

**Relations entre structure des entités
et
propriétés physiques macroscopiques**

Relations structure des entités - propriétés physiques macroscopiques	
Interaction entre entités Interactions de van der Waals. Liaison hydrogène ou interaction par pont hydrogène. Solubilité ; miscibilité Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.	 Comparer les énergies de l'interaction de van der Waals, de la liaison hydrogène et de la liaison covalente. Interpréter l'évolution de températures de changement d'état de corps purs moléculaires à l'aide de l'existence d'interactions de van der Waals ou par pont hydrogène. Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique dans l'eau.

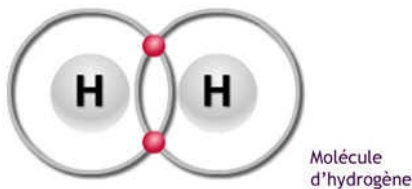
Dans les chapitres 1 et 2 (Molécules, ions et cristaux), on a décrit comment **les interactions électroniques entre atomes** mènent à la liaison chimique (qu'elle soit covalente, métallique ou ionique).

Ce qui explique les propriétés macroscopiques de la matière (cohésion, températures de changement d'état, solubilité, miscibilité) est à rechercher dans les **interactions intermoléculaires**.

En principe, les interactions intermoléculaires sont moins fortes que les liaisons chimiques. (voir document en annexe).

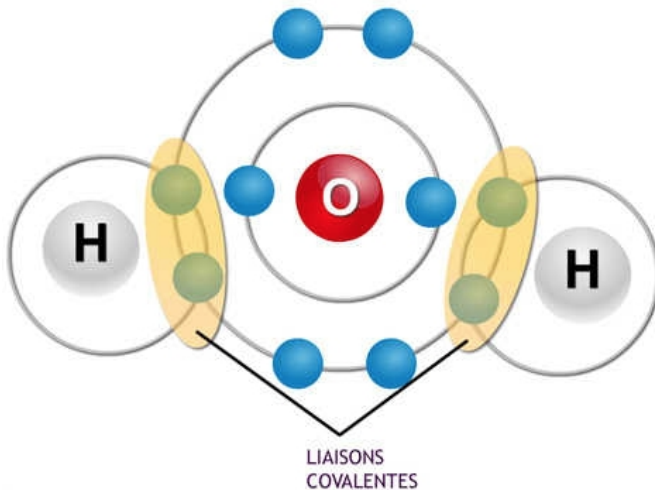
Il existe 4 types de liaisons :

1. la liaison covalente non polaire ;
2. la liaison covalente polaire ;
3. la liaison ionique ;
4. la liaison intermoléculaire ou Van der Waals (à laquelle appartient la liaison hydrogène).

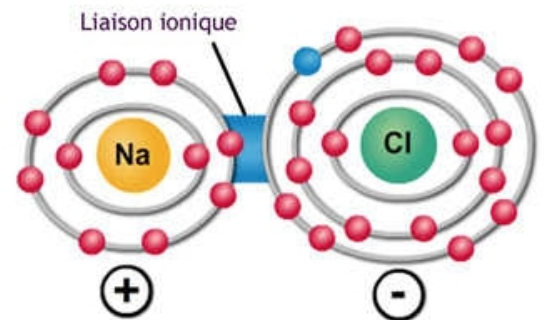


1-Liaison covalente (liaison forte) : deux atomes mettent en commun les électrons de la couche électronique la plus extrême. Elle peut être polaire (lorsque l'attraction des électrons est inégale entre les deux atomes) ou non polaire (lorsque les deux atomes tirent avec une force semblable). Ces liaisons covalentes forment des molécules.

