

Chapitre 3

FORCES MOLECULAIRES

Les liaisons fortes (liaison métallique, liaison ionique et liaison covalente) sont responsables de la cohésion entre les atomes et entre les ions. Pour les rompre, il faut fournir quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Bien que beaucoup plus faibles, les forces intermoléculaires sont tout aussi importantes ; elles sont responsables de la cohésion des solides et liquides moléculaires, comme l'eau liquide ou la glace. Ce sont elles aussi qui confèrent aux solvants leurs propriétés déterminantes.

Toutes ces interactions sont d'origine électrostatique, c'est-à-dire sont des interactions entre charges électriques comme nous allons le voir.

I. Interactions entre entités chimiques

1) Interaction entre deux ions

Deux ions de charges q_1 et q_2 sont liés entre eux par la force électrique $\vec{f} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2} \vec{u}$, \vec{u} est un vecteur

unitaire, r est la distance entre les ions et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide (on a $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 9 \cdot 10^9$

USI) ; ϵ_r est la permittivité diélectrique relative du milieu.

Cela correspond à une force répulsive si les charges sont de même signe, à une force attractive si elles sont de signe contraire.

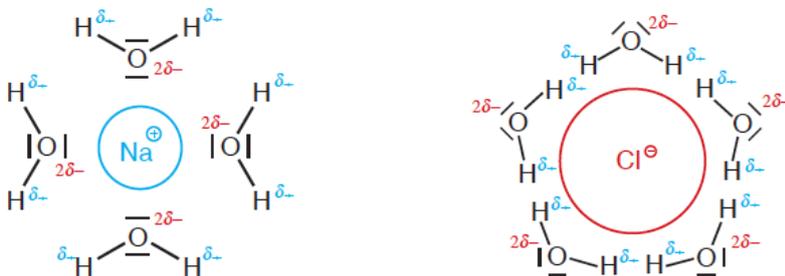
L'énergie d'interaction correspondante est $U = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0 r}$

Par exemple pour 2 ions Li^+ et F^- mis en contact, on a une distance entre les charges égale à la somme des rayons ioniques ($r = 210 \text{ pm}$), alors $U = -11 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, soit encore $-660 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2) Interaction entre un ion et une molécule polaire

Il y a des interactions entre les ions et les molécules polaires. Elles sont toujours attractives et d'autant plus fortes que l'ion est chargé et que la molécule est polaire.

Exemples avec les ions Na^+ et Cl^- en solution aqueuse.



3) Interaction entre molécules

a) Moments dipolaires

i) Moment dipolaire permanent

Une molécule peut être **polaire** et donc avoir un **moment dipolaire permanent**. Voir chapitre précédent.

ii) Moment dipolaire induit

Si on considère une molécule dans un champ électrique, celui exerce une force sur les charges de la molécule et les déplace. Comme le noyau est environ mille fois plus lourd que les électrons, ceux-ci sont plus mobiles et ce sont eux qui se déplacent : La molécule acquiert un **moment dipolaire induit** par le champ électrique extérieur.

Pour un champ électrique appliqué donné, le moment dipolaire induit est plus ou moins grand selon la molécule considérée.

On parle de polarisabilité pour décrire la capacité de son nuage électronique à se déformer, permettant au moment dipolaire induit de présenter de grandes valeurs.

Les électrons les plus à même de bouger sont les électrons périphériques. Plus une molécule est volumineuse, plus les électrons périphériques sont éloignés du noyau et plus il est facile de déformer le nuage électronique. Ainsi : **La polarisabilité d'une molécule augmente avec la taille de la molécule étudiée.**

i) Moment dipolaire instantané

Considérons une molécule, polaire ou non. Les électrons étant en mouvement permanent autour du noyau, la molécule possède un **moment dipolaire instantané** qui varie au cours du temps – il est de moyenne nulle pour les molécules apolaires et non nulles pour les molécules polaires, il est d'autant plus grand que la molécule est polarisable. Ce moment dipolaire instantané va créer un champ électrique sur les molécules voisines.

Ces différents effets se cumulent.

b) Interaction entre deux molécules

On appelle interaction de Van der Waals l'interaction observée entre deux molécules. Il s'agit d'interaction entre les moments dipolaires, qu'ils soient permanents ou non (moments dipolaires instantanés ou induits). Cela donne une force attractive à courte distance, répulsive à très courte distance (pour empêcher l'interpénétration des molécules), quasiment à grande distance.

