

DEUXIEME PARTIE : LES MOLECULES



Chapitre 4 : INTERACTIONS DE FAIBLES ENERGIES

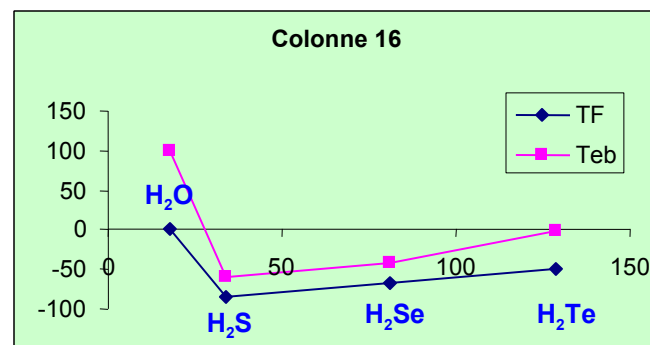
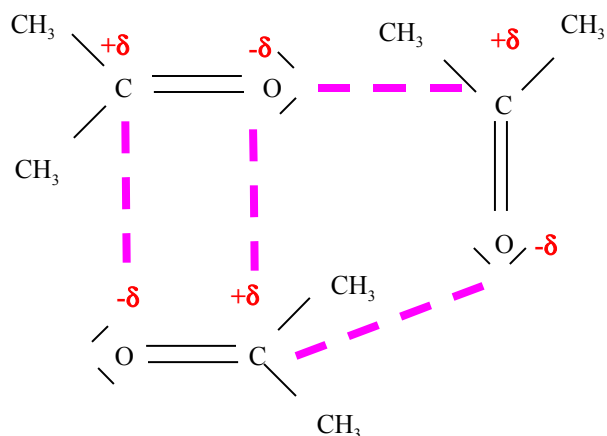
Cette page (et tous les documents qui y sont attachés) est mise à disposition sous un [contrat Creative Commons](#).

Vous pouvez l'utiliser à des fins pédagogiques et **NON COMMERCIALES**, sous certaines réserves dont la citation obligatoire du nom de son auteur et l'adresse <http://www2.univ-reunion/~briere> de son site d'origine pour que vos étudiants puissent y accéder. Merci par avance de respecter ces consignes. Voir contrat...

Chapitre 4

INTERACTIONS DE FAIBLES ENERGIES

Forces de Van der Waals



Rappels sur les trois états de la matière :

-Etat Solide : Un solide possède un volume et une forme qui lui sont propres.

-Etat Liquide : Un liquide possède un volume qui lui est propre, en revanche il prend la forme du récipient qui le contient et ne possède donc pas de forme propre.

-Etat Gazeux : Un gaz ne possède ni forme ni volume propre. Comme un liquide il prend la forme du récipient qui le contient et il occupe tout l'espace mis à sa disposition.

Ces différences de comportement peuvent être interprétées par des interactions entre molécules :

A l'état gazeux les molécules sont indépendantes les unes des autres, il n'y a donc pas d'interactions entre elles.

C'est le modèle du gaz parfait étudié en thermo.

Les molécules étant parfaitement indépendantes pourront se déplacer librement, elles occuperont donc tout le volume qui leur sera offert et le gaz occupera totalement la forme et le volume du récipient qui le contiendra.

L'état gazeux correspond donc à une liberté totale (entropie élevée)

A l'état liquide, une certaine liberté est laissée aux molécules mais il existe des interactions entre elles.

Ces interactions font que les molécules ne sont plus entièrement libres, le liquide possède une certaine cohésion qui va lui conférer un volume propre.

Le liquide n'occupera donc pas tout le volume qui lui est offert, en revanche il épousera la forme du récipient qui le contient car il conserve sa propriété de fluidité (le liquide coule).

Il possédera une surface libre horizontale si son volume propre est inférieur à celui du récipient qui le contient.

