

CHAP. AM4 : FORCES INTERMOLECULAIRES SOLVANTS MOLECULAIRES

I. Les forces intermoléculaires

1. Interaction ion-dipôle
2. Nature des interactions de Van der Waals
 - a. Interaction dipôle permanent – dipôle permanent : interaction de **Keesom**
 - b. Interaction dipôle permanent – dipôle induit : interaction de **Debye**
 - c. Interaction dipôle induit – dipôle induit : interaction de **London**
 - d. Bilan
3. Conséquences des interactions de Van der Waals
4. La liaison hydrogène
 - a. Caractéristiques
 - b. Conséquences de la liaison hydrogène
 - c. Applications

II. Les solvants

1. Caractéristiques des solvants
2. Solubilité ; miscibilité
 - a. Solubilité d'un composé moléculaire
 - b. Miscibilité de deux solvants
 - c. Mise en solution d'une espèce ionique



Le gecko et ses fameuses pattes !!

I. LES FORCES INTERMOLECULAIRES

On a vu que, dans les molécules, les atomes sont reliés entre eux par des liaisons covalentes. La liaison covalente pure, partiellement ionique, ou ionique, a une longueur de l'ordre de la centaine de pm et possède une énergie de l'ordre de **plusieurs centaines de kJ/mol**. C'est une **liaison forte**.

Mais comment expliquer par exemple que ces molécules puissent s'organiser pour former des cristaux ? Il doit exister une force permettant aux molécules de se lier entre elles.



La cohésion de phases solides ou liquides, les interactions en phase gazeuse, nécessitent l'existence d'interactions moléculaires.

Nous allons étudier ci-après :

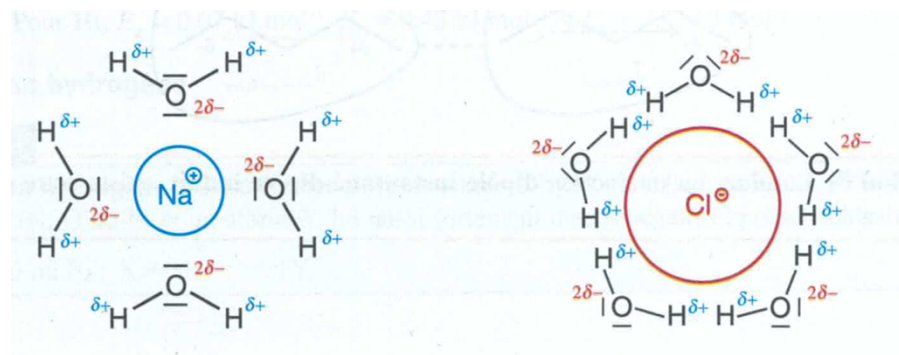
- ☐ Les interactions ions-dipôles
- ☐ les interactions de Van der Waals
- ☐ la liaison hydrogène

La liaison de Van der Waals et la liaison hydrogène sont dites **liaisons faibles** car elles mettent en jeu des énergies respectives de l'ordre du kJ/mol ou de la dizaine de kJ/mol.

Ce sont des forces d'origine électrostatique.

1. INTERACTION ION-DIPOLE

Il existe une interaction entre un ion et une molécule polaire résultant de l'attraction entre la charge portée par l'ion et la charge partielle de signe opposée de la molécule polaire. Cette interaction est d'autant plus grande que la charge de l'ion est grande et que la molécule est polaire.



2. NATURE DES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

Les forces de Van der Waals correspondent à une interaction électrique d'intensité faible ayant lieu à courte distance entre atomes et/ou molécules. Ces forces ont été nommées ainsi en l'honneur du physicien néerlandais Johannes Diderick Van der Waals (1837-1923), prix Nobel de Physique en 1910. Il fut le premier à introduire leurs effets dans les équations d'état des gaz en 1873 permettant d'aller au-delà de la description simpliste du gaz parfait.

Un dipôle est une association de deux charges opposées séparées par une « faible » distance.

- Il crée un champ électrique à son voisinage
- Il interagit avec un champ électrique extérieur

Quand deux dipôles se trouvent au voisinage l'un de l'autre, ils interagissent ensemble et l'interaction est fonction de la distance r qui les sépare.

