

Chapitre 2

Interactions moléculaires

I. Les liaisons chimiques : rappels et compléments

1. Les liaisons fortes
2. Existence d'interactions intermoléculaires

II. Interactions de Van Der Waals

1. Interactions entre dipôles
 - 3.1 Interaction entre molécules polaires
 - 3.2 Interaction entre une molécule polaire et une molécule polarisable

3.3 Interaction entre dipôles instantanés

2. Liaisons de Van der Waals
3. Températures de changement d'état

III. La liaison hydrogène

4. Constatation expérimentale
5. Définition
6. Conséquences

IV. Solvants moléculaires

1. Définitions et classification
2. Solubilité dans un solvant

*Patte d'un gecko**Flocon de neige*

Le cours

La matière est constituée d'atomes qui ne sont généralement pas libres de toute interaction avec le milieu et qui tendent à s'associer pour former des édifices polyatomiques plus stables, les molécules.

Nous avons défini la liaison chimique au sein d'une molécule comme étant le résultat des interactions électriques entre atomes. Si les liaisons covalentes ou ioniques sont des interactions intramoléculaires fortes, responsables de la cohésion entre les atomes et les ions au sein d'une molécule, d'autres interactions beaucoup plus faibles mais néanmoins toutes aussi importantes existent.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à ces **liaisons intermoléculaires**.

I. Les liaisons chimiques : rappels et compléments

1. Les liaisons fortes

Il existe trois types de liaisons fortes :

Type de liaison	Ionique	Covalente	Métallique
Description	Interaction entre 2 ions de signes contraires A^+ et B^- Electronégativités de A et B très différentes	Mise en commun d'un doublet d'électron entre 2 atomes A et B. Electronégativités de A et B voisines	Interaction entre 2 atomes d'éléments métalliques, d'électronégativités faibles. Les électrons sont délocalisés dans la structure métallique.
Energie de liaison	Quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
<i>Exemples</i>	<i>NaCl : $780 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$</i>	<i>H_2 : $436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ N_2 : $941 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$</i>	<i>Fer, Cuivre,...</i>

2. Existence d'interactions intermoléculaires

On classe les cristaux en fonction de la nature des interactions qui assurent leur cohésion. C'est l'électronégativité des éléments et donc leur position dans la classification périodique qui permet de prévoir la nature de l'interaction responsable de la cohésion du cristal.

Il existe des cristaux ioniques (interaction entre cations et anions), covalents (liaison covalente) et métalliques (liaison métallique, liaison complexe entre 2 métaux) mais aussi des cristaux moléculaires dans lesquels les motifs sont des molécules neutres.

Exemple : cristaux de dihydrogène, carboglace (CO_2 à l'état solide), glace (H_2O à l'état solide), cristaux de diiode...

Etudions le tableau ci-dessous donnant les températures de fusion T_f et d'ébullition T_{eb} de cristaux de gaz rares :

Gaz rares	He	Ne	Ar	Kr	Xe
T_f ($^{\circ}C$)	-272,2	-248,7	-189,2	-156,6	-119,9
T_{eb} ($^{\circ}C$) sous $P = 1 \text{ bar}$	-268,9	-246,0	-185,7	-152,3	-107,1

Les températures sont faibles si on compare à des composés ioniques ($NaCl : T_f = 801^{\circ}C$), métalliques ($Fer : T_f = 1538^{\circ}C$) ou encore covalents ($Diamant : T_f = 3547^{\circ}C$).

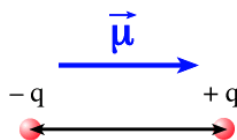
Les constantes physiques telles que les températures de fusion ou d'ébullition sont liées à l'importance des forces intermoléculaires : **plus ces forces sont importantes et plus ces constantes physiques sont élevées.**

On comprend alors l'existence d'interactions intermoléculaires faibles.

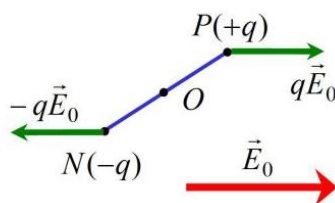
II. Interactions de Van Der Waals

1. Interactions entre dipôles

Deux charges opposées, $+q$ et $-q$, distantes de d forment un dipôle électrostatique caractérisé par un moment dipolaire, vecteur orienté du « - » vers le « + » et de norme $\mu = q d$.