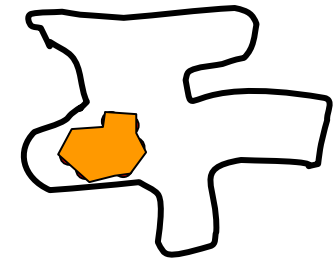
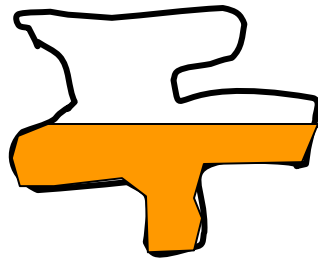
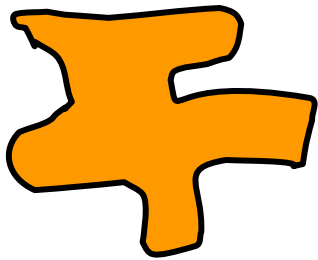
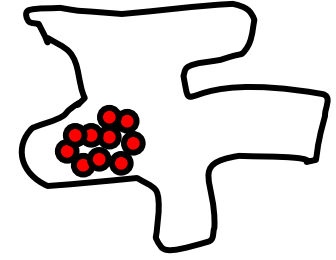
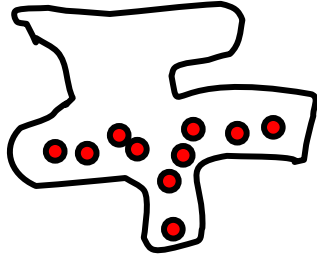
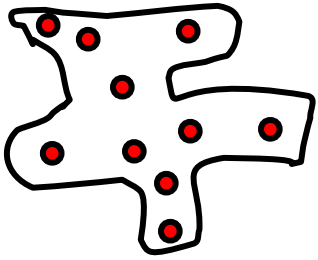
-Cet état liquide possède donc une entropie plus faible que l'état gazeux soit une organisation plus grande et un état plus ordonné

Enfin, **l'état solide** correspond à des interactions plus fortes qui vont diminuer encore la liberté des molécules.

Le solide ne coulera donc pas et possédera une forme propre.

-Il existe néanmoins encore une certaine liberté des molécules qui pourront se déplacer légèrement les unes par rapports aux autres.

-le solide pourra donc par exemple se dilater si sa température augmente.



Etat gazeux

Etat liquide

Etat solide

Ni volume, ni forme propre.

Volume propre
Pas de forme propre

Volume et forme propre

Pas d'interactions entre molécules

Interactions entre molécules

Fortes interactions entre molécules

Effet de la température :

La température correspond à l'énergie cinétique moyenne des molécules

Si l'on chauffe un solide on communique une énergie cinétique supérieure aux molécules qui vont se déplacer et donc s'écarter les unes des autres, cela correspond à la dilatation du solide.

A une certaine température les molécules acquièrent une énergie cinétique suffisante pour vaincre la plupart des forces d'attractions intermoléculaires et on passe brusquement à l'état liquide

Cette température critique est le point de fusion du solide.

En continuant le chauffage, le liquide va à son tour se dilater.

Quand l'énergie cinétique sera suffisante pour vaincre toutes les interactions intermoléculaires du liquide on va passer brusquement à l'état gazeux, cela correspond au point d'ébullition du liquide.

On voit donc que les températures de changement d'état sont des mesures des interactions intermoléculaires.

Les corps possédant des températures de changement d'état peu élevées correspondent à des corps pour lesquels les interactions intermoléculaires sont faibles.

Inversement les corps pour lesquels les interactions moléculaires seront importantes auront des températures de changement d'état plus élevées

Il faut nuancer cela en considérant la masse des molécules, il est évident que déplacer une grosse molécule nécessitera une plus grande énergie que le déplacement d'une molécule plus légère.

La masse molaire est donc un facteur important, on constate que pour des molécules d'une même série c'est à dire possédant des propriétés proches le point d'ébullition augmente régulièrement avec la masse molaire.

Nature des interactions intermoléculaires - Forces de Van der Waals

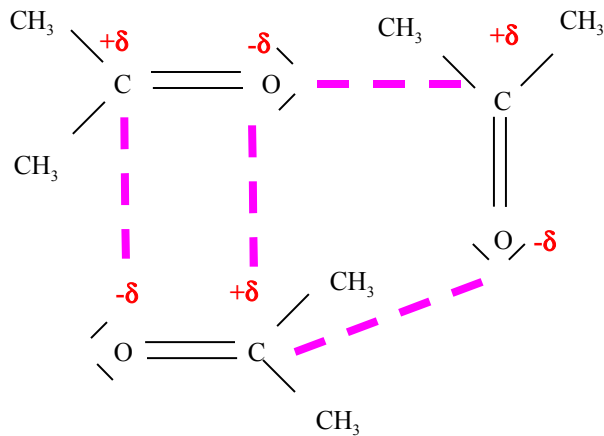
Les forces responsables de la cohésion des liquides et des solides sont des forces d'attraction intermoléculaires ces forces sont désignées sous le nom générique de **forces de Van der Waals**.