Les forces de Van der Waals ont différentes origines et peuvent être décomposées en 3 termes différents qui correspondent à des interactions électriques différentes entre atomes et/ou molécules. La caractéristique commune de ces 3 termes est que leur énergie est proportionnelle à $-1/r^6$.

$$E_{VdW} = E_{Keesom} + E_{Debye} + E_{London}$$

Par conséquent, on en déduit que les forces de Van der Waals sont proportionnelles à $1/r^7$, ce qui montre bien que ce sont des interactions à courte distance (elles tendent vite vers 0 quand r augmente).

Trois types d'interactions attractives intermoléculaires :

a. Interaction dipôle permanent-dipôle permanent : interaction de Keesom

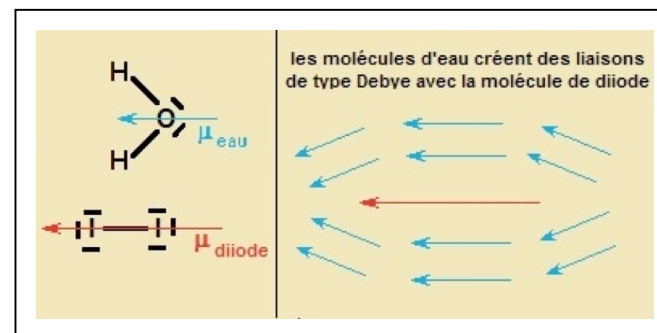
Soit une enceinte remplie de chlorure d'hydrogène gazeux (HCl gaz). HCl est une molécule polaire possédant un moment dipolaire permanent ($p = 1,07 \text{ D}$). Chaque molécule se comporte comme un dipôle, créant un champ électrique en son voisinage, et est soumise à l'interaction de tous les autres dipôles.

Ces dipôles s'orientent les uns par rapport aux autres.



L'interaction de Keesom n'a lieu qu'entre dipôles permanents, donc entre molécules polaires. Plus les molécules sont polaires, plus cette interaction est importante.

b. Interaction dipôle permanent-dipôle induit : interaction de Debye



Exemple : Les molécules d'eau polaires ($p_0 = 1,85 \text{ D}$) créent un champ électrique qui polarise le I_2 .

Le diiode acquiert un moment dipolaire induit avec $p_i = \alpha E$ (α étant la polarisabilité).

L'interaction de Debye peut avoir lieu entre une molécule polaire et une molécule polarisable (polaire ou non au départ). Elle augmente avec la norme du moment dipolaire permanent de la molécule polaire et la polarisabilité (donc la taille) de la molécule avec laquelle elle interagit.

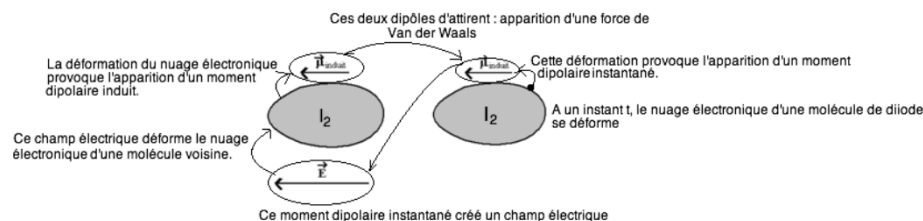
c. Interaction dipôle instantané-dipôle instantané : interaction de London

Les effets précédents n'expliquent en rien la stabilité d'édifices moléculaires de type H_2 .



En raison du mouvement incessant des électrons dans une molécule, la molécule présente à chaque instant un moment dipolaire instantané non nul, bien que sa moyenne dans le temps soit nulle.

Chaque dipôle instantané est en interaction avec les dipôles instantanés des molécules voisines et polarisent instantanément ces molécules voisines.