- Un dipôle crée à son voisinage un champ électrique.
- Un dipôle interagit avec tout champ électrique extérieur \vec{E}_0 : sous l'effet d'un champ électrique extérieur, le dipôle tend à s'aligner selon le sens du champ.

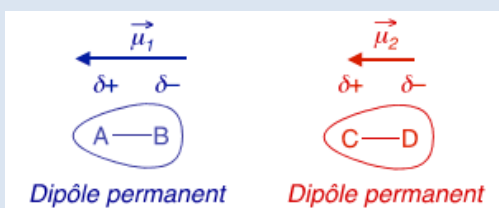


Deux dipôles au voisinage l'un de l'autre interagissent donc entre eux et l'énergie associée est une fonction décroissante de la distance r les séparant.

3.1 Interaction entre molécules polaires

Deux molécules polaires se comportent comme deux dipôles permanents pouvant interagir entre eux. Les dipôles tendent à s'aligner.

Il existe entre deux molécules polaires une interaction attractive dipôle permanent - dipôle permanent : les dipôles s'orientent les uns par rapport aux autres. Ce phénomène est appelé effet d'orientation de Keesom.

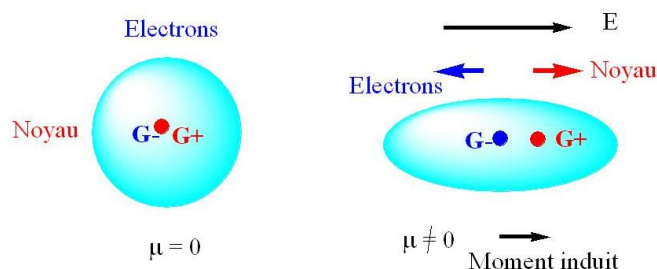


Caractéristiques :

- L'interaction est d'autant plus importante que les moments dipolaires des molécules sont grands.
- Cette interaction est en $\frac{1}{r^6}$: elle décroît rapidement avec la distance r séparant les dipôles.

3.2 Interaction entre une molécule polaire et une molécule polarisable

Une molécule peut acquérir occasionnellement un moment dipolaire non permanent si elle se trouve placée dans un champ électrique extérieur \vec{E} .



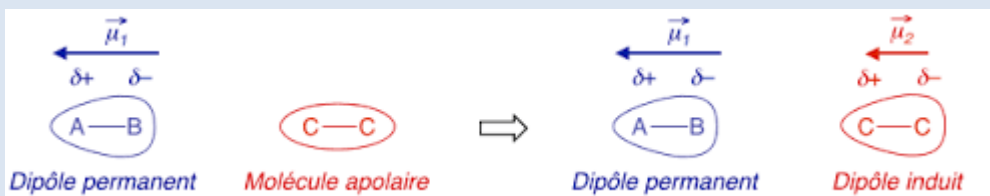
Polarisation d'un atome sous l'effet d'un champ électrique \vec{E}

La capacité qu'a un nuage électronique à se déformer sous l'influence d'un champ électrique extérieur est appelée polarisabilité.

Plus la molécule est volumineuse plus le nuage électronique est facilement déformable : la polarisabilité augmente avec la taille des molécules.

Lorsqu'une molécule polaire A est placée au voisinage d'une molécule B polarisable, le champ électrique qu'elle crée déforme le nuage électronique de B : on dit que A polarise B. B possède alors un **moment dipolaire induit pouvant interagir avec le moment dipolaire permanent qui l'a créé.**

Entre une molécule polaire et une molécule polarisable, il existe une interaction attractive dipôle permanent - dipôle induit. Ce phénomène est appelé effet d'induction de Debye.