On pourra distinguer :

- l'interaction de Keesom : interaction entre moments dipolaires permanents ;
- l'interaction de Debye : entre une molécule polaire et une molécule apolaire (la molécule polaire créant un moment induit sur la molécule apolaire) ;
- l'interaction de London : due aux moments instantanés.

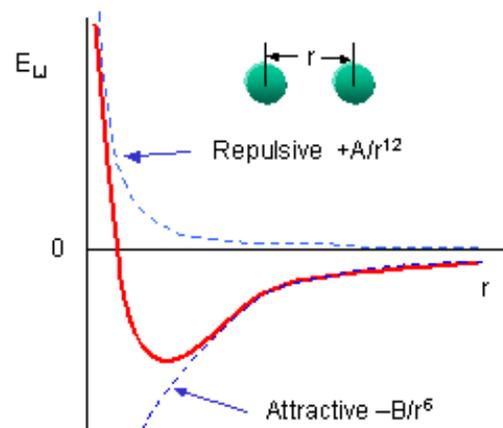
Ces 3 interactions se superposent, et leurs intensités dépendent des molécules concernées.

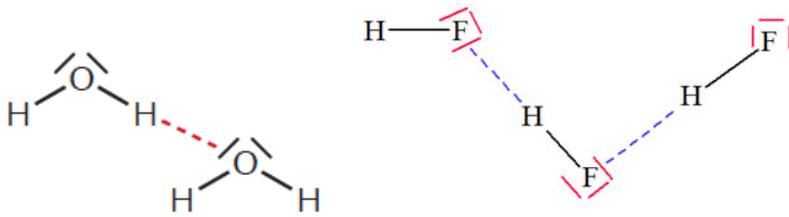
Plus les forces de Van der Waals sont intenses, et plus il faut fournir d'énergie pour éloigner les molécules. Par conséquent les températures de fusion et d'ébullition seront d'autant plus grandes.

II. Liaison hydrogène

La liaison hydrogène est une interaction entre un atome H, électropositif, et les doublets non liants d'un atome dans une autre molécule (O, N ou F uniquement). C'est une interaction attractive.

La liaison hydrogène n'a une énergie significative que si l'atome portant un ou plusieurs doublets non liants est fortement électronégatif, c'est pourquoi seuls les éléments O, N et F pourront générer ce type de liaison.





Ce n'est pas une vraie liaison, mais une interaction assez énergétique.

Les interactions de type Van der Waals représentent une énergie de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

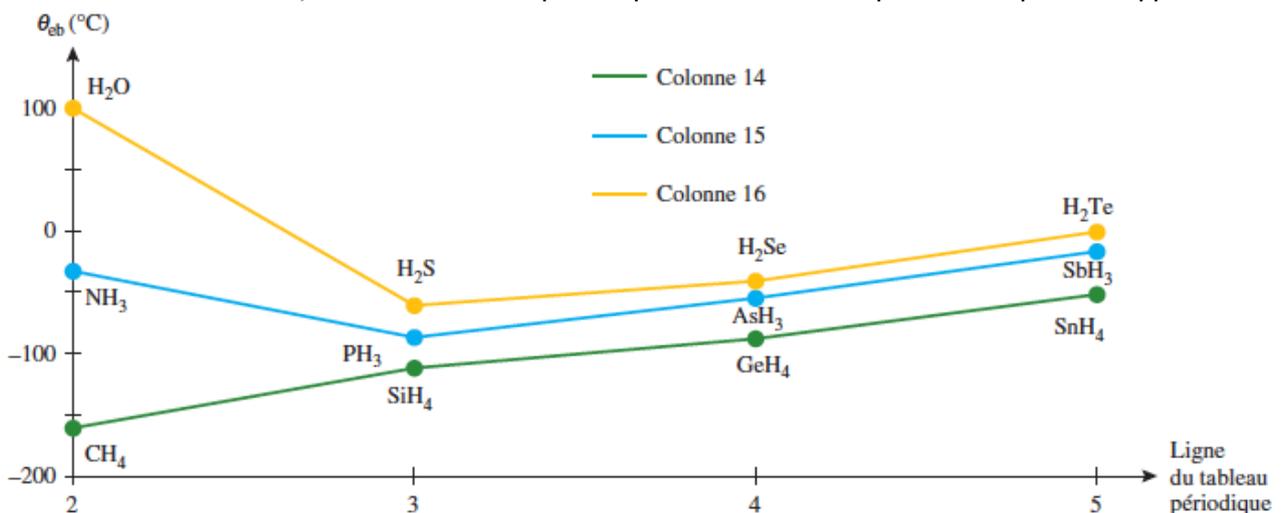
Les liaisons hydrogène présentent une énergie de quelques $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour l'eau elle est estimée à $22,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Les liaisons covalentes présentent une énergie de quelques $100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On retiendra que **les liaisons covalentes sont environ 20 fois plus intenses que les liaisons H, elles-même 20 fois plus intenses que les forces de Van der Waals.**