Elles sont néanmoins de différentes natures et nous allons en distinguer plusieurs sortes.

Interactions entre dipôles permanents -

Forces de Keesom

Les dipôles permanents s'orientent spontanément de façon à ce que leurs charges de signes opposés se fassent face.



Des attractions intermoléculaires apparaissent.

Interactions de Keesom

Pour une même masse molaire, les températures de changement d'état des substances présentant ce type d'interactions seront sensiblement augmentées.

Exemple

Pour des masses molaires identiques l'acétone et le butane présentent des températures de changement d'état très différentes.

Butane : $T_f = -138\text{ °C}$ - $T_{eb} = -0,5\text{ °C}$

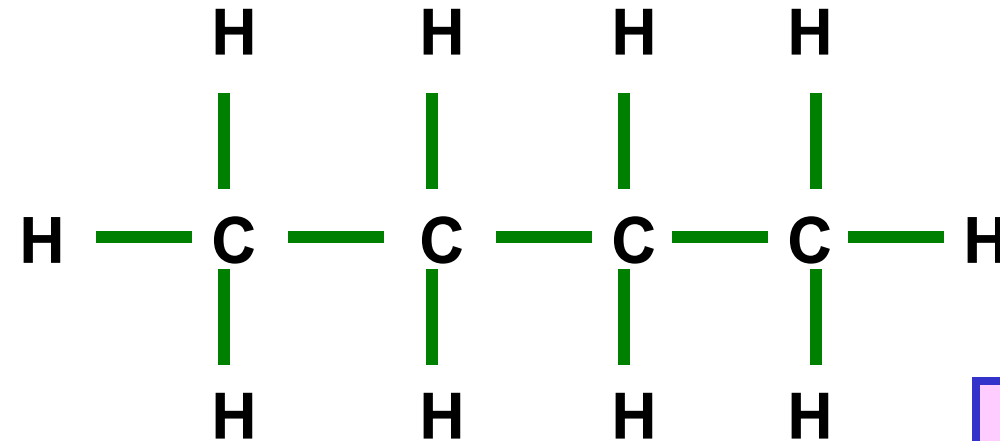
Acétone : $T_f = -95\text{ °C}$ - $T_{eb} = +56\text{ °C}$

L'Acétone présente des températures de changement d'état très élevées en raison de fortes interactions intermoléculaires absentes dans le cas du Butane

Butane : $T_f = -138\text{ °C}$ - $T_{eb} = -0,5\text{ °C}$

$$X_H = 2,2$$

$$X_C = 2,5$$



$$X_C \approx X_H$$

Liaisons peu polarisées

$$C_4H_{10} : M = 4 * 12 + 10 = 58$$

Pas de polarisation

⇒ Pas de forces de Keesom

⇒ Peu d'interaction entre molécules

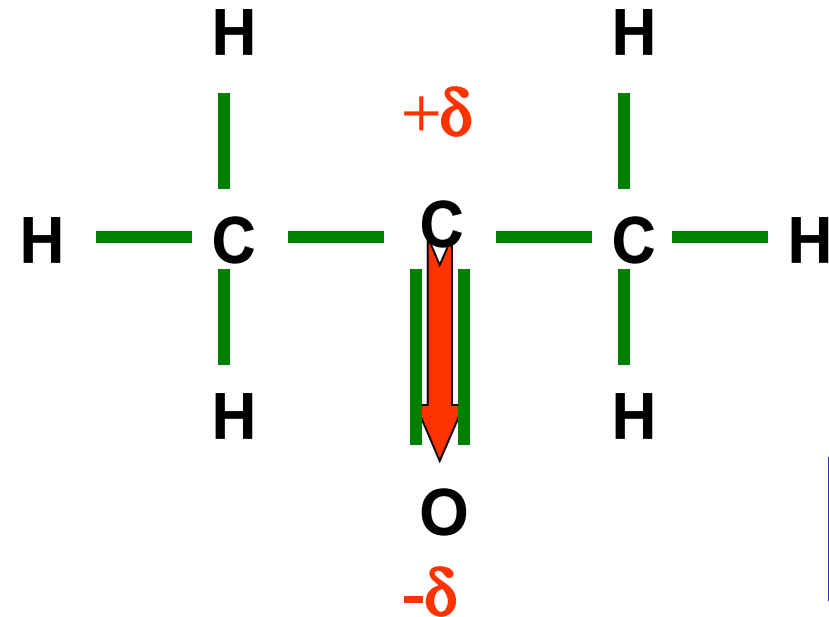
⇒ **Températures de changement d'état peu élevées**