L'interaction de London peut avoir lieu entre une molécule polaire/apolaire et une autre molécule polaire/apolaire. Elle est donc toujours présente. Elle augmente avec la polarisabilité des molécules en interaction.

d. Bilan

Selon les molécules considérées, la contribution des différents termes diffère, comme en témoigne ce tableau donnant la valeur des différentes énergies au sein du corps pur (traduit l'interaction entre les molécules d'argon au sein de l'argon pur par exemple) :

Espèce	Moment dipolaire (D)	$E_K (\text{kJ.mol}^{-1})$	$E_D (\text{kJ.mol}^{-1})$	$E_L (\text{kJ.mol}^{-1})$
Cl_2	0	0	0	49,5
He	0	0	0	0,2
Ar	0	0	0	17,2
HI	0,40	0,03	0,11	25,8
HBr	0,78	0,7	0,50	21,9
HCl	1,08	3,3	1,0	16,8
NH_3	1,49	13,3	1,5	14,7
H_2O	1,85	36,3	1,9	9,0

Commentaires :Contribution des différents termes :Série des halogénures d'hydrogène :Gaz rares :

3. CONSEQUENCES DES INTERACTIONS DE VAN DER WAALS

Les forces de Van der Waals assurent la cohésion des composés moléculaires. Plus ces forces sont importantes, plus les températures de changement d'état sont élevées.

Les constantes physiques (températures normales de changement d'état : point de fusion et point d'ébullition, énergies de changement d'état, etc...) sont des mesures des forces intermoléculaires. Par exemple le passage de l'état liquide (compact) à l'état vapeur nécessite la rupture d'un grand nombre de liens intermoléculaires.

Exemples de conséquences expérimentales : Exercice 1 : Interpréter :

Composé	He	Ne	Ar
Teb(°C)	-269	-246	-188

Composé	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
Teb(°C)	-161,5	-88,6	-42,1

4. LA LIAISON HYDROGENE

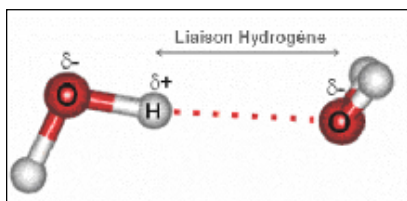
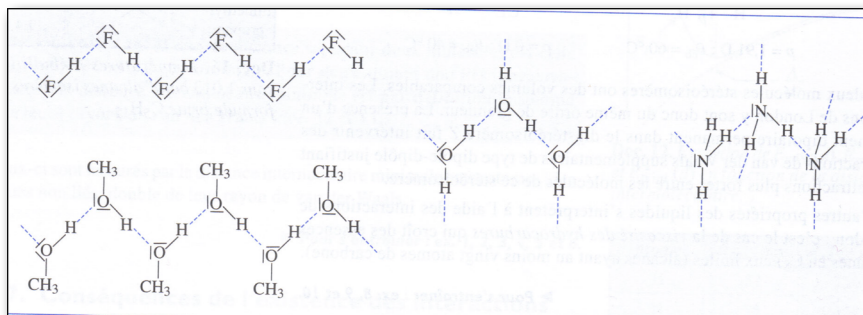
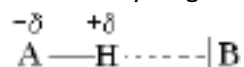
a. Caractéristiques de la liaison hydrogène

C'est un cas particulier des liaisons de Van der Waals de type interaction dipôle-dipôle.

Une liaison hydrogène se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome A très électronégatif (A = N, F et O exclusivement), interagit avec un atome B, également très électronégatif, et porteur d'un doublet libre (B = N, O, F exclusivement).

Ordre de grandeur de l'énergie mise en jeu : quelques dizaines de kJ/mol. → Supérieure à celle rencontrée pour une interaction de Van der Waals.

La liaison hydrogène est symbolisée par des tirets ou pointillés.



On rencontre ainsi de nombreuses liaisons hydrogène dans l'acide fluorhydrique ou fluorure d'hydrogène liquide HF, l'eau liquide ou solide H₂O, le méthanol liquide CH₃OH, ou l'ammoniac liquide NH₃.

❑ **Aspect géométrique** : Les trois atomes A, H et B impliqués dans une liaison hydrogène sont, lorsque cela est possible, alignés.

