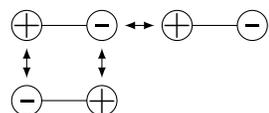


À température ambiante, le dichlore est gazeux, le dibrome est liquide et le diiode solide. Il y a donc des interactions qui expliquent la cohésion des molécules entre elles malgré l'agitation thermique. Le but de ce chapitre est de lister les forces **intermoléculaires** pour comprendre la cohésion 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 :

- le signe  $-$  signifie que l'interaction est attractive ;
- elle est proportionnelle au deux moments dipolaires (n'existe pas si un des deux est nul) ;
- évolue en  $1/d^6$  : elle est de courte portée.
- ordre de grandeur de l'énergie de liaison correspondante (énergie pour écarter A et B à l'infini) : 1 à 10  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 1.2 Interaction de Debye

- Nature : force d'attraction entre une molécule polaire A et une molécule polarisable B (interaction dipôle/dipôle induit). En effet, 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  $\alpha$  est nommée **polarisabilité**.

- évolution de la polarisabilité : la polarisabilité augmente lorsque l'on va vers le bas / vers la gauche. (elle évolue en sens inverse de l'électronégativité).

- énergie potentielle (HP) :

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

où  $p_A$  désigne le moment dipolaire de A et  $\alpha_B$  la polarisabilité de B,  $k'$  une constante physique (dépendant de la température). Cette formule n'est pas à retenir mais permet d'identifier quelques propriétés :

- le signe  $-$  signifie que l'interaction est attractive ;
- elle est proportionnelle d'autant plus élevée que A est très polaire et que B est très polarisable ;
- évolue en  $1/d^6$  : elle est de courte portée.
- ordre de grandeur de l'énergie de liaison correspondante (énergie pour écarter A et B à l'infini) : entre 0,5 et 3  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 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) :

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

$\alpha_A$  et  $\alpha_B$  les polarisabilités de A et B,  $k''$  une constante physique (dépendant de la température).

- ordre de grandeur de la liaison correspondante (énergie pour écarter A et B à l'infini) : entre 1 et 10  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 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 <sub>2</sub>	0	0,79	0	0	100
H <sub>2</sub> O	1,85	1,48	69	7	24
NH <sub>3</sub>	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.

Plus les interactions attractives sont intenses, plus les températures de fusion et d'ébullition sont élevées.

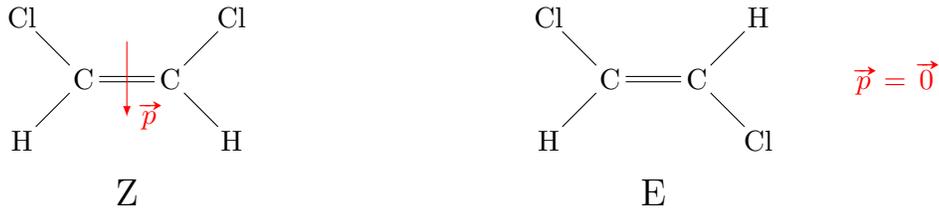
## 2.1 Influence du moment dipolaire

**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 :

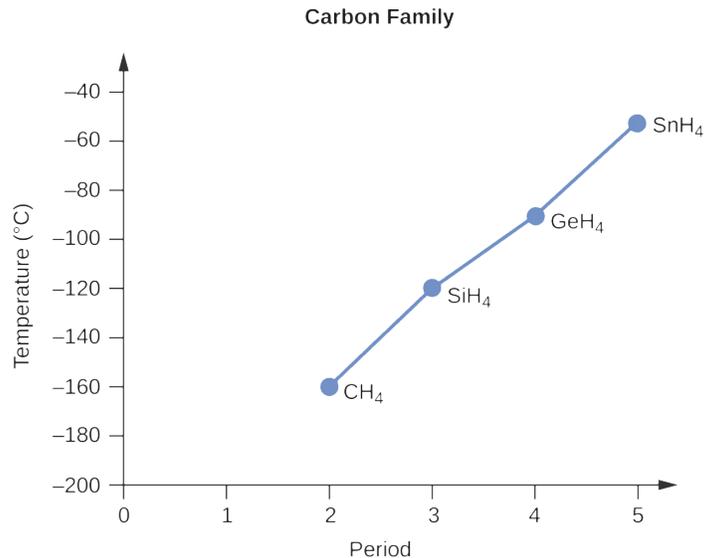


- isomère  $Z$  :  $\theta_{\text{éb}} = 60^{\circ}\text{C}$  ;
- isomère  $E$  :  $\theta_{\text{éb}} = 48^{\circ}\text{C}$ .