Caractéristiques :

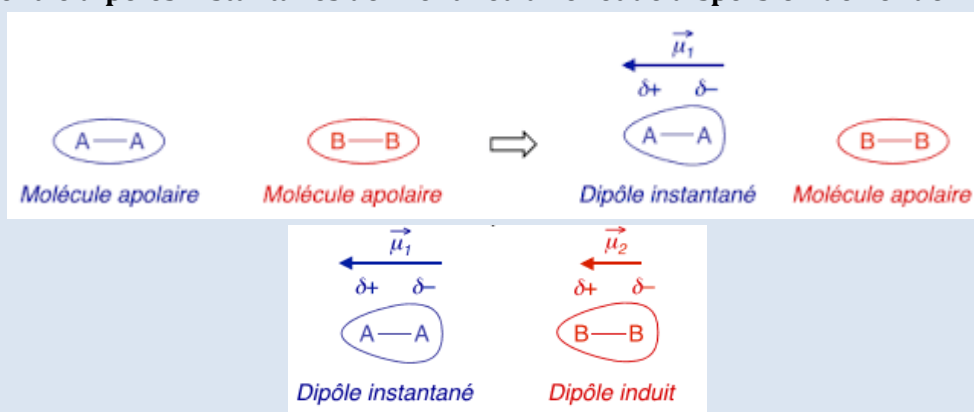
- Cette interaction est d'autant plus importante que la 2^{ème} molécule est polarisable et que le moment dipolaire permanent de la 1^{ère} est élevé.
- Cette interaction, également en $\frac{1}{r^6}$, décroît rapidement avec la distance r séparant les dipôles.

3.3 Interaction entre dipôles instantanés

Les effets précédents ne peuvent expliquer la stabilité d'édifices de molécules apolaires tels que le dihydrogène H₂ ou l'existence de cristaux de gaz rares.

Si on s'en tient à une description « classique », en raison du mouvement incessant des électrons dans une molécule, une molécule apolaire peut présenter instantanément un moment dipolaire non nul, bien que la moyenne dans le temps soit nulle.

Chaque dipôle instantané peut polariser instantanément les molécules voisines. Ces interactions attractives entre dipôles instantanés donnent lieu à l'effet de dispersion de London.



Caractéristiques :

- L'interaction est d'autant plus importante que la polarisabilité des molécules est importante.
- Cette interaction, également en $\frac{1}{r^6}$, décroît rapidement avec la distance r séparant les dipôles.

Remarque : Une molécule polaire peut elle aussi présenter un moment dipolaire instantané différent de sa valeur moyenne, **ce type d'interaction existe quel que soit le type de composé moléculaire.**

2. Liaisons de Van der Waals

Ces trois types d'interactions attractives s'ajoutent et se regroupent sous le nom d'interactions ou forces de Van der Waals. A très courtes distances se manifeste une énergie répulsive due à l'impénétrabilité des nuages électroniques et à la répulsion des noyaux.

Les liaisons de Van der Waals sont des liaisons intermoléculaires faibles, d'énergie de liaison de l'ordre de 1 à 10 kJ.mol⁻¹, résultant des interactions entre dipôles.

On étudie l'interaction entre deux molécules.

Type de Molécule	Polaire	Apolaire
Polaire	Keesom et London	Debye et London
Apolaire	Debye et London	London

L'importance des différentes contributions pour quelques molécules sont rapportées dans le tableau suivant :

Energie en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	E_{Keesom}	E_{Debye}	E_{London}
Très polaires : Eau	36,3	1,9	9,0
Polaires : HCl	3,3	1,0	16,8
Peu polaires : CO	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,011	12,9
HI	0,07	0,3	73,1
Non polaires : He	0	0	0,2
Ar	0	0	8,5

Mise à part pour des molécules très polaires, comme l'eau, pour lesquelles l'effet de Keesom prédomine, l'effet de London est largement le plus important.

3. Températures de changement d'état

L'évolution de nombreuses températures de vaporisation et de fusion peuvent être interprétées par le biais des interactions de Van der Waals.

Plus les forces intermoléculaires sont importantes plus les constantes physiques sont élevées.

