

À température ambiante :

Il y a donc des interactions qui expliquent la cohésion des molécules entre elles malgré l'agitation thermique. Le but de ce chapitre est de lister les forces **intermoléculaires** pour comprendre la cohésion de la matière.

1 Interactions de Van der Waals

1.1 Interaction de Keesom

- Nature : force d'attraction entre deux molécules polaires A et B (interaction dipôle/dipôle). Les dipôles permanents s'attirent électrostatiquement. L'ensemble des interactions est globalement attractif.

- énergie potentielle (HP) :

$$E_p = -k \frac{p_A p_B}{d^6}$$

où p_A et p_B sont les moments dipolaires de A et B, k une constante physique (dépendant de la température). Cette formule n'est pas à retenir mais permet d'identifier quelques propriétés à connaître :

- ordre de grandeur de l'énergie de liaison correspondante (énergie pour écarter A et B à l'infini) :

1.2 Interaction de Debye

- Nature : force d'attraction entre une molécule polaire A et une molécule polarisable B (interaction dipôle/dipôle induit). B se polarise sous l'action du champ électrique créé par A, lui-même résultant de son moment dipolaire.

Le moment dipolaire induit est proportionnel au champ électrique ressenti : la constante de proportionnalité α est nommée **polarisabilité**.

— évolution de la polarisabilité :

— énergie potentielle (HP) :

$$E_p = -k' \frac{p_A^2 \alpha_B}{d^6}$$

où p_A désigne le moment dipolaire de A et α_B la polarisabilité de B, k' une constante physique (dépendant de la température). Quelques caractéristiques à connaître :

— ordre de grandeur de l'énergie de liaison correspondante (énergie pour écarter A et B à l'infini)

1.3 Interaction de London

— Nature : force d'attraction entre deux molécules polarisables A et B (interaction dipôle induit/dipôle induit).

— Au sein d'une molécule apolaire, les barycentres des charges positives et négatives sont confondus : il n'y a pas de moment dipolaire **en moyenne**. Mais les électrons sont en mouvement permanent et leurs positions à un instant donné peut correspondre à l'existence d'un moment dipolaire. Ce dernier peut polariser les molécules voisines et alors créer un moment dipolaire induit.

— énergie potentielle (HP) :

$$E_p = -k'' \frac{\alpha_A \alpha_B}{d^6}$$

α_A et α_B les polarisabilités de A et B, k'' une constante physique (dépendant de la température). Quelques caractéristiques à connaître :

— ordre de grandeur de la liaison correspondante (énergie pour écarter A et B à l'infini) :

1.4 Bilan

Les trois types d'interaction de Van der Waals possèdent des propriétés communes :

- ce sont des forces attractives ;
- elles sont de très courte portée (énergie potentielle en $1/d^6$) ;
- leur énergie est comparable : quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les trois coexistent pour des molécules polaires. Entre deux molécules apolaires, seule l'interaction de London existe. Le tableau ci-dessous présente les contributions relatives des trois interactions à l'énergie attractive totale de Van der Waals.

Espèce	Moment dipolaire (D)	Polarisabilité	Contributions relatives (%)		
			Keesom	Debye	London
He	0	0,2	0	0	100
H ₂	0	0,79	0	0	100
H ₂ O	1,85	1,48	69	7	24
NH ₃	1,47	2,22	34	9	57
HCl	1,08	2,63	9	5	86
HBr	0,79	3,61	2	2	96

Remarque. En ne considérant que les interactions de Van der Waals, les molécules devraient s'attirer jusqu'à $d = 0$. **Des forces répulsives existent et compensent les forces de van der Waals à très courte distance.** Elles sont dues au fait que les nuages électroniques ne peuvent s'interpénétrer.

2 Températures de changement d'état

La température d'un changement d'état résulte d'une compétition entre deux énergies :

- d'une part, l'énergie thermique, de l'ordre de RT ($2,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à température ambiante) ;
- d'autre part, l'énergie de cohésion liée aux interactions de Van der Waals.



