

Interactions intermoléculaires

A. Electronégativité

L'électronégativité (χ , khi) est la grandeur mesurant l'aptitude d'un atome dans une molécule à attirer à lui les électrons qui assurent les liaisons avec les autres atomes.

Si $\chi_A > \chi_B$, l'atome A attire à lui les électrons de la liaison A-B. La liaison covalente entre A et B est dite polarisée selon : ${}^{-\delta}\text{A}-\text{B}^{+\delta}$.

Il existe plusieurs échelles d'électronégativité, qui conduisent toutes sensiblement au même classement.

Exemples : B, A	$\chi_{(B)}$	$\chi_{(A)}$	$\chi_{(A)} - \chi_{(B)}$	Nature de la liaison
MgO	1,2	3,5		
Mg ₂ Cu	1,2	1,9		
CCl ₄	2,5	3		
CH	2,5	2,2		
C=O	2,5	3,6		

B. Polarité et polarisabilité

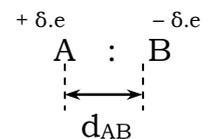
Polarité et polarisabilité sont deux grandeurs permettant d'interpréter un grand nombre d'interactions intermoléculaires.

1. Notion de polarité

La notion de polarité est liée à une grandeur appelée moment dipolaire et notée μ .

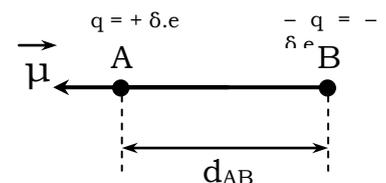
Lorsque deux atomes A et B sont liés et possèdent des électronégativités différentes, alors les électrons de la liaison tendent à se rapprocher de l'atome le plus électronégatif. La liaison est alors **polarisée**.

Tout se passe comme s'il y avait un transfert électronique partiel de l'atome A (le moins électronégatif), qui prend une charge $q_A = +\delta.e$, vers l'atome B (le plus électronégatif), qui prend la charge opposée :



$$q_B = -\delta.e = -q_A.$$

Cette séparation des charges crée un dipôle électrique $A_{(+q)}B_{(-q)}$ qui engendre un **moment dipolaire** $\vec{\mu}$ colinéaire à la liaison, orienté du pôle (-) vers le pôle (+) et de norme :



$$\mu = q \cdot d_{AB} = \delta.e \cdot d_{AB}$$

avec

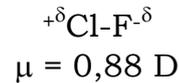
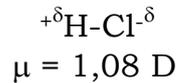
- μ moment dipolaire de la liaison, en C.m.
- δ degré d'ionisation partielle de la liaison ($0 < \delta < 1$).
- e charge élémentaire ($e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C).
- d_{AB} longueur de la liaison, en m.

Exemple : Le moment dipolaire d'une liaison purement ionique de longueur $d_{AB} = 150 \text{ pm}$ vaut : $\mu = \delta \cdot e \cdot d_{AB}$ avec $\delta = 1$ soit $\mu = e \cdot d_{AB} = 1,6 \cdot 10^{-19} \times 150 \cdot 10^{-12} = 2,4 \cdot 10^{-29} \text{ C.m.}$

La valeur du moment dipolaire est très petite. On utilise donc une unité plus adaptée. L'unité usuelle est **le debye (D)** : $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m.}$

La valeur précédente devient : $\mu = \frac{2,4 \cdot 10^{-29}}{3,33 \cdot 10^{-30}} = 7,2 \text{ D.}$

Exemples.