2

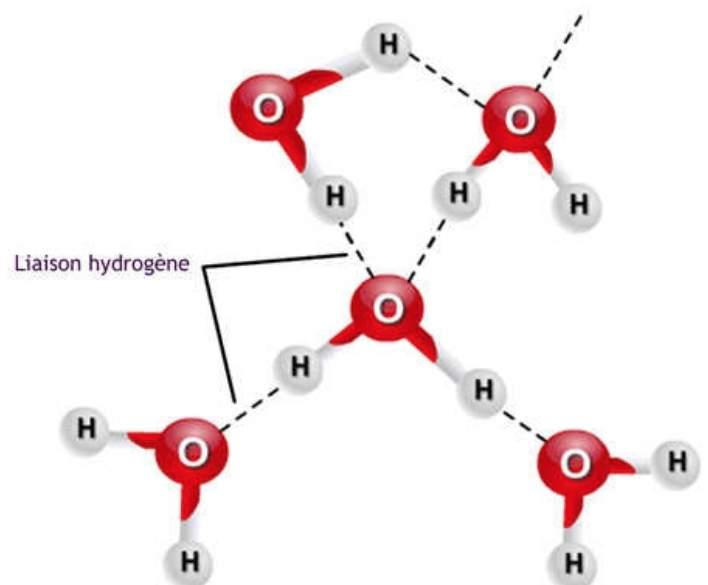


3 Liaison ionique : des ions chargés positivement ou négativement s'attirent mutuellement en raison de leur différence de charge électrostatique. Par exemple, dans le sel de cuisine (NaCl), le sodium (chargé positivement) est attiré par le chlorure (chargé négativement).



4 Liaison hydrogène: un atome d'hydrogène portant une forte charge partielle positive est attiré par un autre atome très électronégatif. Elle se forme entre des molécules mais aussi entre différentes régions d'une même grosse molécule (par exemple une protéine).

LIAISON HYDROGENE



Les liaisons hydrogène représentent des interactions intermoléculaires exceptionnellement fortes qui existent entre certains types de molécules.

I. INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES

I.1. Liaison hydrogène

On appelle liaison hydrogène (ou liaison H, ou pont hydrogène) l'interaction **attractive** entre les espèces A — H et B, où A et B sont des éléments (éventuellement identiques) très électronégatifs et où B possède un doublet d'électrons non liant. On la représente en pointillés :

Exemple : dans le cas de la glace, il s'établit tout un réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau impliquant la présence de très nombreuses cavités dans le solide. Ceci explique la densité de la glace, inférieure à celle de l'eau liquide.

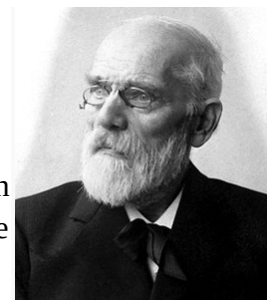
L'énergie des liaisons hydrogène est de l'ordre de **10 à 40 kJ.mol⁻¹** (énergie à apporter pour rompre une mole de liaisons H). Elles sont nettement moins intenses que les liaisons covalentes qui mettent en jeu des énergies comprises entre **50 et 1000 kJ.mol⁻¹**.

I.2. Interactions de Van der Waals

On a vu précédemment que les molécules polaires possèdent un moment dipolaire permanent $\vec{p}$ lié à la répartition des charges électriques dans la molécule. On peut alors les considérer comme des **dipôles électriques permanents**

Johannes **Diderik VAN DER WAALS** (1837 - 1923) : physicien néerlandais.

Ses travaux sur l'équation d'état des gaz et des liquides (introduction des interactions intermoléculaires qui portent son nom) lui valurent le prix Nobel de physique en 1910.

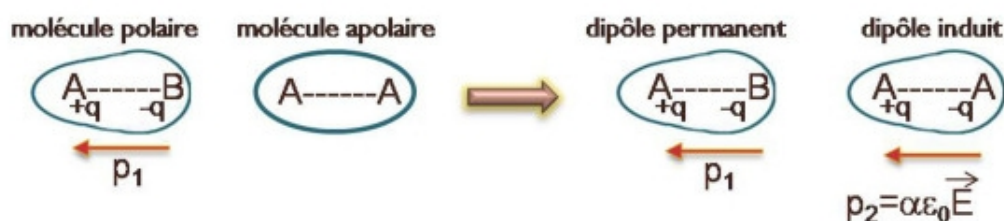


Deux molécules polaires voisines peuvent alors interagir de manière attractive : c'est l'interaction de Van der Waals de type KEESOM.