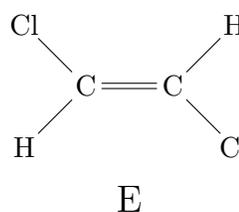
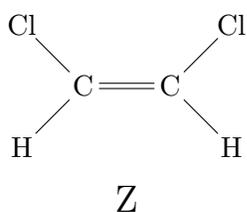
2.1 Influence du moment dipolaire

Exemple 1 : CO et NO :

- Moment dipolaire 0,110 D et $\theta_{\text{éb}} = -191,5^\circ\text{C}$ pour CO ;
- Moment dipolaire 0,159 D et $\theta_{\text{éb}} = -151,8^\circ\text{C}$ pour NO.

Plus le moment dipolaire est grand, plus les espèces ont une forte cohésion et plus la température de changement d'état est élevée (à polarisabilité proche).

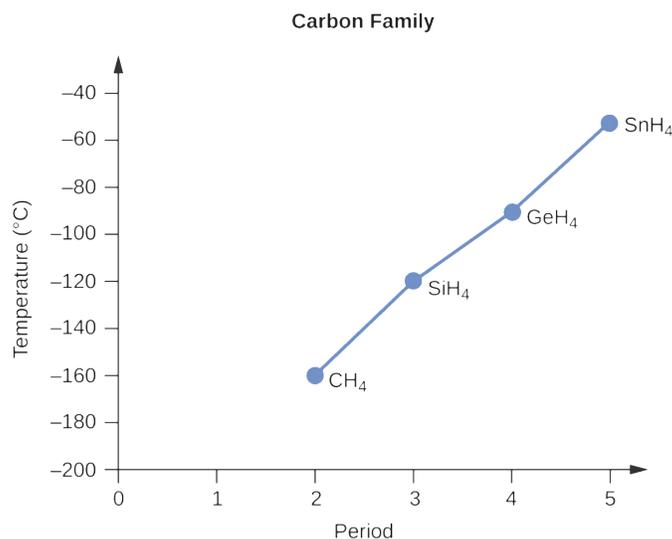
Exemple 2 : les deux isomères de 1,2 chloroéthène :



- isomère Z : $\theta_{\text{éb}} = 60^\circ\text{C}$;
- isomère E : $\theta_{\text{éb}} = 48^\circ\text{C}$.

2.2 Influence de la polarisabilité

Exemple 1 : les composés hydrogénés de la 14ème colonne :



Exemple 2 : les dihalogènes :

- Cl₂ : $\theta_{\text{fus}} = -102^{\circ}\text{C}$ et $\theta_{\text{éb}} = -34^{\circ}\text{C}$;
- Br₂ : $\theta_{\text{fus}} = -7^{\circ}\text{C}$ et $\theta_{\text{éb}} = 59^{\circ}\text{C}$;
- I₂ : $\theta_{\text{fus}} = 113^{\circ}\text{C}$ et $\theta_{\text{éb}} = 185^{\circ}\text{C}$.