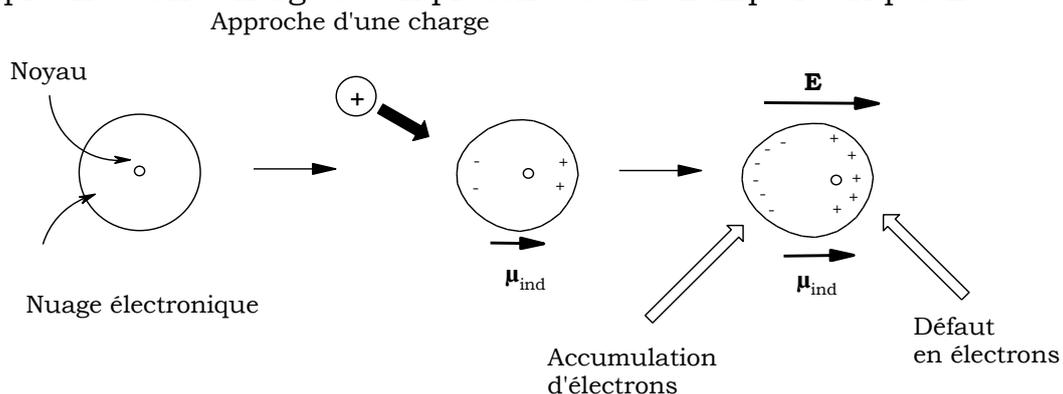
2. Molécules polarisées

La **géométrie** d'une molécule (déterminée par la méthode VSEPR) ainsi que **l'électronégativité des atomes** permettent d'évaluer la polarisation de celle-ci. Certaines molécules sont **polaires** et d'autres **apolaires** (ou non polaires : leur moment dipolaire est nul). Chacune des m liaisons de la molécule AX_m possède un moment dipolaire $\bar{\mu}_i$ lorsque les atomes A et X ont des électronégativités différentes.

Exemple : BH₃ et H₂O

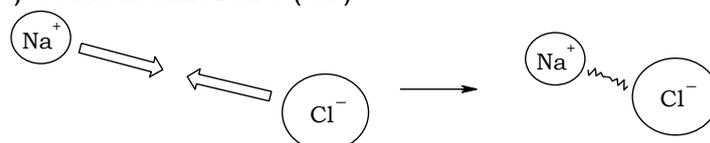
3. Polarisabilité des molécules

La polarisabilité α (en m^3) est la possibilité de déformation du nuage électronique d'un atome à l'approche d'une charge ou en présence d'un champ électrique \vec{E} .

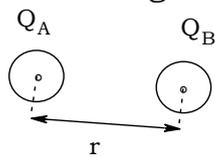


C. L'interaction de Coulomb

C'est l'interaction la plus simple. Elle existe entre espèces chargées, deux ions, et elle se manifeste par une attraction des particules de charges opposées. Par exemple entre deux ions tels le sodium (Na^+) et l'ion chlorure (Cl^-) :



L'interaction de Coulomb existe entre les charges entières des espèces ioniques assimilées à deux systèmes ponctuels. L'énergie est donnée par l'équation de Coulomb :



$$U_c(r) = \frac{Q_A Q_B}{4\pi\epsilon_0 r}$$

Où Q_i est la charge ($Q_i = \pm z_i \cdot e$, z_i est la charge de l'ion et e est la charge élémentaire, $e = 1,602 \times 10^{-19}$ C), r est la distance entre les deux charges en mètre et ϵ_0 est la permittivité du vide ($8,854 \times 10^{-12}$ J⁻¹.C².m⁻¹) : $U_c(r) = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Dans un milieu autre que le vide ou l'air, on

utilise $\epsilon = \epsilon_0 \times \epsilon_r$ où ϵ_r est la constante diélectrique relative du milieu : $U_c(r) = \frac{z_A z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r}$. Dans l'eau, $\epsilon_r = 78$.

D. Interactions de Van der Waals

1. Nécessité expérimentale

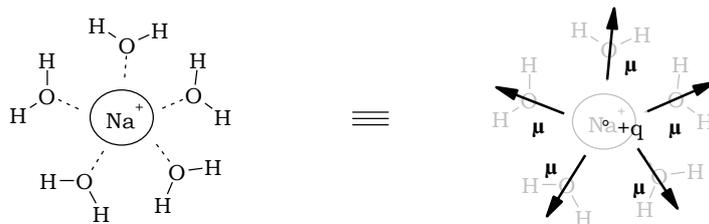
- Existence de cristaux moléculaires : un cristal moléculaire est formé de la répétition régulière dans tout l'espace de molécules ou d'atomes. Gaz rares : Ne, Ar, Kr, Xe. Autres : H₂, O₂, N₂, HCl, I₂, C₆H₆.
- Etude des gaz réels : la loi des gaz parfaits $PV = nRT$ suppose les molécules ponctuelles et sans interaction entre-elle. Van der Waals a étudié les écarts des gaz réels aux lois des gaz parfaits. Ces écarts s'expliquent par des forces d'interaction à courte portée. Van der Waals a proposé l'équation : $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = nRT$; le terme a/V^2 traduit le bilan des interactions moléculaires.