Acétone : $T_f = -95^\circ\text{C}$ - $T_{eb} = +56^\circ\text{C}$

$$X_H = 2,2$$

$$X_C = 2,5$$

$$X_O = 3,4$$



$$X_O > X_C$$

Liaisons très polarisées

$$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}: M = 3 * 12 + 16 + 6 = 58$$

Forte polarisation

⇒ Importantes forces de Keesom

⇒ Fortes interactions entre molécules

⇒ Températures de changement anormalement élevées

LA LIAISON HYDROGENE :

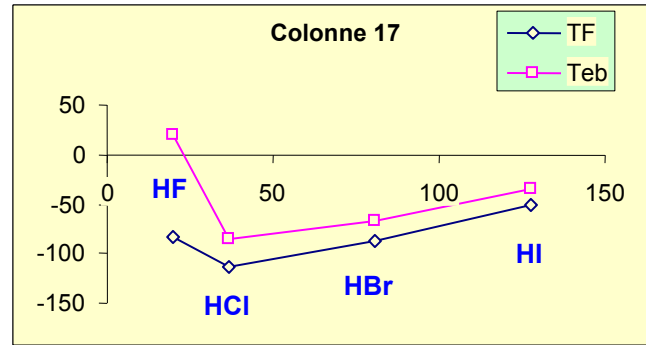
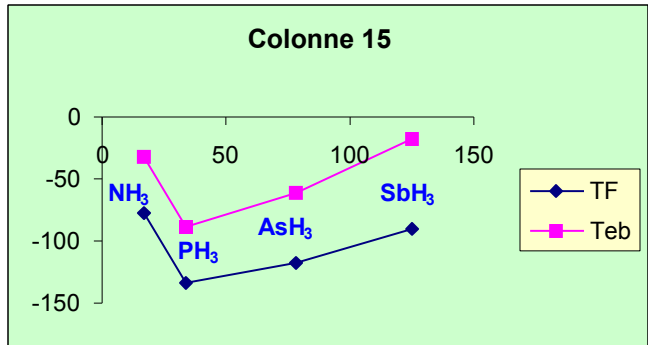
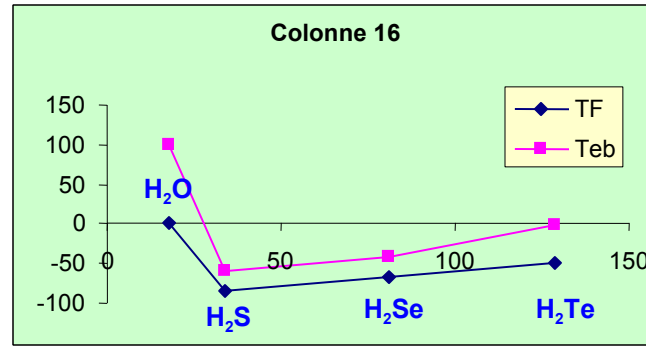
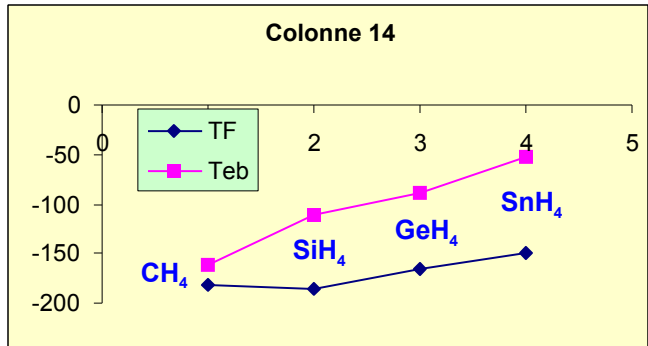
Cette interaction de type Keesom se rencontre dans les molécules comportant des atomes d'hydrogène liés à des atomes très électronégatifs F, O et N essentiellement.

On peut alors parler de véritables associations intermoléculaires qui peuvent même subsister à l'état gazeux.

Dans ce cas les interactions sont si fortes, que l'ordre de grandeur de l'énergie associée atteint de 10 à 30 KJ mol⁻¹ ce qui les rapprochent des liaisons de covalence (100 KJ mol⁻¹) et justifie leur nom de Liaison Hydrogène.

