H$$

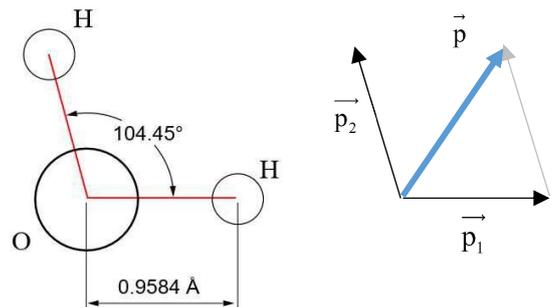
$$d_{OH} = 95,8 \text{ pm}$$

$$\widehat{HOH} = 104,5^\circ$$

$$p = \|\vec{p}_1 + \vec{p}_2\| = 1,85 \text{ D}$$

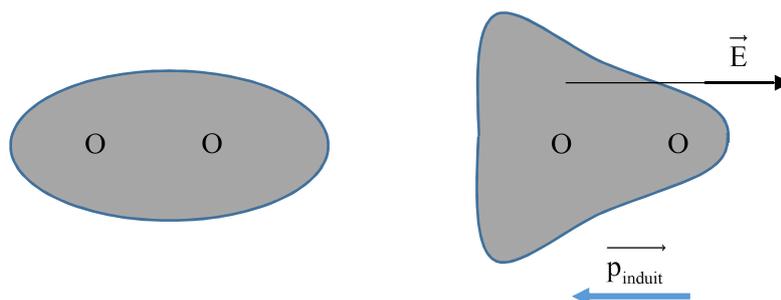
(on peut en déduire le caractère ionique partiel de la liaison H-O :

$$p = 2\delta e.d.\cos\left(\frac{104,5}{2}\right) \Rightarrow \delta = \frac{p}{2e.d.\cos\left(\frac{104,5}{2}\right)} = 0,33$$



3- Molécule polarisable

Considérons une molécule apolaire comme O_2 . Considérons que cette molécule est plongée dans un champ électrique \vec{E} . Les électrons de la molécule de O_2 subissent une force électrique $-e\vec{E}$ qui induit une déformation du nuage électronique. Les barycentres des charges positives et des charges négatives ne coïncident plus et il y a apparition d'un moment dipolaire sur la molécule de O_2 .



Ce moment dipolaire induit sur la molécule apolaire est proportionnel au champ électrique :

$$\vec{p}_{\text{induit}} = \alpha \epsilon_0 \vec{E}$$

où α est la polarisabilité de la molécule.

Le moment dipolaire induit augmente avec la polarisabilité. La polarisabilité d'une espèce chimique traduit son aptitude à subir une déformation de son nuage électronique.

Plus les électrons sont éloignés des noyaux et plus ils sont sensibles à un champ électrique extérieur. La polarisabilité augmente donc avec la taille de l'espèce considérée.

| Atomes | Rayon | Polarisabilité α (10^{-24} cm ³) | α/α_H |
|--------|--------|--|-------------------|
| H | 37 pm | 0,79 | 1 |
| O | 73 pm | 1,6 | 2 |
| N | 75 pm | 1,76 | 2,2 |
| Cl | 100 pm | 4,61 | 5,8 |

II- Forces de van der Waals

A- Observations expérimentales

L'existence d'états condensés, solides ou liquides, suggère que les molécules exercent entre elles des interactions attractives. Les forces intermoléculaires expliquent ainsi l'existence des liquides moléculaires (H₂O, cyclohexane C₆H₁₂) dans les conditions usuelles de températures et de pressions et des solides moléculaires (comme I₂)

B- Origines des interactions de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des interactions attractives qui concernent toutes les molécules sans exception

1- Interaction dipôle permanent – dipôle permanent (interaction de Keesom)

Deux molécules polaires interagissent : il y a **attraction** et orientation de l'une par rapport à l'autre pour minimiser leur énergie.

2- Interaction dipôle permanent – dipôle induit (interaction de Debye)

Une molécule polaire et une molécule apolaire interagissent : il y a formation d'un moment dipolaire induit sur la molécule polarisable par le champ électrique de la molécule polaire. **Les molécules s'attirent** et le moment dipolaire permanent et le moment dipolaire induit s'orientent l'un par rapport à l'autre pour minimiser l'énergie

3- Interaction dipôle instantané – dipôle instantané (interaction de London)

L'existence de Br₂ (apolaire) liquide indique que même deux molécules apolaires interagissent sous l'effet de dipôles instantanés (qui peuvent apparaître aléatoirement sur ces molécules du fait de fluctuations quantiques). **Cette interaction est attractive.**

4- Energie de liaison

Les interactions de Van der Waals sont la somme des 3 interactions précédentes.

| Molécules | $E_{\text{Keesom}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ | $E_{\text{Debye}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ | $E_{\text{London}} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$ |
|---------------------------------------|--|---|--|
| non polaires He | 0 | 0 | 0,2 |
| Ar | 0 | 0 | 8,5 |
| peu polaires CO | 0,001 | 0,01 | 12,9 |
| HI | 0,1 | 0,3 | 73,1 |
| polaires HCl | 3,3 | 1,0 | 16,9 |
| très polaires H ₂ O | 36,3 | 1,9 | 9,0 |

Les effets de Debye sont souvent très faibles et ce sont les effets de London qui sont les plus importants sauf pour les molécules très polaires où les effets de Keesom prédominent

C- Manifestations physico-chimiques

1- Températures de changement d'état

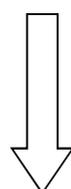
Evaporer un liquide impose de fournir de l'énergie pour rompre les liaisons entre les molécules. Plus les forces intermoléculaires sont fortes, plus l'apport énergétique nécessaire (sous forme d'agitation thermique) est grand et plus la température à laquelle le changement d'état a lieu est élevée.