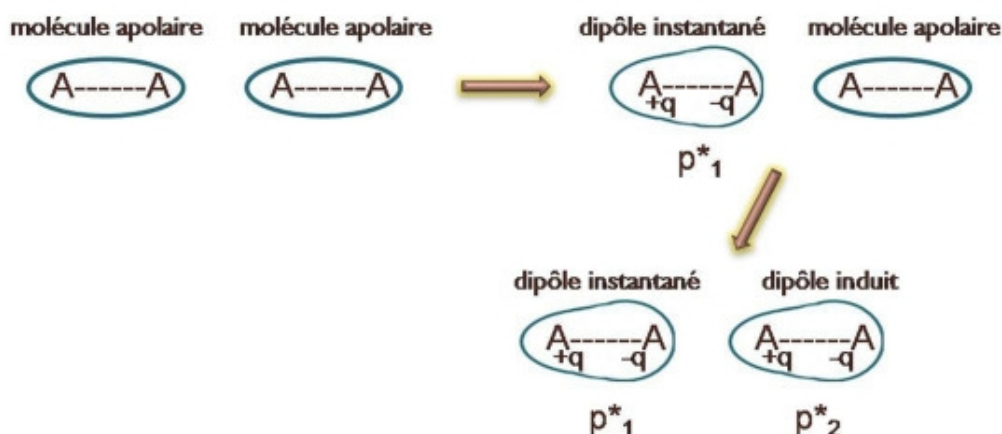
L'énergie de Keesom dépend bien de l'interaction entre les dipôles électriques permanents mais également de la température. La force de Keesom est d'autant plus forte, que les dipôles permanents sont grands et alignés, et, que la température est basse. Cette interaction est assez faible car elle dépend de l'orientation des dipôles et possède une énergie assez basse allant de 0,5 à 3 kJ.mol⁻¹

Les molécules apolaires peuvent aussi devenir des dipôles au voisinage d'une entité chargée (ion ou molécule polaire (dipôle permanent)) : lorsqu'un ion ou un dipôle approche d'une molécule apolaire, il peut attirer ou repousser les électrons de la molécule vers une extrémité. Les barycentres des charges positives et des charges négatives de la molécule sont séparés. La molécule devient alors un **dipôle induit** qui peut interagir avec le dipôle permanent voisin selon une **interaction de Van der Waals de type DEBYE**.



L'énergie de cette interaction est directement proportionnelle au dipôle permanent de la molécule polaire et à la polarisabilité (α) de la molécule apolaire. Ainsi cette énergie sera d'autant plus grande (en valeur absolue) que le dipôle permanent sera grand et que la polarisabilité aussi (donc molécule apolaire grande). L'énergie de cette interaction est du même ordre de grandeur que celle de Keesom (de 0,5 à 3 kJ.mol⁻¹).

Même des molécules apolaires peuvent interagir entre elles. D'après le modèle quantique, les positions des électrons dans une molécule ne sont pas figées. Leurs fluctuations peuvent engendrer, à un instant donné, une répartition non uniforme des charges positives et négatives dans la molécule : il apparaît alors un moment dipolaire instantané. A cet instant, la molécule apolaire devient un **dipôle instantané** qui peut interagir avec d'autres dipôles instantanés selon une interaction de Van der Waals de type LONDON (ou interaction de dispersion), attractive.



L'énergie due à l'interaction de London est proportionnelle aux polarisabilités des deux molécules interagissant. Cette énergie est prépondérante entre deux molécules apolaires et va de 0,5 à 30 kJ.mol⁻¹ (entre deux molécules apolaires très polarisables).

L'ensemble de ces interactions entre dipôles, de nature **électrostatique** et **attractive**, porte le nom d'**interactions (ou forces) de Van der Waals**. Elles s'exercent à courte distance.

Les forces de Van der Waals ont différentes origines et peuvent être décomposées en trois termes différents qui correspondent à des interactions électriques différentes entre atomes et/ou molécules. La caractéristique commune de ces trois termes est que leur énergie est proportionnelle à $-1/r^6$.

Ce sont des interactions de faible intensité comparativement aux liaisons hydrogène et aux liaisons chimiques. Elles mettent en jeu des énergies de l'ordre de **quelques kJ.mol⁻¹**.

Pour résumer

Intensité de l'interaction	Nature de l'interaction	Energie mise en jeu (en kJ.mol ⁻¹)
FORTE (interactions interatomiques)	Liaison covalente	200 à 1000
	Liaison métallique	50 à 1000
	Liaison ionique	200 à 1000
MODEREE (interactions intermoléculaires)	Liaison hydrogène	10 à 40
	Ion - dipôle	10 à 20
FAIBLE (interactions intermoléculaires de Van der Waals)	Dipôle - dipôle (interaction de KEESOM, attractive)	1 à 5
	Dipôle - dipôle induit (interaction de DEBYE, attractive)	0,05 à 2
	Dipôle instantané - dipôle instantané (interaction de dispersion ou interaction de LONDON, attractive)	1 à 5

N.B. : les forces de dispersion (interaction de London, dipôle instantané - dipôle instantané) sont supérieures entre les molécules possédant de gros atomes qui ont plus d'électrons à écarter et dont les électrons de valence, plus éloignés du noyau, sont plus faciles à repousser (ils sont moins liés au noyau par une attraction électrostatique). on dit que ces molécules sont plus polarisables.

