

CTM – Chapitre E

Liaisons intermoléculaires – Propriétés des solvants

Introduction

Il est nécessaire, pour que les différents états de la matière existent et se différencient, que des interactions existent entre les différentes structures chimiques présentes. On peut de plus constater que les températures de changement d'état (cf tableau 1.1 et figure 1.1) varient de façon importante pour des corps ayant les mêmes propriétés chimiques (qui se situent donc sur une même colonne du tableau périodique).

Gaz rare	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Z	2	10	18	36	54
T_{fus} (K)	3	24	84	117	161
T_{vap} (K)	4	27	87	120	165

TABLE 1.1 – Températures de fusion et d'ébullition des gaz rares

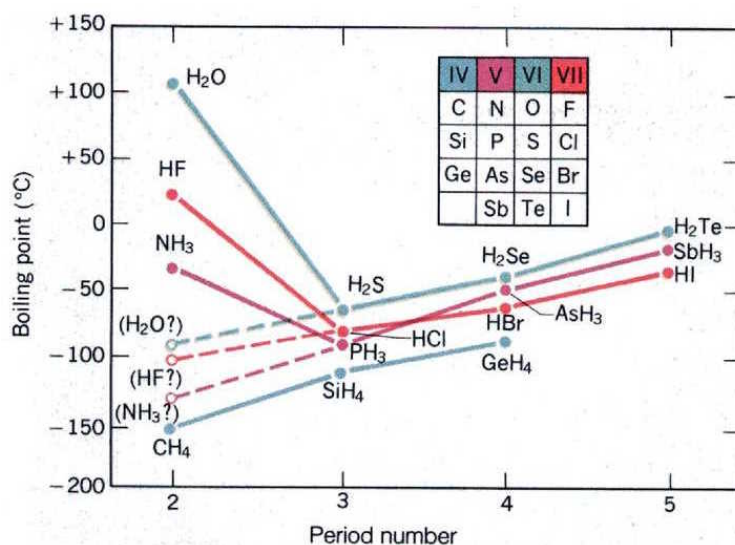


FIGURE 1.1 – Évolution des températures d'ébullition de quelques corps purs

Ces liaisons physiques résultent de forces *intermoléculaires* qui s'exercent entre atomes, molécules ou ions distincts, dont la portée s'étend sur de grandes distances, pouvant atteindre l'intégralité du milieu, qui peuvent ainsi expliquer la cohésion du milieu pour les phases condensées.

Les liaisons fortes intramoléculaires (centaines de kilojoules par mole)

Il s'agit de liaisons dont l'énergie est de plusieurs centaines de kilojoules par mole. On classe dans les liaisons fortes les liaisons ioniques (entre cation et anion) et covalentes (mise en commun d'un ou plusieurs doublets électroniques). Elles sont responsables de la cohésion interne des entités et on les qualifie d'intramoléculaires. Elles ont abordées au chapitre précédent.

Les liaisons intermoléculaires (kilojoules ou dizaines de kilojoules par mole)

Des interactions plus faibles et intermoléculaires, c'est-à-dire entre entités, sont responsables de la cohésion globale des phases liquides et solides et des interactions en phase gazeuse : ce sont les interactions de VAN DER

WAALS et les liaisons hydrogène (ou ponts hydrogène). Elles sont l'objet de ce chapitre. Attention à ne pas confondre les liaisons intra et inter moléculaires. Notamment :

- la rupture des liaisons *intramoléculaires* provoque une *transformation chimique* avec apparition de nouvelles entités chimiques ;
- la rupture des liaisons *intermoléculaires* provoque une *transformation physique* avec uniquement un changement d'état (vaporisation, fusion, sublimation).

I - Interactions intermoléculaires

I.1 - Interactions de Van der Waals (kJ/mol ou dizaine de kJ/mol)

a - Description générale

Il s'agit de forces attractives entre entités. L'énergie mise en jeu est de l'ordre du kilojoule ou de la dizaine de kilojoules par mole. Bien que relativement faibles énergétiquement, elles expliquent néanmoins de très nombreuses propriétés physiques et chimiques, notamment parce qu'elles existent entre toutes les entités, même neutres électriquement, et sont donc présentes dans tous les corps et solutions. Il existe plusieurs types de forces de VAN DER WAALS qui sont toujours dues aux interactions électrostatiques entre les moments dipolaires des entités. Ce sont des interactions dipôle-dipôle. On distingue les interactions entre :