L'interaction de London est du même ordre pour les deux espèces (même taille  $\approx$  même polarisabilité). Par contre, les interactions de Keesom et de Debye ajoute de la cohésion pour la première espèce.

## 2.2 Influence de la polarisabilité

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



Le nuage électronique devient plus gros lorsque l'on va vers le bas, l'interaction de London croît, la température d'ébullition croît (les molécules sont très peu polaires, les autres interactions sont quasi-inexistantes).

**Exemple 2 :** les dihalogènes :

- $\text{Cl}_2$  :  $\theta_{\text{fus}} = -102^{\circ}\text{C}$  et  $\theta_{\text{éb}} = -34^{\circ}\text{C}$  ;
- $\text{Br}_2$  :  $\theta_{\text{fus}} = -7^{\circ}\text{C}$  et  $\theta_{\text{éb}} = 59^{\circ}\text{C}$  ;
- $\text{I}_2$  :  $\theta_{\text{fus}} = 113^{\circ}\text{C}$  et  $\theta_{\text{éb}} = 185^{\circ}\text{C}$ .

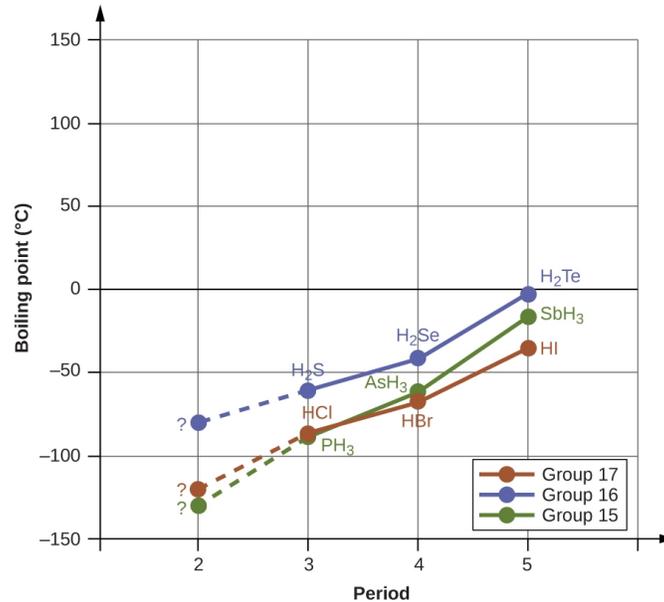
La molécule de diiode est plus polarisable que celle du dibrome, elle-même plus polarisable que celle de dichlore. Les interactions de London est donc plus importante, la cohésion plus élevée et la température de fusion ou d'ébullition plus élevée.

### 3 La liaison hydrogène

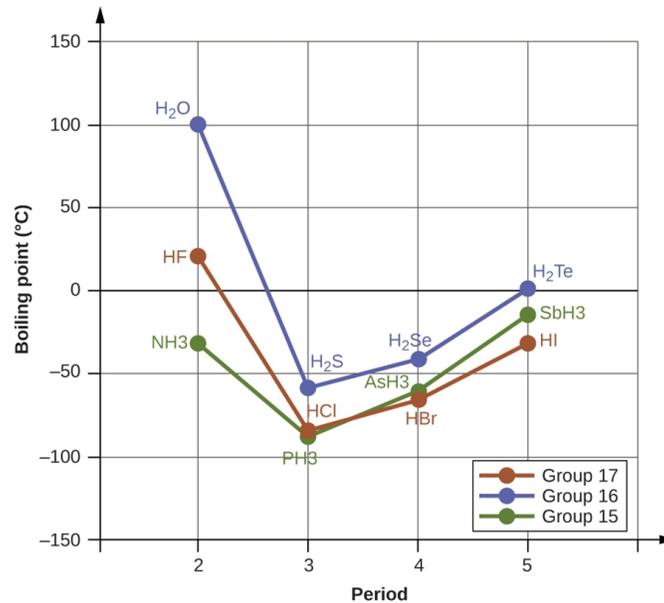
#### 3.1 Introduction expérimentale

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 :

- $\text{NH}_3$  bouille à environ  $-130^\circ\text{C}$ ,
- $\text{H}_2\text{O}$  à environ  $-80^\circ\text{C}$ ,
- $\text{HF}$  à environ  $-120^\circ\text{C}$ .