L'existence de liaisons hydrogène va entraîner des modifications importantes des propriétés moléculaires.

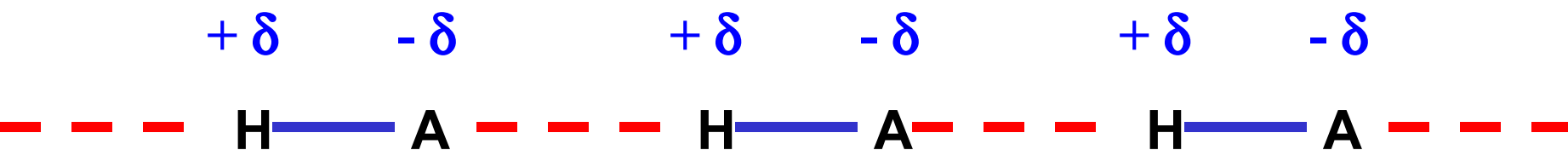
Températures de changement d'état des Composés Hydrogénés des éléments des colonnes 14, 15, 16 et 17



Les composés NH₃, H₂O et HF présentent des températures de changement d'état anormalement élevée par rapport à leurs homologues de la même colonne de la classification périodique.

Ainsi sans les fortes interactions de Keesom l'eau devrait être gazeuse à température ambiante ce qui n'aurait pas permis à la vie de se développer sur terre.

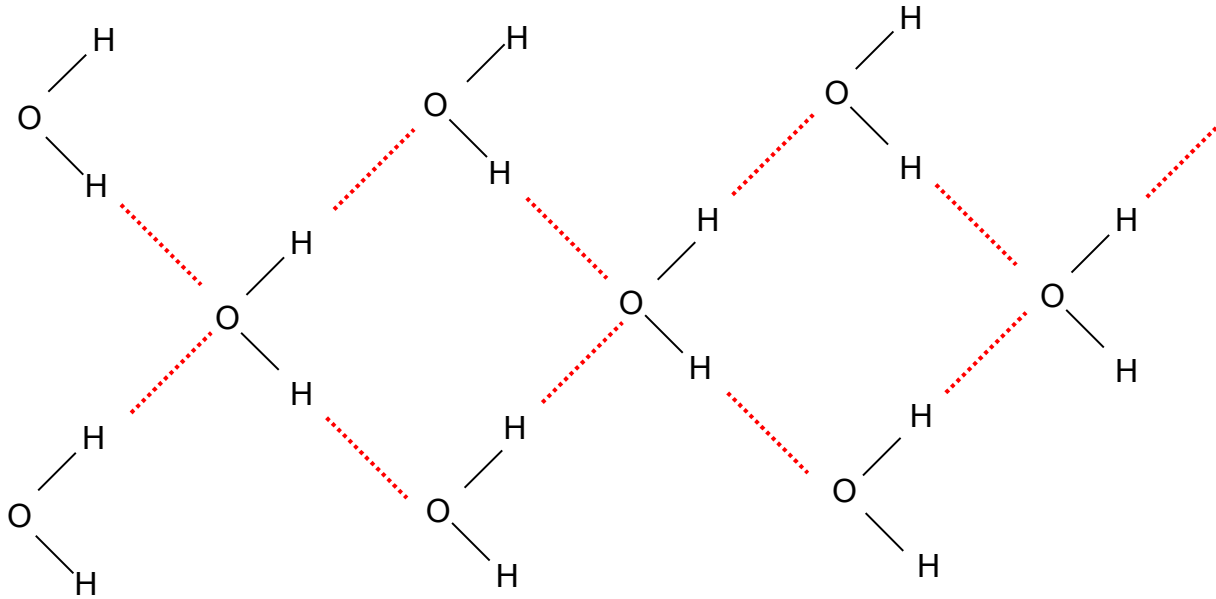
On représente généralement les liaisons Hydrogène par des traits pointillés de la manière suivante :



Les atomes A et B sont forcément très électronégatifs (en général F, O ou N).

Les atomes participant à de telles liaisons sont alignés.

L'énergie des liaisons hydrogène étant beaucoup plus faible que celles des liaisons covalentes normales leur longueur sera sensiblement plus élevée de l'ordre de 2 à 3 Å.