2. Nature des forces de van der Waals

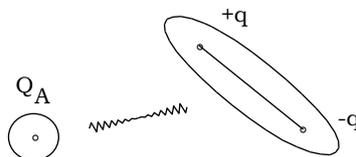
Elles résultent de trois types d'interaction attractive :

2.1. L'interaction ion-dipôle

Un ion solvaté dans de l'eau est stabilisé principalement par l'interaction entre cet ion et les « dipôles eau » qui l'entourent : l'approche d'un ion et d'un dipôle s'accompagne d'une interaction stabilisante

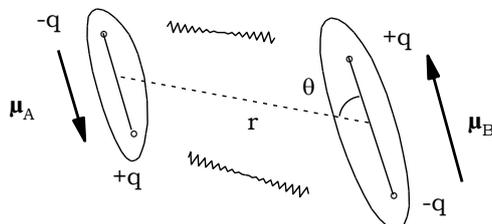


De façon plus générale, l'interaction se fait entre une charge Q_A et le dipôle permanent μ , séparés d'une distance r .



2.2. Interaction dipôle permanent - dipôle permanent mobiles : effet d'orientation de Keesom

Considérons $\text{HCl}_{(g)}$: HCl est une molécule polaire : $\mu = 1,07 \text{ D}$. Chaque molécule crée en son voisinage un champ électrique et est soumise à l'interaction de toutes les autres molécules qui constituent des dipôles. Ces dipôles s'orientent les uns par rapport aux autres et il en résulte une énergie potentielle d'interaction de Keesom :

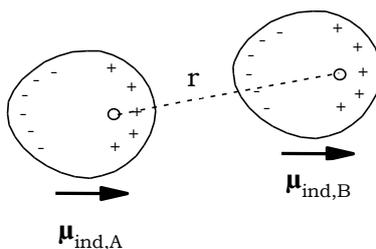


2.3. Interaction dipôle permanent - dipôle induit : effet d'induction de Debye

Il permet d'interpréter l'interaction entre une molécule polaire A de moment dipolaire μ_A et une molécule B non polaire de polarisabilité α_B : la molécule non polaire acquiert un moment dipolaire induit μ_i (par modification de la répartition de ses charges sous l'action du champ électrique créé par la molécule polaire) dont l'intensité est proportionnelle à α_B .

2.4. Interaction dipôle instantané - dipôle instantané : effet de dispersion de London

En raison du mouvement incessant des électrons dans les atomes, les molécules (ou atomes) possèdent à chaque instant un moment dipolaire instantané non nul bien que sa moyenne dans le temps soit nulle (pour les molécules apolaires).



Cette interaction est d'autant plus importante que les molécules (ou atomes) sont plus polarisables.

2.5. Bilan des interactions attractives

Les trois effets s'ajoutent.

Molécules	E_{Keesom}	E_{Debye}	E_{London}
Très polaire : H ₂ O	36,3	1,9	9,0
Polaire : HCl	3,3	1,0	16,8
Peu polaire : CO	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,011	8,7
Peu polaire : HI	0,03	0,11	25,8
Apolaire : He	0	0	0,2
Apolaire : Ar	0	0	8,5

4. Conséquences des forces de van der Waals

Les températures de fusion et d'ébullition, les chaleurs latentes de changement d'état sont des mesures des forces intermoléculaires. Plus les forces de van der Waals sont intenses, plus les constantes physiques sont élevées.

	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$t_f / ^\circ\text{C}$	- 272,2	- 248,7	- 189,2	- 156,6	- 119,9
$t_{\text{Eb}} / ^\circ\text{C}, P^\circ = 1 \text{ bar}$	- 268,9	- 246,0	- 185,7	- 152,3	- 107,1

	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	butane	pentane	2-méthylbutane	2,2-diméthylpropane
$t_{\text{Eb}} / ^\circ\text{C}, P^\circ = 1 \text{ bar}$	- 162	- 89	- 42	0	36,1	29,9	9,4

Les espèces ci-dessus sont apolaires (ou peu polaires) ; c'est l'interaction de London qui intervient uniquement ; les températures de changement d'état augmentent avec la polarisabilité de l'espèce. La présence de ramifications dans une molécule diminue l'intensité des forces de van der Waals en éloignant les molécules les unes des autres. Les constantes physiques sont toujours assez basses lorsque les forces intermoléculaires sont uniquement de type van der Waals ; alors dans les conditions usuelles, ce sont le plus souvent des gaz ou des liquides très volatils. La solubilité dépend des interactions solvant – soluté : I₂ est très peu soluble dans l'eau (polaire) mais très soluble dans CCl₄ et C₆H₆.