N.B. : dans le cas d'une molécule polaire, les différentes interactions de Van der Waals se cumulent.

Exercice 1

Pour chaque espèce chimique suivante (H₂O, Cl₂, NH₃, HCl), indiquez le ou les types d'interactions intermoléculaires principales qui s'exercent entre ses molécules à l'état liquide.

Exemple d'application :

les forces de Van der Waals expliquent l'adhésion du gecko sur les murs et les plafonds, défiant les lois de la pesanteur. Les orteils du gecko sont recouverts de sétules (sorte de cils) qui se ramifient en spatules qui mesurent 200 nm de long et de large.

Elles ont des dimensions du même ordre de grandeur que la distance d'action des forces de Van der Waals.

Le gecko adhère aux murs par des forces de Van der Waals. Les spatules permettent aux pattes du gecko d'aller « coller » à une surface par des forces de Van der Waals car elles approchent la surface à une échelle nanométrique, condition nécessaire pour les forces de Van der Waals significatives qu'à courtes distances.

On compte environ 6,5 millions de sétules pour un gecko de 50 g lui permettant de supporter une force de 20 N (soit une masse de plus de 2 kg).

L'adhésion dépend de l'orientation des surfaces en contact. Il suffit au gecko de faire tourner ses spatules pour que l'adhésion cesse, ce qui lui permet de se déplacer très rapidement sur tout type de surface.

Dans la pratique, plus impressionnant encore, seuls 0,04 % des sétules « collées » sont nécessaires pour que le gecko supporte son poids sur une surface verticale.

Depuis une vingtaine d'années, les chercheurs ont mis au point des matériaux qui reproduisent le mécanisme d'adhésion du gecko (on parle de biomimétisme).



Le gecko vert de Manapany est une espèce de l'île de La Réunion.

I.3. Effets des interactions intermoléculaires : évolution des températures de changement d'état des corps purs moléculaires

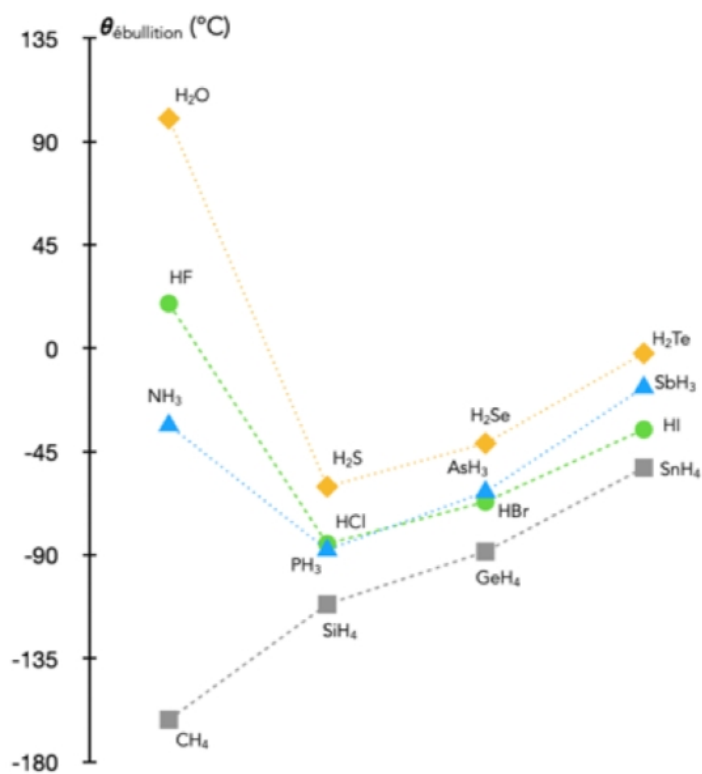
Par corps pur, on entend une substance composée d'un unique type d'entités. Un corps pur moléculaire est donc constitué d'un seul type de molécules.