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.

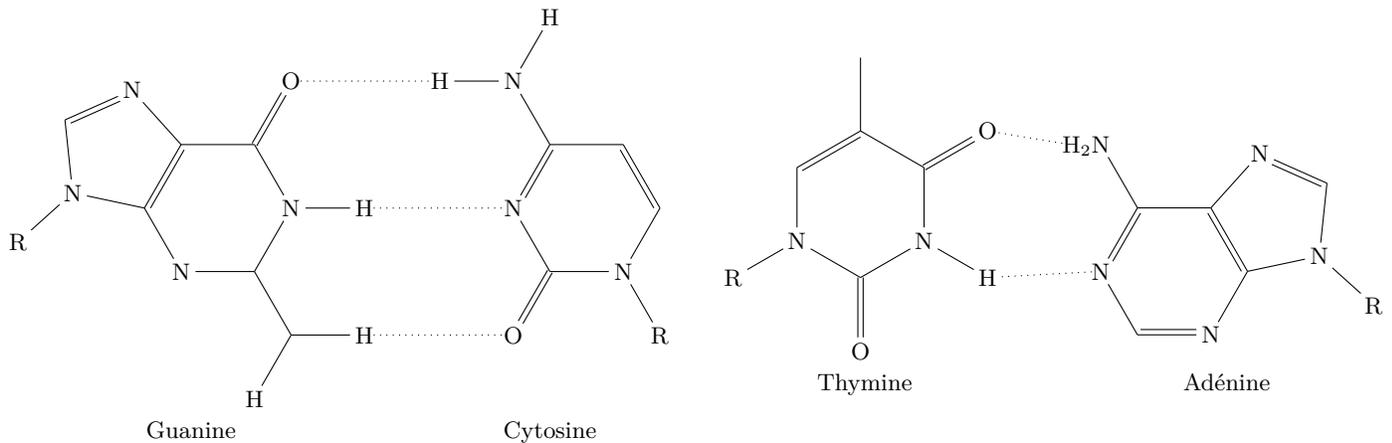
## 3.2 Présentation

Une **liaison hydrogène** s'établit entre un atome d'hydrogène porté par un atome très électronégatif (N, O ou F) et un autre atome B également très électronégatif (N, O, F) porteur d'au moins un doublet non-liant et neutre.

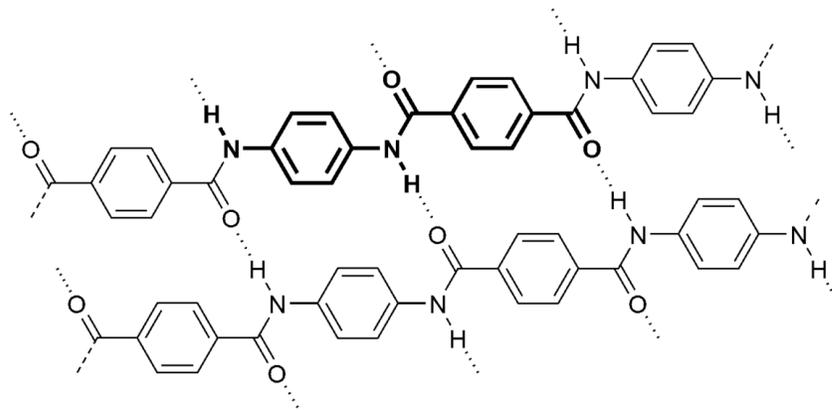
L'énergie de cohésion se situe entre 20 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , un demi-ordre de grandeur (facteur 3) au-dessus des interactions de Van der Waals typiquement. La liaison hydrogène peut aussi s'établir au sein d'une même molécule si sa géométrie le permet.