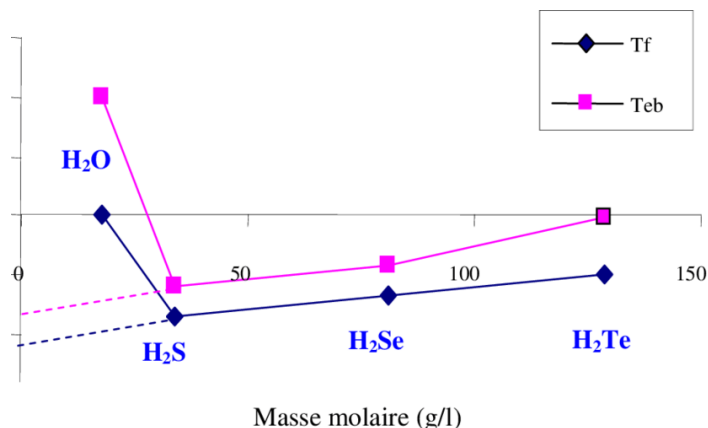
Exemple : la température des alcanes linéaires augmente avec la masse molaire du fait d'une importance croissante de la polarisabilité et donc des interactions de London avec le volume de la molécule.

Alcanes linéaires	CH_4 méthane	C_2H_6 Ethane	C_3H_8 Propane	C_4H_{10} Butane	C_5H_{12} Pentane
$T_{eb}(\text{°C})$ sous $P = 1 \text{ bar}$	-162	-89	-42	0	36,1

III. La liaison hydrogène

1. Constatation expérimentale

On étudie les températures d'ébullition et de fusion des composés hydrogénés de la colonne 16. On devrait observer une croissance régulière des constantes physiques avec la masse molaire mais on peut remarquer 1 comportement anormal de l'eau.

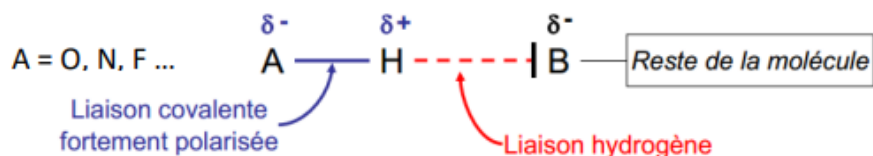


L'extrapolation des constantes physiques, à partir des composés homologues conduirait pour l'eau à $T_{eb} = -75^{\circ}\text{C}$ au lieu de 100°C et $T_f = -120^{\circ}\text{C}$ au lieu de 0°C .

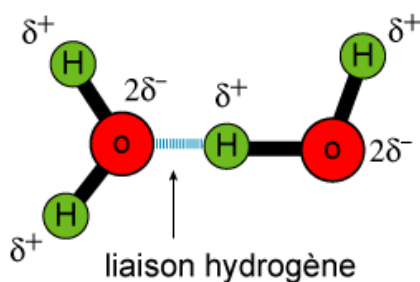
Les liaisons de Van der Waals, n'expliquent pas les températures de changement d'état anormalement élevées de l'eau. **Il existe donc dans certains composés des interactions intermoléculaires plus énergétiques que les forces de Van Des Waals.**

2. Définition

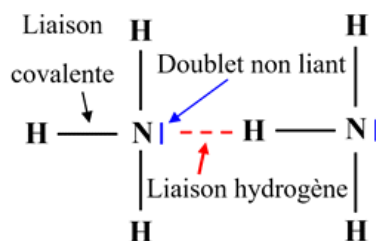
La liaison hydrogène est une interaction de nature électrostatique de type dipôle-dipôle qui se forme entre un hydrogène lié par une liaison covalente à un atome A très électronégatif et un doublet non liant d'un atome B également très électronégatif et de petite taille. Les atomes A et B sont généralement O, N ou F.



L'énergie d'1 liaison hydrogène est de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Liaisons hydrogène entre molécules d'eau

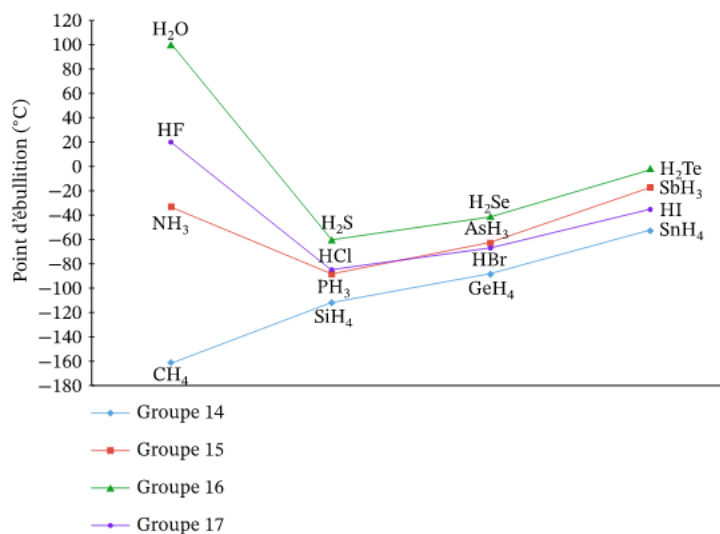


Liaisons hydrogène entre molécules d'ammoniac

3. Conséquences

Constantes physiques anormalement élevées :