- deux entités polaires (eau, chlorure d'hydrogène etc.) : interaction de KEESOM
Si les entités possèdent un moment dipolaire permanent, les deux dipôles électrostatiques interagissent de manière attractive et tendent à s'orienter mutuellement de telle sorte que leur énergie d'interaction soit minimale (alignement des moments dipolaires). C'est l'interaction de KEESOM. *Elle dépend essentiellement des moments dipolaires permanents des entités.*
- une entité polaire et une entité quelconque : moment induit et interaction de DEBYE
Le moment dipolaire permanent de l'entité polaire induit un champ électrique dans son voisinage. Ce champ influence la répartition des charges dans la molécule voisine ; même si elle est initialement apolaire, elle se polarise. On dit alors que cette dernière est *polarisable* de façon induite et possède alors un moment dipolaire induit, et il y a de nouveau interaction dipôle-dipôle induit. C'est l'interaction de DEBYE.
- deux entités quelconques (polaires ou non) : c'est l'interaction de LONDON
Même dans une entité apolaire, il existe un moment dipolaire instantané dû aux fluctuations des électrons dans le nuage électronique (dus à des mouvements rapides du nuage autour de son barycentre ou à des phénomènes purement quantiques). Ces moments dipolaires instantanés, ont une moyenne temporelle nulle, mais sont néanmoins responsables eux aussi d'une interaction dipôle-dipôle, l'interaction de London. Elle dépend essentiellement de la taille des entités : *plus le volume de l'entité est important, plus elle est polarisable de façon instantanée et plus l'interaction de LONDON est importante.*

Ces différents types d'interaction ne s'excluent pas et s'ajoutent les uns aux autres. Les deux paramètres importants à prendre en compte pour déterminer la valeur des forces intermoléculaires sont donc :

- *la polarité* (présence d'un moment dipolaire permanent)
- *la polarisabilité* (dépend du volume de la molécule).

Le tableau 1.2 donne l'énergie d'interaction de VAN DER WAALS pour quelques molécules, le type d'interaction prépondérant apparaissant en gras.

Molécules		KEESOM	DEBYE	LONDON
Très polaire	H ₂ O	36,3	1,9	9,0
Polaire	HCl	3,3	1,0	16,8
Peu polaire	CO	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,01	12,9
	HI	0,07	0,3	73,1
Apolaire	He	0	0	0,2
	Ar	0	0	8,5

TABLE 1.2 – Énergies d'interaction en kJ mol⁻¹ pour quelques molécules

On retient que, mis à part le cas des entités très polaires, l'effet de LONDON est le plus important. La polarisabilité l'emporte en général sur la polarité et, si c'est le cas, alors plus l'entité a un volume important plus les interactions de VAN DER WAALS sont intenses.

b - Conséquences sur les propriétés macroscopiques

Les forces attractives de VAN DER WAALS sont compensées, à très courte distance, par des forces répulsives entre nuages électroniques : il existe alors une distance d'équilibre qui correspond à la longueur de liaison de VAN DER WAALS, ce qui explique en grande partie la cohésion de la matière moléculaire.

D'autre part, plus ces forces sont importantes, plus les températures de changement d'état sont élevées.

Enfin, la polarisabilité d'une entité augmentant avec son volume, les interactions de VAN DER WAALS augmentent également avec la taille des entités, ce qui explique en partie les températures de changement d'état plus élevées pour les grandes entités que pour les petites.

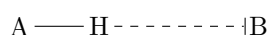
I.2 - Liaison ou pont hydrogène (de 5 à 40 kJ/mol)

a - Description générale

La *liaison hydrogène* est un type particulier de liaisons de VAN DER WAALS existant dans certains composés chimiques. Une liaison hydrogène est le résultat d'une force intermoléculaire attractive entre deux entités qui existe lorsque :

- une des deux entités présente l'élément hydrogène lié à un élément beaucoup plus électronégatif : N, O ou F (l'entité a donc au moins une liaison covalente FH, FH ou NH) ;
- l'autre entité présente un doublet libre porté par un élément très électronégatif (N, O, F ; parfois Cl ou P).

L'hydrogène partiellement chargé positivement de la première entité est alors attiré par la paire d'électrons libres de l'autre entité. On représente la liaison hydrogène par des tirets :



où A est un élément beaucoup plus électronégatif que H (N, O ou F) et B un élément très électronégatif portant un doublet libre.

Exemple : liaisons hydrogène entre molécules de HF : $F \overset{-\delta}{\text{---}} \overset{+\delta}{H} \cdots \cdots \overset{-\delta}{F} \overset{+\delta}{\text{---}} H$

La liaison hydrogène est plus énergétique que les autres interactions de Van der Waals. Elle n'est pas exclusive de ces dernières : le cas échéant elle vient s'ajouter à celles-ci. Ses principales caractéristiques sont :

- énergie de l'ordre de quelques dizaines de kilojoules par mole ;
- longueur totale $A - H \cdots \cdots B$ de l'ordre de 250 à 300 picomètres.

La force de la liaison hydrogène dépend principalement de l'électronégativité de l'élément auquel H est lié : plus cet élément est électronégatif plus la liaison hydrogène est forte. Ainsi, les liaisons hydrogène sont plus fortes dans HF que dans HO, par exemple, car F est plus électronégatif que O.