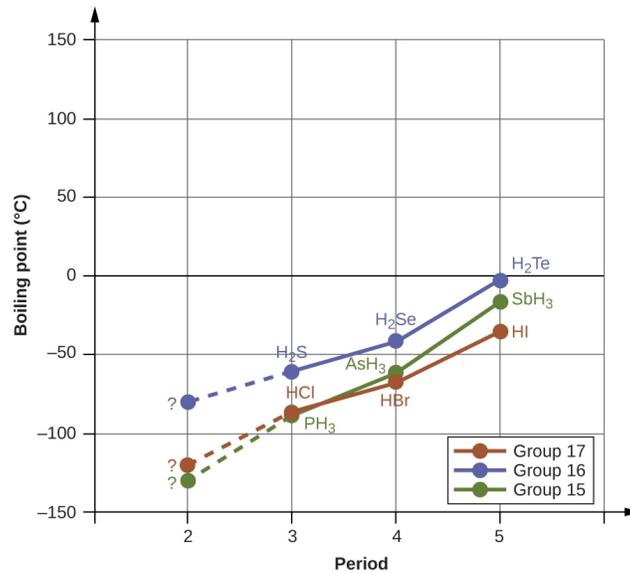
3 La liaison hydrogène

3.1 Introduction expérimentale

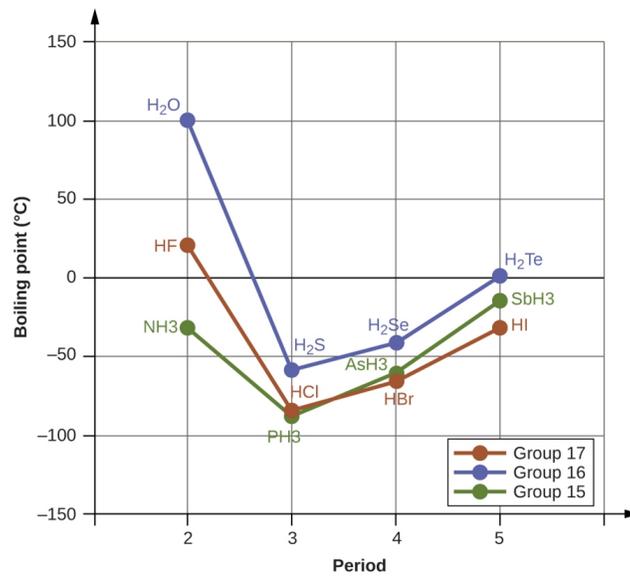
La polarisabilité décroît notablement lorsque l'on remonte une colonne du tableau périodique. Ainsi, en considérant les interactions de Van der Waals, on s'attend à ce que :

- NH₃ bouille à environ -130°C ,

- H_2O à environ -80°C ,
- HF à environ -120°C .



Or ce n'est pas le cas :

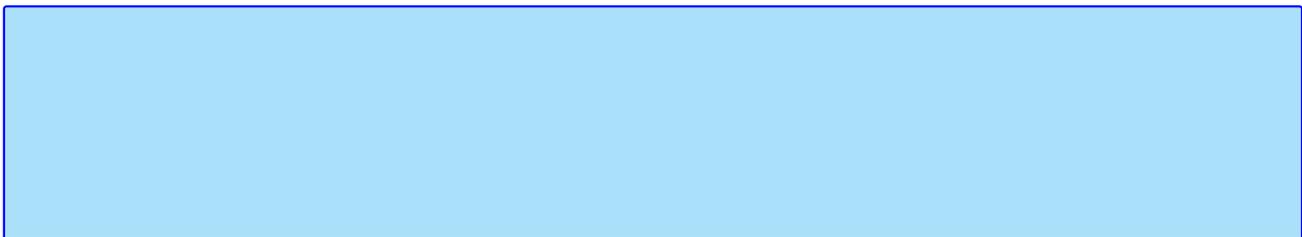


On peut faire la même remarque avec la comparaison entre l'éthanol et le chloroéthane :

- Chloroéthane : moment dipolaire 2,06 D et $\theta_{\text{éb}} = 12^\circ\text{C}$;
- Éthanol : moment dipolaire 1,71 D et $\theta_{\text{éb}} = 60^\circ\text{C}$.

En dépit d'une polarisabilité moindre et d'un moment dipolaire moins grand, l'éthanol a une plus grande cohésion que le chloroéthane.