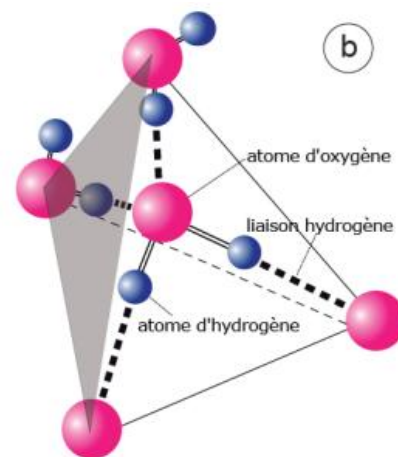
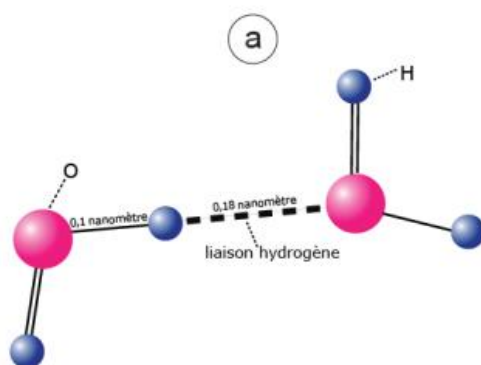
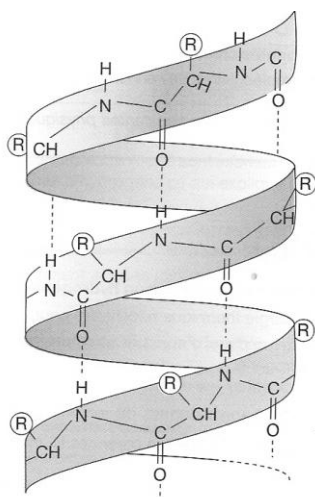
On étudie les températures d'ébullition des composés hydrogénés des colonnes 14 à 17.



On observe la même particularité pour l'eau, l'ammoniac, et le fluorure d'hydrogène mais pas pour le méthane.

Existences de certains édifices :

- Ce sont ces liaisons qui donnent à la glace, sous pression atmosphérique, sa structure tétraédrique. Chaque oxygène est au centre d'un tétraèdre régulier de 4 autres oxygènes et chaque oxygène est au centre d'un tétraèdre irrégulier de 4 hydrogènes, il existe par oxygène 2 liaisons covalentes et 2 liaisons hydrogènes intermoléculaires.
- Les liaisons hydrogènes peuvent aussi intervenir au sein d'une molécule. Elles participent ainsi à la structure spatiale : parmi les structures adoptées par les protéines, citons la structure en hélice α stabilisée par liaison hydrogène comme dans l'ADN.



IV. Solvants moléculaires

L'usage des solvants est omniprésent en chimie organique, et le choix d'un solvant approprié est souvent fondamental pour permettre la réunion de deux réactifs dans une même phase. C'est également l'utilisation de solvants bien choisis qui permet la séparation, l'extraction ou la purification par recristallisation des produits d'une synthèse.

En particulier, l'eau est le solvant le plus courant, il joue en rôle primordial tant en chimie organique que dans les réactions en solution aqueuse de type redox ou acidobasiques.

1. Définitions et classification

Une **solution** est obtenue par **dissolution** d'une espèce chimique minoritaire, le **soluté**, dans une espèce largement **majoritaire** liquide, le **solvant**.

Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans provoquer de modification chimique de ces substances et sans lui-même se modifier.