Représentation schématique des liaisons Hydrogène dans l'eau :

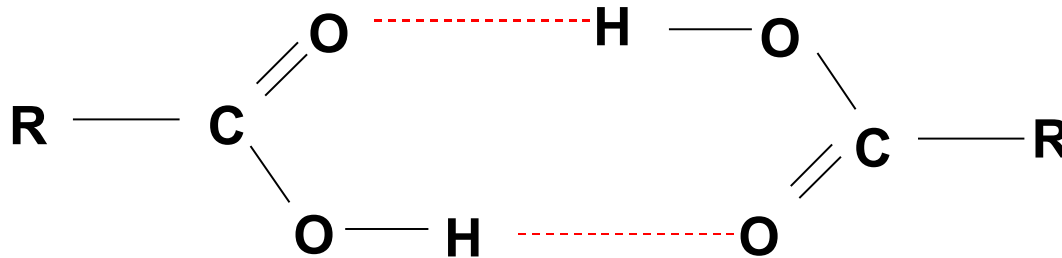
On obtient une structure tridimensionnelle.

L'énergie des liaisons hydrogène est d'environ 20 KJmol⁻¹.

La distance séparant deux atomes d'oxygène est de 2,85 Å.

Les liaisons Hydrogènes sont présentes dans de nombreux composés comme les alcools, les aldéhydes, les acides carboxyliques, les amides etc.

Dans ces deux derniers cas on obtient des dimères suffisamment stables pour subsister même à l'état gazeux.



Exemple de dimère dans les acides carboxyliques

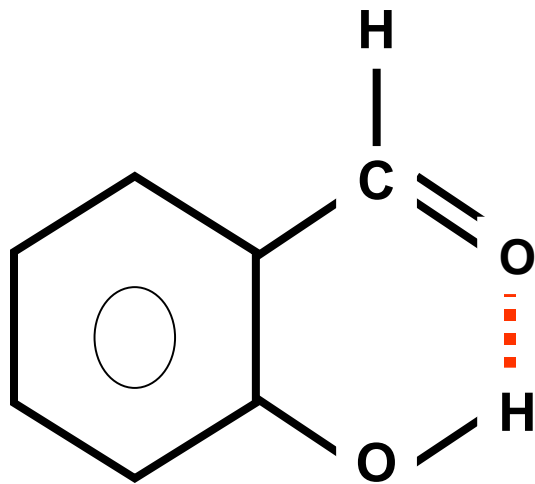
Liaisons Hydrogènes Intramoléculaires

Un cas particulier important est la liaison Hydrogène **intramoléculaire** qui peut se produire si la géométrie moléculaire est favorable.

La liaison Hydrogène se fait alors entre deux atomes appartenant à la même molécule.

Cette liaison Hydrogène intramoléculaire modifie comme sa consœur intermoléculaire les propriétés physiques mais elle agit en sens inverse.

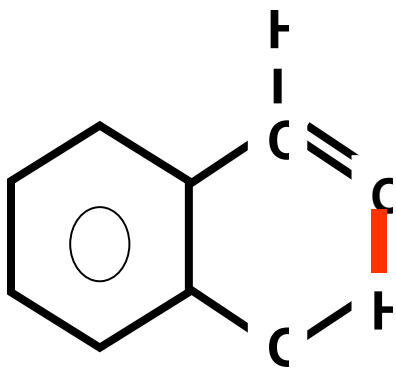
Les molécules étant mieux individualisées les températures de fusion et d'ébullition seront anormalement abaissées.



Liaisons Hydrogène intramoléculaires :