Pour faire fondre ou vaporiser une substance, il faut lui apporter de l'énergie en la chauffant. L'énergie apportée sert à rompre les interactions intermoléculaires.

Plus les interactions intermoléculaires sont fortes au sein d'une substance, plus les températures de changement d'état seront élevées.

On peut alors corréler l'augmentation de la température d'ébullition avec la taille des molécules. En effet, les interactions de Van der Waals (London en particulier) augmentent avec la taille des molécules qui se trouvent davantage liées les unes aux autres et possèdent une énergie de plus en plus grande.

Corps pur	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
θ ébullition (°C)	-33,5	-87,8	-62,5	-17,0
Corps pur	HF	HCl	HBr	HI
θ ébullition (°C)	19,5	-85,1	-66,8	-35,4
Corps pur	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄
θ ébullition (°C)	-161,6	-111,4	-88,5	-52,0
Corps pur	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
θ ébullition (°C)	100,0	-60,2	-41,4	-2,2



L'eau H₂O, le fluorure d'hydrogène HF et l'ammoniac NH₃ ont des températures d'ébullition beaucoup plus élevées que les molécules analogues de la même famille car elles comportent de nombreuses liaisons hydrogène en plus des interactions de Van der Waals. Dans ces substances, les molécules sont donc davantage liées entre elles et nécessitent un apport d'énergie plus important pour rompre les interactions intermoléculaires.

Exercice 2 : comparaison de températures d'ébullition

1. On compare le dichlore Cl_2 ($M = 71 \text{ g.mol}^{-1}$, apolaire) et le chlorure d'hydrogène HCl ($M = 36,5 \text{ g.mol}^{-1}$, polaire). Lequel a la température d'ébullition la plus élevée selon vous ?
2. Expérimentalement, HCl bout à $85,1^\circ\text{C}$ et Cl_2 à $-34,0^\circ\text{C}$. Comment expliquer que Cl_2 ait une température d'ébullition plus élevée alors qu'il est apolaire et plus léger ?

II. SOLUBILITE ET MISCIBILITE

II. 1. Solubilité et miscibilité

Toute substance peut se dissoudre dans n'importe quel liquide (qu'on appelle le **solvant**) jusqu'à une certaine limite, aussi faible soit-elle.

Par exemple, dans 1 L d'eau à température ambiante, on ne peut dissoudre que $6 \mu\text{g}$ de mercure (soit $3 \cdot 10^{-8} \text{ mol}$) contre environ 360 g de sel (soit 6,2 mol).

La **solubilité** d'une substance est la quantité maximale qu'on peut dissoudre dans un litre de solvant.

La **miscibilité** concerne les interactions entre liquides : deux liquides sont miscibles s'ils se dissolvent l'un dans l'autre (l'eau et l'éthanol par exemple). Ils sont dits non miscibles dans le cas contraire (l'eau et l'huile par exemple).

II.2. Caractéristiques d'un solvant

a) Moment dipolaire

Un solvant composé de molécules très polaires (donc ayant un grand moment dipolaire, comme l'eau par exemple) est dit **polaire** ou **ionisant**.

b) Proticité

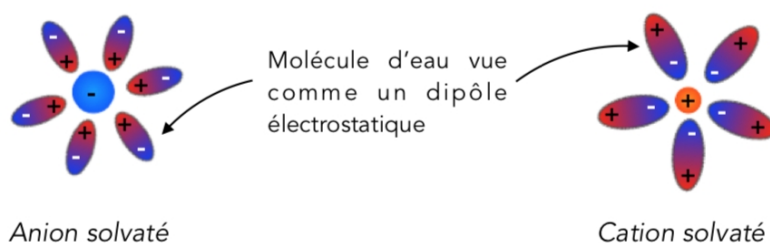
Un solvant **protique** est constitué de molécules susceptibles de donner des protons H^+ : ce sont des molécules contenant une liaison polarisée $A-H$ où A est plus électronégatif que H . L'eau est un bon exemple de solvant protique.

II.3. Mise en solution d'une entité chimique

Cas de la mise en solution aqueuse ; l'eau étant un solvant polaire et protique.