La liaison hydrogène B-----H est environ deux fois plus longue que la liaison covalente B-H. Lorsque l'atome d'hydrogène d'une liaison A-H participe à une liaison hydrogène, la liaison covalente A-H est un peu plus longue, ce qui indique un léger affaiblissement.

❑ **Liaisons hydrogène intramoléculaires** : Des liaisons hydrogène peuvent s'établir à l'intérieur d'une même molécule, elles sont alors dites intramoléculaires. Il est à noter qu'un groupe A-H d'une molécule donnée peut participer à des liaisons hydrogène intermoléculaires ou intramoléculaires.

b. Conséquences de l'existence des liaisons hydrogène

Toutes les molécules participent à des interactions de Van der Waals, mais certaines peuvent en outre être engagées dans des liaisons hydrogène : ces deux types d'interaction doivent, lorsqu'ils existent, être tous les deux pris en compte.

L'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires affaiblit les effets des liaisons hydrogène intermoléculaires car elle en diminue le nombre.

□ **Augmentation des températures de changement d'état :**

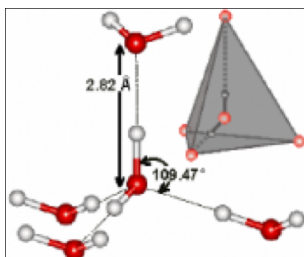
Les changements d'état endothermiques (solide-liquide et liquide-gaz) nécessitent la rupture de ces liaisons H.

Les températures correspondantes sont donc plus élevées pour les composés présentant des liaisons hydrogène intermoléculaires.

□ **Conséquences dues aux liaisons hydrogène INTERmoléculaires :**

1. Associations de molécules:

- À l'état solide, l'eau ne présente pas moins de douze variétés cristallines ; la structure de certaines d'entre elles sera étudiée en



seconde période. Dans toutes ces variétés, un même *motif* résultant de l'association par liaisons hydrogène d'une molécule d'eau avec ses quatre voisines est présent. Un atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par les atomes d'oxygène de quatre autres molécules ; chaque atome d'hydrogène participe à une liaison covalente O-H et à une liaison hydrogène O---H.

Lors de la fusion de la glace, certaines liaisons hydrogène sont rompues, l'édifice cristallin disparaît pour laisser la place à un liquide dans lequel persistent cependant de nombreuses liaisons hydrogène.

- Pura ou en solvants apolaires (benzène, cyclohexane), certains acides carboxyliques se dimérisent par suite de la formation de deux liaisons hydrogène O---H-O.

2. Solubilité et miscibilité :

Plus les molécules d'un soluté peuvent donner des interactions intermoléculaires avec celles d'un solvant, plus ce soluté est soluble dans le solvant considéré.

□ **Conséquences dues aux liaisons hydrogène INTRA moléculaires :**

- **Diminution des constantes physiques :**

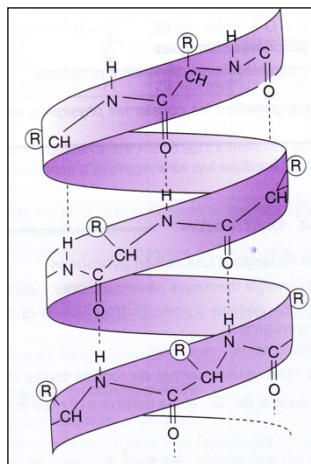
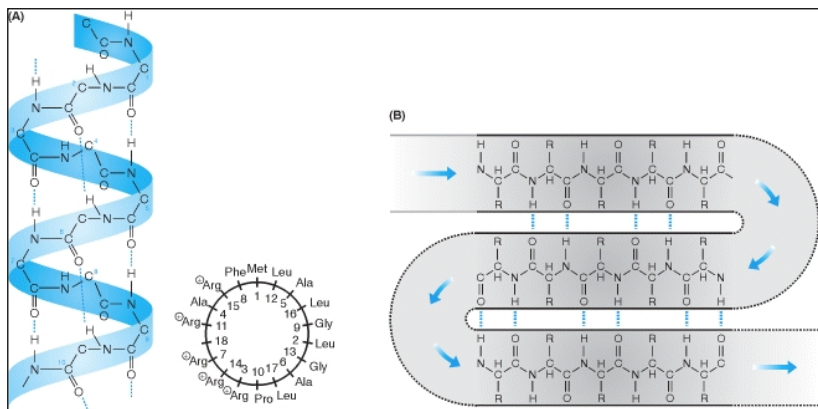
L'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires affaiblit les effets des liaisons hydrogène intermoléculaires car elle en diminue le nombre. Il faut donc moins d'énergie pour séparer les molécules.