Modifications des propriétés physiques

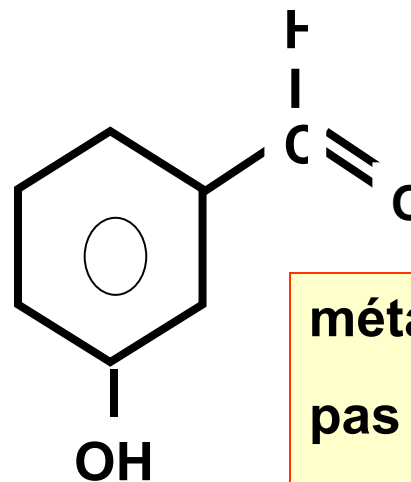
- Aldéhyde salicylique



Ortho

Liaison H

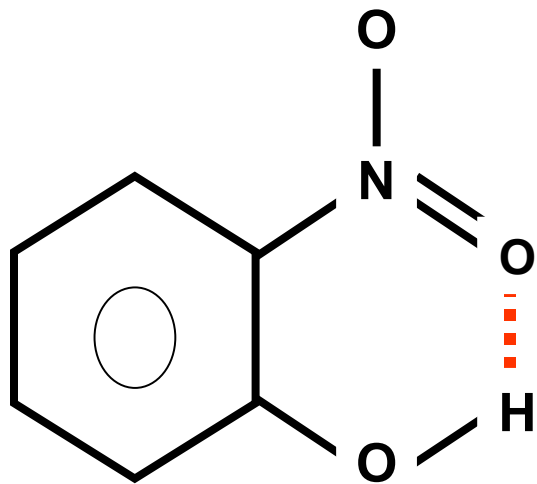
$T_F = -7^\circ\text{C}$



méta

pas de Liaison H

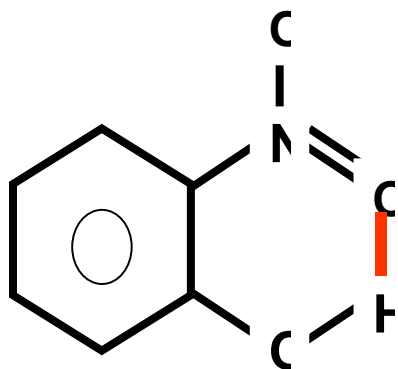
$T_F = 106^\circ\text{C}$



Liaisons Hydrogène intramoléculaires :

- Nitrophénol

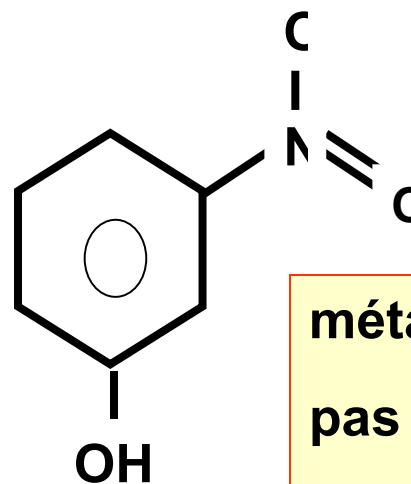
Modifications des propriétés physiques



Ortho

Liaison H

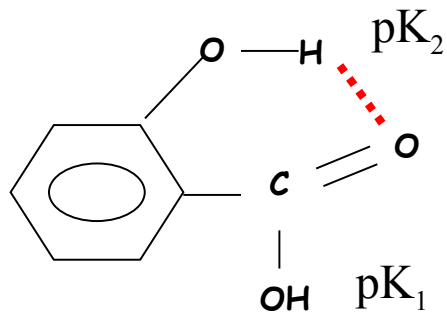
T_F = 116°C



méta

pas de Liaison H

T_F = 194 °c

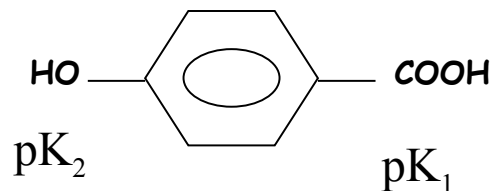


Possibilité d'une liaison
Hydrogène intramoléculaire

**Acide ortho-hydroxy-benzoïque
(acide salicylique)**

Tfus = 159 °C

pK₁ = 2,8 - pK₂ = 12,3



Pas de liaisons Hydrogène
intramoléculaire possible (les deux
fonctions sont trop éloignées)