Cette liaison hydrogène assure une cohésion remarquable des phases condensées, c'est pourquoi cela se traduit par des températures d'ébullition ou de fusion plus importantes

Exemple : Le graphique ci-dessous représente la température d'ébullition des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14, 15 et 16 du tableau périodique en fonction de la période à laquelle ils appartiennent.



Tendance générale : La température d'ébullition augmente quand on « descend » dans une colonne du tableau périodique, car les interactions sont de plus en plus intenses (la polarisabilité des composés augmente, car le rayon atomique de l'élément central augmente).

Deux anomalies observées : Pour H₂O et NH₃, les températures d'ébullition apparaissent anormalement élevées par rapport à la tendance générale. Cela s'explique par l'existence de liaisons hydrogène (d'intensité plus grande que les interactions de Van der Waals).

III. Solvants moléculaires

1) Caractéristiques d'un solvant

Un solvant est une substance, liquide à sa température d'utilisation, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier.

Les solvants permettent de mettre en œuvre une réaction entre deux réactifs, d'appliquer, de nettoyer ou de séparer des produits. Il existe environ un millier de solvants différents, dont une centaine d'usage courant, en particulier dans l'industrie et le bâtiment.

L'eau est le solvant le plus courant, la solution étant alors qualifiée de **solution aqueuse**.

Le terme « solvant organique » se réfère aux solvants qui sont des composés organiques.

Les solvants ont des propriétés différentes selon les forces qu'ils peuvent créer.

a) Permittivité diélectrique

Deux ions de charges q_1 et q_2 sont liés entre eux par la force électrique $\vec{f} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \vec{u}$

Plus ϵ_0 est grand et moins cette force est intense, elle va permettre à des paires d'ions de se casser et de donner des ions en solution. Par exemple, $\epsilon_0 = 1$ dans l'air ; par contre $\epsilon_r \approx 80$ dans l'eau ; cela signifie que les forces d'interactions entre deux ions seront 80 fois moins importantes dans l'eau que dans l'air, ce qui permet aux liaisons ioniques de casser.

Un solvant à petite permittivité diélectrique relative ($\epsilon_r < 15$) est un solvant non dissociant, les paires d'ions ne se cassent pas.

Si sa permittivité relative est grande ($\epsilon_r > 15$), il est dissociant, les paires d'ions placés dans ce solvant se cassent.

b) Moment dipolaire

Si les molécules du solvant ont un moment dipolaire important, ce solvant va créer des forces électriques autour de lui qui vont accentuer la polarisation des liaisons polarisées (effet ionisant) et interagir facilement avec d'autres molécules polaires ou avec des ions.

Un solvant qui a un moment dipolaire permanent est un solvant polaire. C'est le cas de l'eau.

Ce solvant est en particulier apte à solubiliser des solutés ioniques.

c) Proticité

Un solvant est dit protique (ou protogène) s'il est constitué de molécules susceptibles de céder un proton H^+ ; ce sera le cas de l'eau et des solvants possédant un groupe OH.

Ce solvant donne souvent lieu à des liaisons hydrogène.

Un solvant qui n'est pas protique est un solvant aprotique.

L'eau, les alcools (groupement COH), les acides carboxyliques (groupement COOH) sont des solvants protiques (et avec liaisons hydrogène).

2) Mise en solution d'un composé

Le terme **solubilité** concerne l'introduction d'une petite quantité d'un corps pur liquide, solide ou gazeux (le soluté) dans un liquide en grande quantité (le solvant). Ce corps pur est soluble dans le solvant si on observe une seule phase liquide, une fois l'équilibre atteint.

On parle de **miscibilité** lorsqu'on mélange deux liquides en quantités comparables. Ils peuvent-être totalement miscibles (eau-éthanol), partiellement miscibles (eau-éther diéthylique) ou non miscibles (eau-huile).

La mise en solution d'un soluté résulte de deux processus :

- la rupture des interactions soluté/soluté (ou dissociation),
- l'établissement d'interactions soluté/solvant (ou solvation).