Les températures de changement d'état augmentent avec l'intensité des forces intermoléculaires

Température de changement d'état et interactions de Van der Waals

| | $T_{\text{eb}} \text{ (}^\circ\text{C)}$ | $T_{\text{fusion}} \text{ (}^\circ\text{C)}$ |
|----|--|--|
| He | -269 | -270 |
| Ne | -246 | -249 |
| Ar | -186 | -189 |
| Kr | -153 | -157 |
| Xe | -108 | -112 |

(Interaction de London uniquement)



Rayons des atomes donc polarisabilités augmentent

| | BCl_3 | HCCl_3 |
|--|----------------|-----------------|
| $M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)}$ | 116 | 119 |
| $T_{\text{eb}} \text{ (}^\circ\text{C)}$ | 12,5 | 61,1 |

BCl_3 est apolaire contrairement à HCCl_3 ; l'interaction de Keesom explique la différence

2- Solubilité

La solubilité d'un corps (le soluté) dans un solvant est importante si les molécules du solvant développent des interactions stabilisantes avec les molécules du soluté

De façon générale, on retiendra que **les semblables dissolvent les semblables**.

Concrètement les corps associés par des interactions de Van der Waals ne sont pratiquement pas solubles dans l'eau. L'eau en effet est un corps associé par des liaisons hydrogènes plus énergétiques. La solubilisation nécessite de rompre ces liaisons hydrogène pour se limiter à des interactions de Van der Waals moins favorables car moins énergétiques. Ces corps sont dits hydrophobes. Les corps hydrophobes présentent en revanche en général une grande affinité entre eux.

III- Liaison hydrogène

A- Nature de la liaison hydrogène

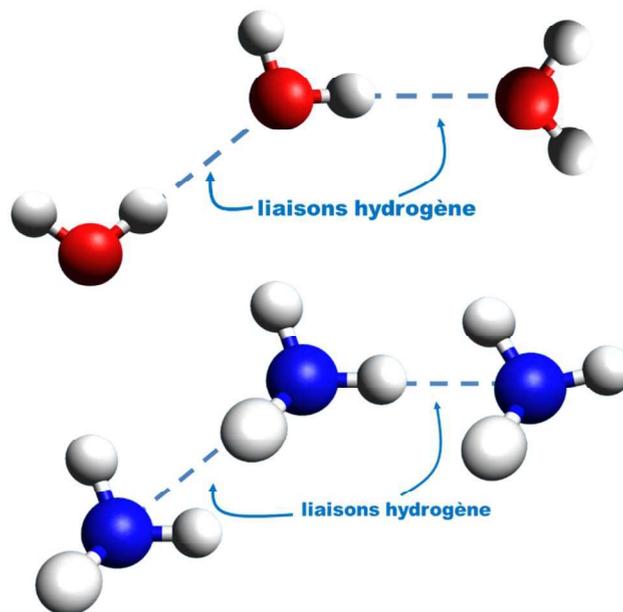
Contrairement aux liaisons de Van der Waals qui existent toujours entre deux molécules, la liaison hydrogène est spécifique à certaines molécules

Une liaison H peut se former entre un atome d'hydrogène porté par un atome A fortement électronégatif (A = F ou O ou N) et un atome B possédant un doublet non liant (DNL) lui aussi très électronégatif (B = F, O ou N et très rarement Cl).

La liaison H est symbolisée par des pointillés entre l'atome H et le doublet.



Il semble que la liaison H soit essentiellement de nature électrostatique. Elle possède un caractère directionnel marqué : la liaison est plus favorable quand A, H et B sont alignés (ce qui permet de minimiser la répulsion entre A et B)



B- Exemple de l'eau ; ordre de grandeur

| | Energie | Longueur |
|----------------------------|--------------------------|----------|
| Liaison covalente O---H | 464 kJ.mol ⁻¹ | 96 pm |
| Liaison hydrogène O- - - H | 25 kJ.mol ⁻¹ | 180 pm |

C- Propriétés physico chimiques

1- Températures de changement d'état.

La présence de liaisons H dans des corps purs en plus de liaison de Van der Waals se traduit par des températures de changement plus élevées que prévues

| | NH₃ | PH₃ | AsH₃ | SbH₃ |
|---------------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|
| T_{eb}(°C) | -33 | -87 | -55 | -17 |

Les forces de Van der Waals augmentent de gauche à droite en même temps que la masse molaire (la polarisabilité augmente). La valeur étonnamment élevée pour l'ammoniac s'explique par l'existence d'une liaison H au sein du liquide.

2- Solubilité

Un soluté présentant une possibilité de liaison H sera très soluble dans un solvant présentant lui aussi des liaisons H : il y a en effet possibilité de liaison H stabilisantes entre les molécules du solvant et les molécules du soluté. Des tels solutés sont dits hydrophiles.

Exemple : les alcools ROH et les acides carboxyliques RCOOH (avec R « pas trop long ») sont solubles dans l'eau.