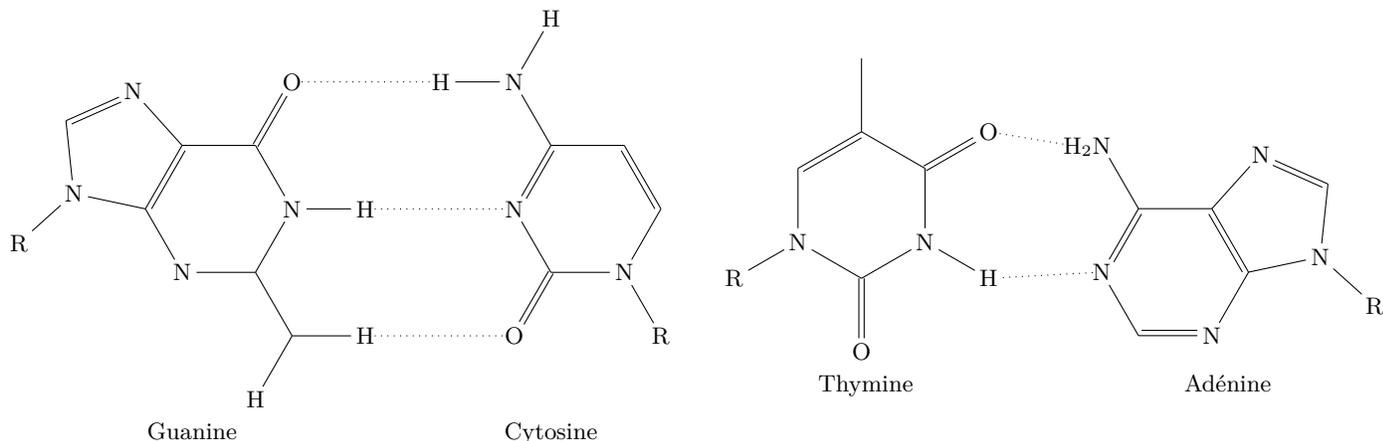
3.2 Présentation



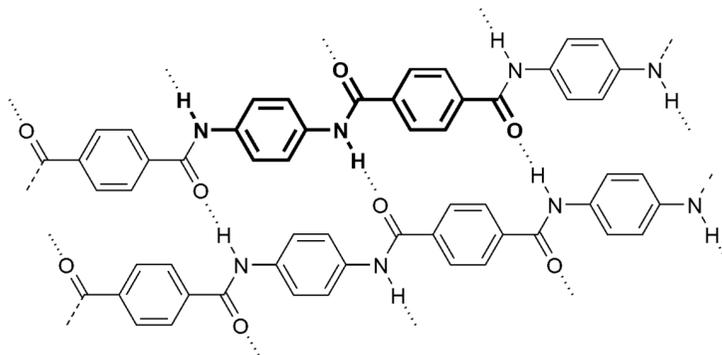
L'énergie de cohésion se situe entre 20 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, un demi-ordre de grandeur (facteur 3) au-dessus des interactions de Van der Waals typiquement. La liaison hydrogène peut aussi s'établir au sein d'une même molécule si sa géométrie le permet.

Utilisation :

- Les liaisons hydrogène expliquent la correspondance entre adénine et thymine d'une part, et entre guanine et cytosine d'autre part, au sein de la double hélice d'ADN.



- Les liaisons hydrogène expliquent la cohésion entre les fibres de Kevlar.



4 Solubilité, miscibilité

Une solution est un mélange homogène de deux substances au moins, obtenu par dissolution du **soluté** dans un liquide nommé **solvant**, majoritaire.

4.1 Classement des solvants

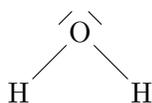
Les solvants sont classés en fonction de :

- leur caractère **polaire** ou **apolaire** ;
- leur caractère **protique**, c'est-à-dire d'être le fait de posséder des hydrogènes liés à N, O ou F. Dans le cas contraire, on dit que le solvant est **aprotique**.

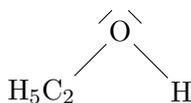
Exemples :

- l'existence d'un moment dipolaire est liée à la présence de liaisons polaires (C – O, N – H, O – H et C – Cl dans les exemples ci-dessous) et ne se compensant pas ;

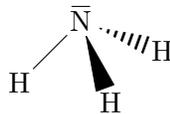
— les hydrogène concernés par les liaisons hydrogène sont entourés en rouge.