On sait bien que la miscibilité tout comme la solubilité est très variable selon les solvants ou les solutés utilisés ; cela s'explique par les forces intermoléculaires mises en jeu.

Le soluté est un composé moléculaire généralement. Les interactions entre atomes dans la molécule peuvent être de différentes natures, mais elles sont toujours fortes :

- **liaison covalente** : liaison forte, c'est-à-dire solide, d'énergie 200 à 500 kJ/mol ;
- **liaison ionique** : c'est un cas particulier de la précédente, que l'on a quand les deux atomes sont d'électronégativité très différentes ; alors la polarisation de la liaison est très marquée, on a quasiment deux ions côte-à-côte. Il demeure une interaction entre deux ions de charges contraires, c'est une interaction forte (200 à 500 kJ/mol).
- **liaison métallique** : concerne des atomes métalliques d'électronégativité faible, ayant peu d'électrons de valence, il faut qu'il y ait un grand nombre d'atomes en présence (notez cependant que le volume molaire d'un métal solide étant de quelques cm³, cette condition est facilement vérifiée). Liaison forte (quelques centaines de kJ/mol).

Puis il y a les interactions entre molécules du soluté, plus faibles :

- forces de Van der Waals (de 1 à 10 kJ/mol) ;
- liaisons hydrogène (de 20 à 40 kJ/mol).

Et les interactions que le soluté va former avec le solvant :

- forces de Van der Waals (de 1 à 10 kJ/mol) ;
- liaisons hydrogène (de 20 à 40 kJ/mol).

Plus les molécules d'un soluté peuvent donner d'interactions avec celles d'un solvant et plus grande sera la solubilité dans ce solvant - il en est de même pour la miscibilité de deux liquides.

Une règle empirique s'applique bien : « qui se ressemble s'assemble » : plus le futur soluté présente des propriétés proches du solvant, plus la mise en solution est aisée.

Ainsi, si les interactions entre les molécules de l'espèce introduite et les interactions entre les molécules du solvant sont de même nature (espèce polaire et protique, espèce polaire et aprotique, espèce apolaire et aprotique), alors l'espèce introduite va bien se mélanger dans le solvant : si elle était initialement solide, elle va se dissoudre facilement ; si c'est un liquide, il va se mélanger dans le solvant (les deux liquides seront donc miscibles).

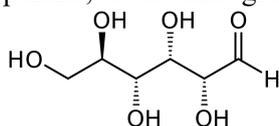
Exemple de la mise en solution d'une substance moléculaire :

La substance est d'abord dispersée dans le solvant et simultanément chaque molécule se retrouve entourée d'un certain nombre de molécules de solvant, c'est la solvation. La solvation correspond à des interactions de Van der Waals entre les molécules du solvant et celles du soluté, elle est favorisée dans les solvants polaires.

Exemple : Mélange d'eau et de cyclohexane : L'eau est un solvant polaire et protique, le cyclohexane est apolaire et aprotique : ils ne sont pas miscibles.

Exemple : Mélange d'eau et d'alcool : Ce sont deux solvants polaires et protiques, ils se mélangent très facilement.

Exemple ; Dissolution de sucre dans l'eau : L'eau est un solvant polaire et protique, le glucose est une molécule polaire, avec des groupements OH, pouvant faire des liaisons H : le sucre se dissout dans l'eau.



Exemple : Dissolution de I₂ dans l'eau : La molécule I₂ est apolaire et ne présente pas de H, contrairement à H₂O : la dissolution de I₂ dans l'eau est difficile.

Exemple de la mise en solution d'une substance ionique :

On place une espèce ionique dans un solvant.

Si le solvant est polaire, on observe l'accentuation de la liaison ionique, c'est-à-dire la création de paires d'ions.

Si le solvant est dissociant, les paires d'ions cassent et donnent des ions isolés.

Si le solvant est polaire et/ou protique, il y a solvation des ions.

Les solvants protogènes solvatent fortement les anions (interaction entre H⁺ et les anions).

Les solvants polaires aprotiques solvatent fortement les cations.

Les solvants apolaires et aprotiques font peu d'interactions avec les ions et donc sont peu efficaces pour solubiliser les substances ioniques et sont donc utilisés pour les composés apolaires.

Exemple : NaCl est un cristal ionique ; il va bien se dissoudre dans l'eau, solvant polaire, mais il va mal se dissoudre dans les hydrocarbures, solvants apolaires et aprotiques.