- Un **solvant polaire** est constitué de molécules qui possèdent un moment dipolaire. Au contraire, un solvant qui n'est pas polaire est **apolaire**.
- Un **solvant protique ou protogène est un solvant possédant au moins un hydrogène H^{δ+} susceptible d'intervenir dans des liaisons hydrogènes** : les molécules du solvant contiennent donc un hydrogène lié à un petit atome fortement électronégatif (O,N,F). Au contraire, les solvants ne possédant pas un tel hydrogène sont dits **aprotiques**.

On appelle **pouvoir ionisant d'un solvant** sa capacité à **créer une paire d'ions** à partir d'une espèce ionique (exemple : NaCl_(s)) ou ionisable (exemple : HCl_(g), liaison partiellement ionique). Le pouvoir ionisant d'un solvant est d'autant plus fort que son moment dipolaire permanent est élevé.

On appelle **pouvoir dissociant d'un solvant** sa capacité à **séparer une paire d'ions**.

Exemples de solvants :

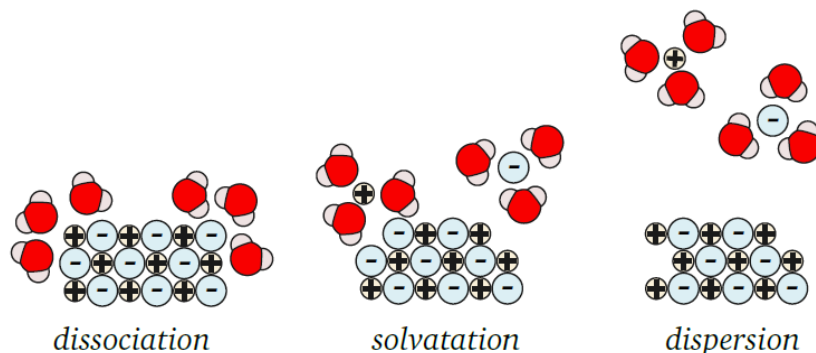
Solvant	Catégorie	Moment dipolaire μ en Debye
Eau H ₂ O Méthanol CH ₃ OH Ethanol CH ₃ CH ₂ OH	Protique Polaire	1.85 1.70 1.69
Acétonitrile CH ₃ CN Diméthylformamide DMF HCON(CH ₃) ₂ Diméthylsulfoxyde DMSO CH ₃ SOCH ₃ Acétone (propanone) CH ₃ COCH ₃ Hexaméthylphosphoriquetriamide HMPT [(CH ₃) ₂ N] ₃ PO	Polaire Aprotique	3.92 3.82 3.96 2.88 4.30
Cyclohexane C ₆ H ₁₂ Pentane C ₅ H ₁₂ Ether de pétrole (mélange d'alcane)	Apolaire Aprotique	

2. Mise en solution d'une espèce chimique

La mise en solution d'un soluté consiste à la prise en charge des molécules du soluté par les molécules du solvant.

2.1 Mise en solution d'un composé ionique ou ionisable

Quand un composé ionique est mis en solution dans un solvant adéquat, on observe sa dissolution : le solide se désagrège et les ions se dispersent en solution. Ce processus se réalise en trois étapes.



Le solvant attire les ions qui sont extraits de leur réseau cristallin au niveau de la surface du cristal

Les ions libérés du cristal sont rapidement entourés par des molécules de solvant qui masquent ainsi la charge électrique de l'ion qui ne pourra pas être attiré par les autres ions du cristal.

Du fait de l'agitation thermique, les ions vont progressivement se disperser dans le liquide.

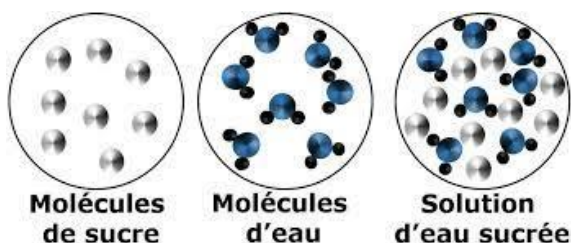
Exemple : Dissolution de $\text{NaCl}_{(s)}$ dans l'eau $\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$

Dans le cas d'une espèce ionisable, ces étapes sont précédées d'une étape d'ionisation (création d'une paire d'ions).

2.2 Mise en solution d'un composé moléculaire non ionisable

La molécule reste intacte et les molécules du solvant s'organisent autour d'elle. La dissolution se limite aux étapes de solvation et dispersion.