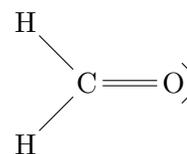
eau



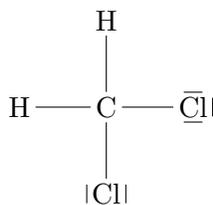
éthanol



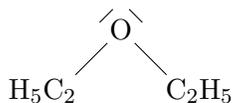
ammoniac



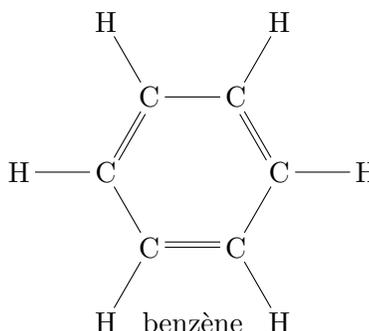
acétone



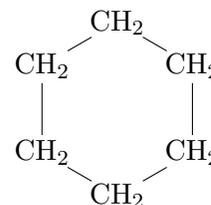
dichlorométhane



éther



benzène



cyclohexane

4.2 Solubilité et miscibilité

La **solubilité** d'un solvant est la quantité maximale de ce soluté que l'on peut dissoudre par litre de solution à température donnée. Elle peut être exprimée en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ou en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

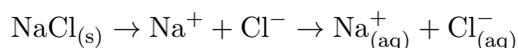
4.2.1 Solubilité d'une molécule dans un solvant

- le glucose est très soluble dans l'eau (700 g/L à T_{amb}) : il est en effet protique comme l'eau et réalise de nombreuses liaisons hydrogène ;
- le diiode est apolaire, il est peu soluble dans l'eau, par contre il l'est dans le cyclohexane.

Cas particulier des molécules amphiphiles : les longues chaînes carbonées sont apolaires et aprotiques et se mélangent mal dans l'eau. Il existe des molécules, où une partie est polaire et protique : **hydrophile** alors que le reste est une longue chaîne carbonée **hydrophobe**. La molécule est qualifiée d'**amphiphile**.

4.2.2 Mise en solution d'espèce ioniques

Dans l'eau, les solides ioniques peuvent se dissocier en leurs ions constitutifs :



Étape d'ionisation : dans certains cas, la mise en solution d'une espèce s'accompagne d'une ionisation en un couple anion-cation : par exemple avec $\text{HCl}_{(g)}$. Seul un solvant **très polaire** peut ioniser une espèce.

Étape de dissociation : Le solvant peut séparer les paires d'ions : il affaiblit la force électrostatique d'attraction entre les ions de charges opposées. Cette propriété est caractérisée par la **permittivité relative** du solvant, notée ϵ_r . Si elle est inférieure à 15, il n'y a pas dissociation, si elle est supérieure à 40, la dissociation est totale. Entre les deux, les paires d'ions liés coexistent avec des cations et anions libres en solution.

Ordres de grandeurs :

Solvant	Eau	Éthanol	Ammoniac	Acétone	Toluène	Cyclohexane	Benzène
Moment dipolaire (D)	1,85	1,69	1,30	2,88	0,36	0	0
ϵ_r	78,5	24,3	25	20,7	2,4	2,1	2,3

Étape de solvatation : des molécules de solvant entourent les ions en formant des liaisons faibles avec eux : interactions ions-dipôles, liaisons hydrogènes...

Conclusion.

4.2.3 Miscibilité

On parle de **miscibilité** entre deux solvants quand les deux composés étudiés sont liquides et dans des proportions proches.

Par exemple : l'eau et l'éthanol, l'eau et l'ammoniac. Au contraire, l'eau et le cyclohexane ne sont pas miscibles.