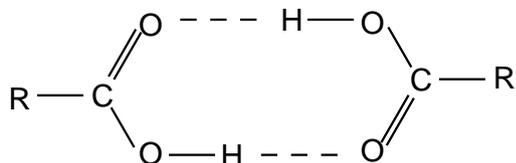
E. LA LIAISON HYDROGENE

1. Nécessité expérimentale

- **Des constantes physiques anormalement élevées :** Les constantes physiques devraient croître régulièrement pour une série homologue. Pour H₂O, on devrait avoir une température d'ébullition de - 75 °C au lieu de 100°C et une température de fusion de - 120°C au lieu de 0°C. Idem pour NH₃ et HF. Par contre CH₄ a un comportement normal. L'éthanol et le méthoxyméthane de polarités voisines ont des température d'ébullition respectives de 78°C et - 25°C sous 1 bar.

Il existe donc des interactions moléculaires plus énergétiques que les forces de van der Waals.

- **Existence de certains édifices :**
Dimérisation des acides carboxyliques :



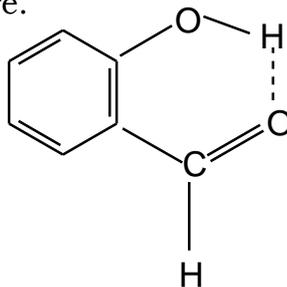
Structure fortement lacunaire de la glace I variété allotropique stable de la glace.

• Spectroscopie infrarouge

Les alcools purs présentent à environ 3600 cm^{-1} une bande fine de vibration de valence O-H libres et à environ 3300 cm^{-1} une bande large de vibration de valence des O-H liés¹.

Les acides carboxyliques purs : pas de bande de valence correspondant à O-H libre.

L'aldéhyde salicylique présente une liaison H intramoléculaire ; on n'observe pas les vibrations caractéristiques du groupe OH libre.

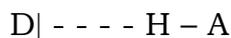


2. Nature de la liaison hydrogène

Elle existe à l'état solide, l'état liquide, l'état gazeux ou en solution.

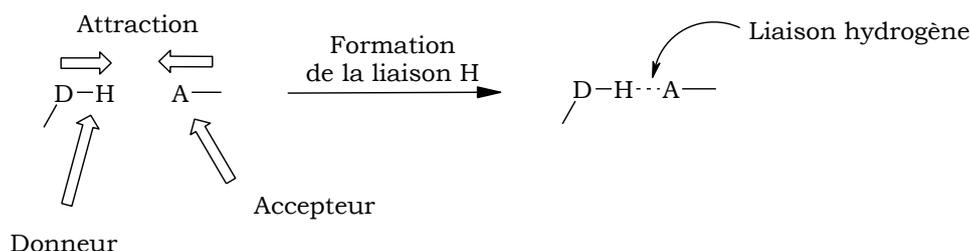
C'est une interaction essentiellement électrostatique qui s'établit entre deux groupes d'une même molécule (liaison intramoléculaire) ou de deux molécules voisines (liaison intermoléculaire).

- **Premier groupe** : H est lié à un atome fortement électronégatif tels que F, O, N : ${}^{-\delta}\text{A}-\text{H}^{+\delta}$
- **Deuxième groupe** : un atome B petit porteur d'un ou plusieurs doublets non liants : O, N, F, Cl.



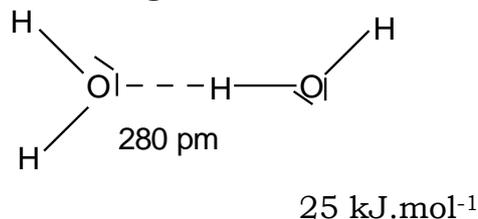
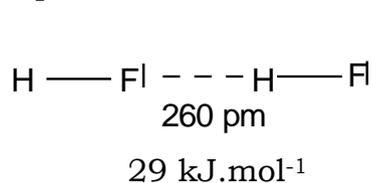
D, H et A sont alignés (sauf dans certains cas de liaison H intramoléculaire où la géométrie l'interdit). Il en résulte un affaiblissement de la liaison covalente A-H.

On appelle l'atome D le site **H-accepteur (HD)** et l'atome A le site **H-donneur (HA)**. Une molécule présentant des sites HD est dite **protogène** et une molécule présentant des sites HA est dite **protophile**.