La mise en solution d'un composé présentant des liaisons partiellement ioniques (comme $H-Cl$, liaison fortement polarisée positivement sur H et négativement sur Cl) se fait en trois étapes :

1. **Ionisation** : rupture de la liaison et création d'une paire d'ions (les ions sont encore spatialement proches l'un de l'autre)
2. **Dissociation** : séparation de la paire d'ions
3. **Solvatation** (ou hydratation lorsque l'eau est le solvant) : établissement d'interactions attractives stabilisantes de type ion-dipôle (ou liaisons hydrogène parfois).



La mise en solution dans l'eau de composés 100% ioniques (comme le sel $NaCl$ par exemple) se limite aux étapes de **dissociation** et de **solvatation**.

Les interactions intermoléculaires influencent la solubilité d'un constituant dans un solvant et la miscibilité entre deux solvants. Le principe de « qui se ressemble s'assemble » s'applique : un composé tend à se mélanger avec un solvant présentant des propriétés similaires en termes de polarité et/ou de proticité. Les interactions intermoléculaires sont d'autant plus fortes que les molécules engagées ont les mêmes propriétés.

Exercice 3 : Le mystère de l'huile et de l'eau

L'éthanol C_2H_6O est totalement miscible dans l'eau, tandis que l'huile (composée de longues chaînes carbonées apolaires) ne l'est pas du tout. En vous appuyant sur la nature des liaisons et le principe « qui se ressemble s'assemble », expliquez cette différence de comportement.

PLAN

I. INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES

I.1. Liaison hydrogène

I.2. Interactions de Van der Waals

I.3. Effets des interactions intermoléculaires : évolution des températures de changement d'état des corps purs moléculaires

II. SOLUBILITE ET MISCIBILITE

II. 1. Solubilité et miscibilité

II.2. Caractéristiques d'un solvant

II.3. Mise en solution d'une entité chimique

Pour aller plus loin

Des liaisons hydrogène fortes

Une nouvelle étude parue dans la revue *Science* a réussi pour la première fois à observer un de ces états intermédiaires, mettant au jour un nouveau type de liaison chimique : une liaison hydrogène mais avec la force d'une liaison covalente (en principe, la liaison hydrogène est environ 20 fois plus faible).

Pour ce faire, les chercheurs ont dissous un composé hydrogène-fluorure dans l'eau et ont regardé comment les atomes d'hydrogène et de fluor interagissaient grâce à un appareil à spectroscopie enregistrant les vibrations des atomes sous lumière infrarouge. Ils ont constaté que les atomes de fluor étaient attirés par les atomes d'hydrogène du fait d'un déséquilibre de charges positives et négatives, comme dans une liaison hydrogène standard. Dans la solution d'anion bifluorure, chaque atome d'hydrogène a ainsi tendance à être « pris en sandwich » entre deux atomes de fluor.

Mais les chercheurs ont constaté que ces sandwiches étaient liés ensemble avec plus de force que les liaisons hydrogène typiques. Dans ces courtes liaisons hydrogène, les atomes se rapprochent dans une structure ressemblant à une molécule, ce qui est caractéristique normalement d'une liaison covalente. Mais le mécanisme de la nouvelle liaison étant de nature électrostatique, cela signifie que la liaison reste bien de nature Van der Waals.

D'après les mesures des chercheurs, ces nouvelles liaisons ont une énergie de liaison de 192 kJ/mol, ce qui est supérieur à certaines liaisons covalentes. Les liaisons hydrogène ont pour leur part une énergie de liaison de 1 à 5 kcal/mol. Cette découverte n'est pas entièrement une surprise, mais elle brouille les cartes des définitions des liaisons chimiques et des molécules. En effet, des atomes connectés par des liaisons covalentes sont considérés comme une molécule, tandis que des atomes connectés *via* une liaison hydrogène peuvent rester dans des molécules indépendantes.

Une possible liaison forte entre les molécules d'eau ?

Selon des chercheurs de l'Institut Max-Planck (non impliqués dans l'étude), il est possible que ce type de liaison existe dans l'eau, où un ion hydrogène est pris en sandwich entre deux molécules d'eau. Ces liens n'ont encore jamais été observés de manière concluante car leur durée de vie serait beaucoup plus courte qu'avec le fluor. « *L'étude de ces mouvements moléculaires et comment ils peuvent être orientés dans une direction souhaitée pourrait trouver des applications dans le transport des protons en biologie et dans les technologies telles que les membranes à pile à combustible* », indiquent les chercheurs.