Exemple :



3. Solubilité dans un solvant

De manière générale, durant la solvation, on observe la rupture des liaisons intermoléculaires existant dans le soluté pur et la formation de liaisons intermoléculaires entre le soluté et le solvant.

La solubilité d'un composé dans un solvant et la miscibilité entre deux solvants dépendent essentiellement de sa capacité à créer des interactions au moins aussi fortes entre ses molécules et celles du solvant que celles qui existaient au préalable dans le solvant.

« **Qui se ressemble s'assemble** » : les interactions intermoléculaires soluté/soluté dans le soluté étant remplacées par des interactions soluté/solvant, si les nouvelles interactions sont de même nature que les anciennes, il faut peu d'énergie pour former la solution.

L'eau est un solvant polaire et protique, c'est donc un bon solvant pour les composés ioniques et polaires mais pas pour les composés apolaires.

Exemple : L'iodure d'hydrogène HI (polaire) est soluble dans l'eau contrairement au diiode I₂ (apolaire) très peu soluble dans l'eau mais très soluble dans le tétrachlorure de carbone CCl₄ (apolaire)

Deux solvants semblables sont miscibles.

Exemple : l'éthanol et l'eau sont miscibles en toutes proportions du fait des liaisons hydrogènes présentes dans ces deux composés.

Type de solvant	Dissolution favorable
<p>Solvant polaire et protique</p> <p><i>Ex : eau, alcools, acides carboxyliques</i></p>	<p>Espèces ioniques ou polaires et en particulier susceptibles de s'associer par liaisons H.</p> <p>Interactions possibles : ion-dipôle, Van der Waals (K-D-L) et liaison hydrogène. <i>Interaction particulièrement favorable avec les anions (interaction -H^{δ+} / anion)</i></p> <p><i>Ex : NaCl_(s), HCl_(g)</i></p>
<p>Solvant polaire et aprotique</p> <p><i>Ex : acétone</i></p>	<p>Espèces ioniques ou polaires.</p> <p><u>Interactions possibles</u> : ion-dipôle, Van der Waals (K-D-L).</p> <p><i>Ex : NaCl_(s), HCl_(g)</i></p>
<p>Solvant apolaire</p> <p><i>Ex : cyclohexane, toluène</i></p>	<p>Espèces apolaires.</p> <p><u>Interactions possibles</u> : Van der Waals (London).</p> <p><i>Ex : I_{2(s)}</i></p>

Les forces de de Van der Waals et le gecko



Le gecko est un petit lézard qui fascine depuis très longtemps la communauté scientifique. En effet, le gecko est capable de grimper sur des murs et des plafonds de natures très différents tout en se déplaçant à des vitesses atteignant plusieurs $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ce défi du gecko aux lois de la pesanteur est une question dont la réponse n'a été trouvée qu'il y a quelques années par les scientifiques.

La spécificité du gecko qui lui permet de se déplacer sur des surfaces verticales sont ses pattes et plus particulièrement ses orteils. Capable de coller et décoller ses pattes en quelques millisecondes, le gecko parcourt des distances sur des surfaces verticales en des temps records !



Une étude récente entreprise aux USA, entreprise par Autumn et ses collègues de l'Université de Berkeley [K. Autumn *et al.*, «Adhesive force of a single gecko foot-hair» *Nature*, 405 (2000) 681-685.], fait apparaître que le gecko, un lézard qui vit dans les régions tropicales, est capable de se mouvoir sur n'importe quelle surface lisse verticale ou sous un plan horizontal tout aussi lisse, par la seule action des forces de Van der Waals. [...] Les pattes du gecko (qui ne porte pas de griffes comme ses cousins de nos pays tempérés) sont terminées par cinq doigts dont l'observation au microscope électronique à balayage fait apparaître qu'ils présentent chacun environ 5000 poils de kératine par millimètre carré, qui se divisent à leur terminaison en plusieurs centaines de soies. Au total, ce lézard possède environ deux milliards de soies qui lui assurent à la fois suspension et progression...le gecko adhère aux murs par des forces de Van der Waals car les spatules du gecko approchent la surface à une échelle nanométrique, condition nécessaire pour les forces de Van der Waals significatives qu'à courtes distances.