### 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

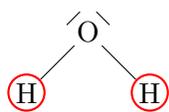
Les solvants sont classés en fonction de :

- leur caractère **polaire** ou **apolaire** ;

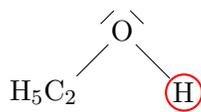
- leur caractère **protique**, c'est-à-dire d'être le fait de posséder des hydrogènes liés à N, O ou F. Dans le cas contraire, on dit que le solvant est **aprotique**.

### Exemples :

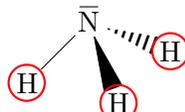
- l'existence d'un moment dipolaire est liée à la présence de liaisons polaires (C – O, N – H, O – H et C – Cl dans les exemples ci-dessous) et ne se compensant pas ;
- les hydrogène concernés par les liaisons hydrogène sont entourés en rouge.



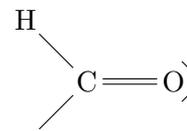
eau



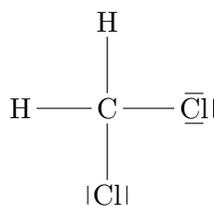
éthanol



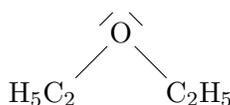
ammoniac



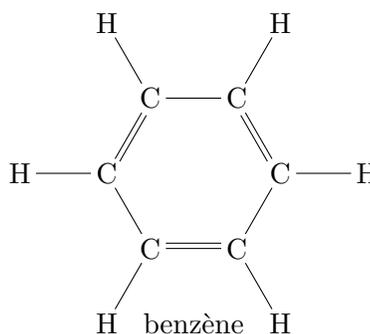
acétone



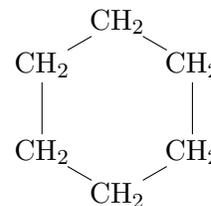
dichlorométhane



éther



benzène



cyclohexane

- eau : **polaire** et **protique** ;
- éthanol : **polaire** et **protique** ;
- ammoniac : **polaire** et **protique** ;
- propanone (acétone) : **polaire** et **aprotique** ;
- dichlorométhane : **polaire** et **aprotique** ;
- éther : **polaire** et **aprotique** ;
- benzène : **apolaire** et **aprotique** ;
- cyclohexane : **apolaire** et **aprotique**.

## 4.2 Solubilité et miscibilité

La **solubilité** d'un soluté 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

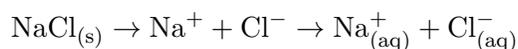
- le glucose est très soluble dans l'eau (700 g/L à  $T_{\text{amb}}$ ) : il est en effet protique comme l'eau et réalise de nombreuses liaisons hydrogène ;
- le diiode est apolaire, il est peu soluble dans l'eau, par contre il l'est dans le cyclohexane.

De façon générale, les solvants solubilisent des molécules aux propriétés analogues de polarité et de proticité.

**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  $\epsilon_r$ . 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
$\epsilon_r$	78,5	24,3	25	20,7	2,4	2,1	2,3

**Étape de solvation :** des molécules de solvant entourent les ions en formant des liaisons faibles avec eux : interactions ions-dipôles, liaisons hydrogènes... les **anions** sont très fortement solvatés par les **solvants protiques** par formation de liaisons hydrogène, tandis que les **cations** sont très solvatés par des **solvants possédants des doublets d'électrons non-liants**. Les solvants polaires solvatent également plus facilement les ions en formant une « cage de solvant » autour des ions.

**Conclusion.** Un soluté ionique est d'autant plus soluble que ce dernier est dispersant ( $\epsilon_r$  élevé) et solvatant (protique, à défaut polaire et possédant des doublets non-liants).

### 4.2.3 Miscibilité

On parle de **miscibilité** entre deux solvants quand les deux composés étudiés sont liquides et dans des proportions proches. Deux solvants sont miscibles s'ils ont des propriétés semblables. Par exemple : l'eau et l'éthanol, l'eau et l'ammoniac. Au contraire, l'eau et le cyclohexane ne sont pas miscibles.