¹ Une différence de 300 cm^{-1} correspondant à une différence d'énergie de $3,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Exemples de liaison H : longueur de liaison et énergie



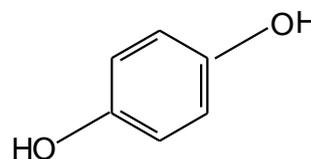
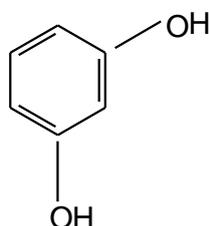
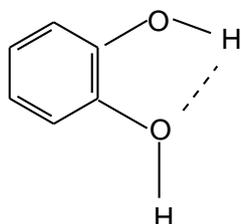
Les liaisons H sont très sensibles à la température et à la concentration.

3. Conséquences de la liaison hydrogène

Les liaisons hydrogène s'ajoutent aux interactions de van der Waals.

Les liaisons H intermoléculaires sont responsables de : l'augmentation des constantes physiques, des associations moléculaires, l'augmentation de la viscosité, la formation de cristaux moléculaires, la modification des spectres IR et RMN et influent sur la solubilité : les composés donnant lieu à la liaison H sont solubles dans les solvants polaires H₂O, NH₃ (présence de l'élément électronégatif) mais peu solubles dans les solvants apolaires CCl₄ par exemple.

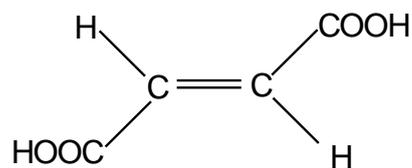
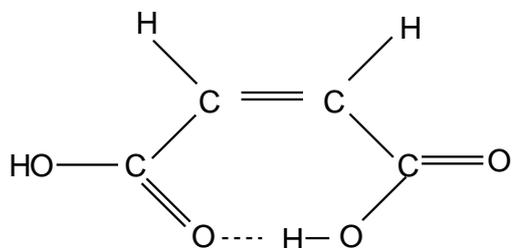
Les liaisons H intramoléculaires sont responsables de : la diminution des constantes physiques, la diminution de la solubilité dans les solvants polaires : les molécules « repliées » sur elles mêmes ont moins tendance à interagir avec les molécules de solvant, la modification des propriétés chimiques (1. dans le cas d'une substitution aromatique électrophile, lors de la nitration du phénol : l'isomère ortho est majoritaire ; 2. la formation d'anhydride maléique est facile).



T_f(°C) 105
T_{eb}(°C) 245

111
300

173
285⁽⁷³⁰⁾



Acide maléique ((*Z*)-butènedioïque)
 $T_f / ^\circ\text{C}$ 130

Acide fumarique ((*E*)-butènedioïque)
 286

Remarque : solubilités dans l'eau à 25°C : acide maléique 788 g.L⁻¹ ; acide fumarique 7 g.L⁻¹. Ceci semble en contradiction avec ce qui précède ; en fait, la molécule d'acide fumarique est non polaire (contrairement à la molécule d'acide maléique), ce qui explique sa faible solubilité dans l'eau.

NOTIONS sur LES SOLVANTS

Classement des solvants utilisés en chimie organique.

Solvants	Non-polaires	ϵ_r	μ/D	Polaires					
				aprotiques		ϵ_r	μ/D	Protogènes (HD)/ protophiles (HA)	
Non-dissociants	Hexane	1,9	0	Ethoxyéthane	4,2	1,25	Acide acétique (HD&HA)	6,2	1,5
	Cyclohexane	2,0	0	Tétrahydrofuranne	2,4	1,7			
	Tétrachlorométhane	2,2	0	Acétate d'éthyle	6,0	1,85			
	Benzène	2,3	0	Pyridine	12,3	2,2			
	sulfure de carbone	2,6	0						
		15			15			15	
Inter-médiaires				acétone	20,7	2,7	Ethanol (HD&HA) Méthanol (HD&HA)	24,3	1,7
				HMPT	19,6	5,5			
				DMF	36,7	3,8			
				nitrométhane	38,6	3,1			
					40				
Dissociants				DMSO	48,9	3,9	Eau (HD&HA)	78,5	1,8
							Acétamide (HA)	109,5	3,4
							N-méthyl-formamide (HA)	182,4	3,8