I.3 - Conséquences sur les propriétés macroscopiques

Parmi les principales conséquences de la liaison hydrogène, on retiendra *les constantes physiques (températures de fusion, de vaporisation, viscosité...) anormalement élevées de certains composés hydrogénés par rapport à celles de leurs composés homologues.*

Ainsi, dans une colonne de la classification périodique, on s'attend à ce que les températures de vaporisation (T_{vap}) et de fusion (T_{fus}) des composés chimiques hydrogénés augmentent quand on descend dans la colonne (augmentation de la masse molaire donc de la gravité et aussi augmentation du volume des éléments donc de la polarisabilité des entités et des énergies de liaisons de VAN DER WAALS).

C'est le cas pour la colonne 14 et les composés CH_4 ($n = 2$), SiH_4 ($n = 3$), GeH_4 ($n = 4$), SnH_4 ($n = 5$) pour lesquels T_{vap} et T_{fus} croissent quasi-linéairement avec le numéro n de la période dans laquelle se trouve l'élément central (C, Si, Ge ou Sn).

En revanche, pour la colonne 16 et les composés H_2O ($n = 2$), H_2S ($n = 3$), H_2Se ($n = 4$), H_2Te ($n = 5$), l'eau a un comportement anormal, car *ses températures d'ébullition et de fusions sont supérieures à celles de H_2S* (cf figure 1.1 et 1.2). Ce comportement s'explique notamment par le fait que des liaisons hydrogène existent pour la molécule d'eau et pas pour les composés de la colonne 14 (faible polarisation des liaisons et absence de doublet libre).

On retrouve le même type de comportement anormal dans la colonne 15 pour laquelle NH_3 a des températures de changement d'état plus élevées que PH_3 et dans la colonne 17 avec HF dont les constantes physiques sont plus élevées que celles de HCl.

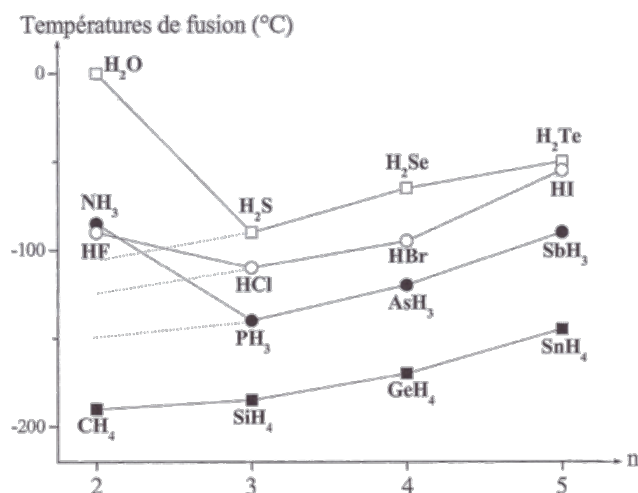
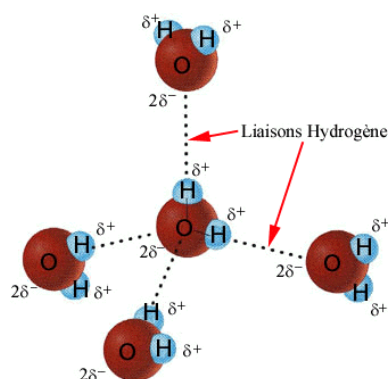


FIGURE 1.2 – Évolution des températures de fusion de quelques corps purs

L'existence des ponts hydrogène peut aussi avoir une influence sur l'organisation spatiale de la matière, en maintenant les molécules selon un arrangement défini. Ainsi, la structure de la glace s'explique en considérant que chaque molécule H₂O peut établir deux liaisons hydrogène par ses deux atomes H et ses deux doublets non liants sur l'atome O. On retrouve alors un arrangement tétraédrique des atomes d'hydrogène H autour de l'atome d'oxygène O (voir figure 1.3), comprenant deux liaisons covalentes (longueur 101 pm) et deux liaisons hydrogène (longueur 175 pm). Cette assemblée confère à la glace une grande stabilité et explique, par la grande proportion d'espaces vides qu'il laisse, sa faible masse volumique.

FIGURE 1.3 – Organisation tétraédrique des molécules d'eau H₂O dans la glace due aux liaisons hydrogène

II - Propriétés des solvants

II.2 - Classification des solvants

Solvant	μ (D)	ϵ_r	Solvant	μ (D)	ϵ_r
cyclohexane	0	2,0	acétone	2,88	20,7
étherdiéthylique	1,15	4,2	éthanol	1,69	24,8
acétate d'éthyle	1,78	6,0	méthanol	1,70	32,7
cyclohexanone	2,90	18,3	eau	1,80	78,5

TABLE 1.3 – Moment dipolaire (μ) et permittivité électrique relative (ϵ_r) de quelques solvants