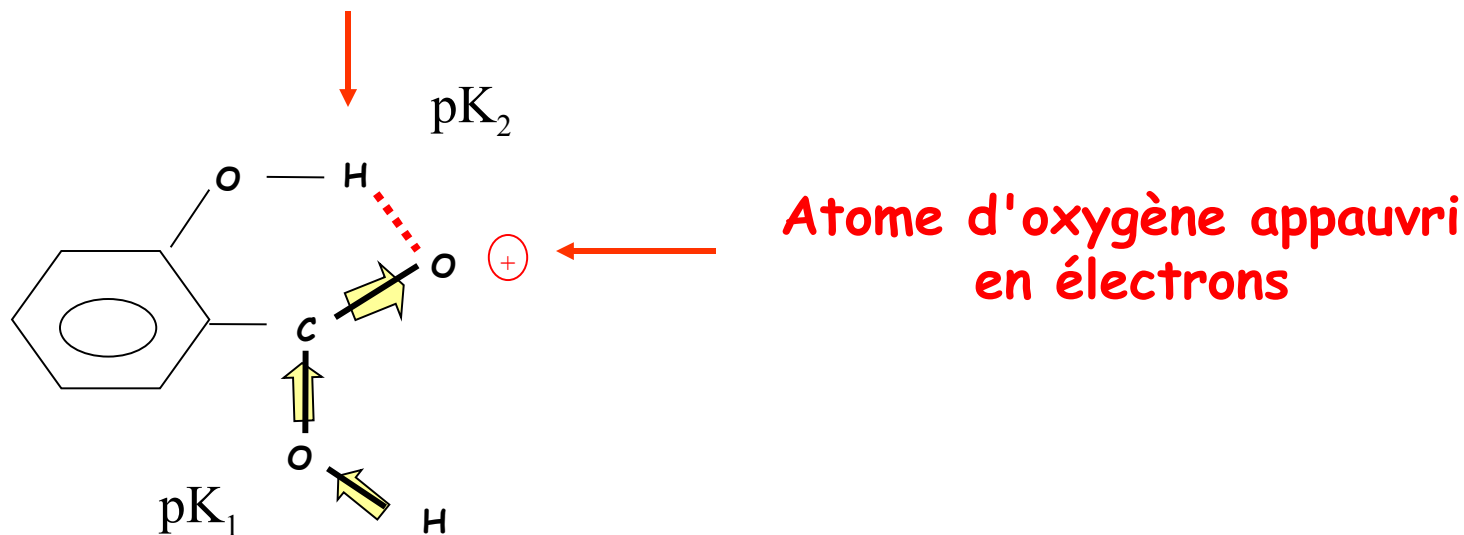
Acide para-hydroxy-benzoïque

Tfus = 215 °C

pK₁ = 4,3 - pK₂ = 9,8

Le composé à liaison Hydrogène intramoléculaire voit son point de fusion abaissé et possède simultanément le pK₁ de plus petit (1^o acidité plus forte) et le pK₂ le plus grand (2^o acidité plus faible)

Atome d'hydrogène lié simultanément à deux Oxygènes donc moins libre \rightarrow Acidité affaiblie \rightarrow augmentation du pK_2



Pour compenser, les électrons des autres liaisons se déplacent, ce qui fragilise l'autre liaison O - H et augmente son acidité \rightarrow diminution du pK_1

Modification des pK_a de l'acide orthohydroxybenzoïque par la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire.

2) Interactions dipôle permanent - dipôle induit :

Forces de Debye

Ces interactions se produisent entre des molécules possédant un moment dipolaire permanent et des molécules non polaires.

Toute molécule non polaire placée dans un champ électrique E se polarise avec l'apparition d'un moment dipolaire induit d'intensité $\mu = \alpha E$. Le facteur de proportionnalité α est la polarisabilité de la molécule.

Le champ électrique produit par le dipôle permanent déforme le nuage électronique de la molécule non polaire et provoque chez celle-ci l'apparition d'un dipôle induit.

Interactions entre dipôles instantanés : Forces de dispersion de London

Le dihydrogène ou les gaz rares sont totalement apolaires et on arrive pourtant à les liquéfier ou les solidifier, il existe donc des interactions entre molécules (atomes pour les gaz rares) ne faisant apparemment pas intervenir de dipôles permanents comme les forces précédentes.

Les interactions de ce type sont appelées forces de dispersion de London.

Pour comprendre leur origine il faut utiliser le modèle quantique de l'atome. Dans ce modèle on ne peut attribuer une position déterminée aux électrons ceux-ci se déplacent en permanence

Il y a apparition de dipôles si les barycentres des charges positives et négatives sont différents.

Pour les molécules non polaires ces barycentres sont confondus en moyenne et le moment dipolaire permanent est nul.

Mais à un instant donné à cause du caractère aléatoire du mouvement électronique ces barycentres ne sont pas confondus et il existe donc un dipôle instantané pour chaque molécule.

Ce dipôle instantané va d'ailleurs en induire sur les molécules proches. Il existera donc des interactions électrostatiques instantanées qui vont donner une cohésion au liquide ou au solide.

Ce type de force est d'ailleurs présent pour toutes les molécules et viendra toujours se superposer au deux précédents.

Conclusion :

Nous avons ici fait un survol rapide des interactions existant entre molécules.

Ces interactions permettent d'expliquer un grand nombre de faits chimiques tels que la solvataion des ions, la formation de complexes aqueux, la modification de certaines propriétés chimiques (constantes d'acidité etc.), la stabilité de certains composés et bien d'autres encore...

Vous aurez certainement l'occasion de les rencontrer lors de l'étude de la chimie organique ou de la chimie minérale.