Attention : Les liaisons H inter augmentent les constantes physiques, les liaisons H intra les diminuent !!

- **Stabilisation de conformations:**

 **Exercice 2 : Quelle est la conformation privilégiée de l'éthane-1,2-diol ?**

Les liaisons H sont responsables de la structure secondaire des protéines (ci-dessous: structure en hélice à gauche, structure en feuillet à droite), mais aussi de la structure en double hélice de l'ADN.



c. Applications

 Exercice 3 :

1. Interpréter les données suivantes :

Méthodologie : Penser à indiquer :

- Quelles sont les forces à prendre en compte
- Quelles sont celles qui sont identiques
- Quelles sont celles qui diffèrent

Colonne 15	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Période	n = 2	n = 3	n = 4	n = 5
Teb				
Tf				

2. Interpréter l'existence de certains édifices : dimérisation des acides carboxyliques

II. LES SOLVANTS

Une solution est obtenue par dissolution d'un composé chimique : le **soluté**, dans un liquide : le **solvant**. La dissolution est un phénomène limité ; au-delà du seuil de saturation de la solution, la solution est dite **saturée**. On ne peut dissoudre davantage de soluté.

Rôles d'un solvant :

- dissoudre des réactifs afin de les amener en contact dans une même phase
- peut jouer également le rôle d'un réactif dans une réaction en chimie organique (ex de la solvolysé)

1. CARACTERISTIQUES DES SOLVANTS

Les solvants sont souvent classés en fonction de :

- Leur caractère *polaire* ou non
- Leur **proticité**, c'est à dire leur aptitude à être donneur de liaison hydrogène (ces solvants possèdent donc au moins un H lié à un atome électronégatif N, O ou F). On dit alors que le solvant est **protique**. Dans le cas contraire, il est dit **aprotique**.

A l'aide de ces deux critères, on peut caractériser trois groupes de solvants :

- Les solvants **apolaires aprotiques** : ils sont pratiquement inertes. Exemples : hydrocarbures.
- Les solvants **polaires protiques**. Exemples : eau, alcools.
- Les solvants **polaires aprotiques**. Exemples : propanone (acétone), DMSO, DMF, diéthyléther.

Solvant	Formule	Caractère polaire	Proticité	Permittivité relative
eau		polaire	protique	très grande (78,5)
éthanol		polaire	protique	moyenne (24,8)
diméthylsulfoxyde (DMSO)		polaire	aprotique	grande (49)
propanone (acétone)		polaire	aprotique	moyenne (20,6)
éthanoate d'éthyle		polaire	aprotique	faible (6,0)
dichlorométhane		polaire	aprotique	faible (9,0)
diéthyléther		polaire	aprotique	faible (4,3)
toluène		très faiblement polaire	aprotique	faible (2,4)
cyclohexane		apolaire	aprotique	faible (2,0)
pentane		apolaire	aprotique	faible (1,8)

2. SOLUBILITE ; MISCIBILITE

a. Solubilité d'un soluté moléculaire

La solubilité d'un soluté est définie comme la quantité maximale de ce soluté que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant à une température donnée. Elle est exprimée en mol/L ou en g/L.

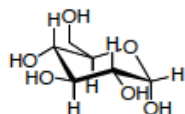
La solubilité d'un composé dans un solvant dépend de sa capacité à créer des interactions avec le solvant, au moins aussi fortes que celles existant au sein du solvant.

Par conséquent, « ce qui se ressemble s'assemble », c'est à dire qu'un composé sera soluble dans un solvant qui lui ressemble.

PARTIE ARCHITECTURE DE LA MATIERE

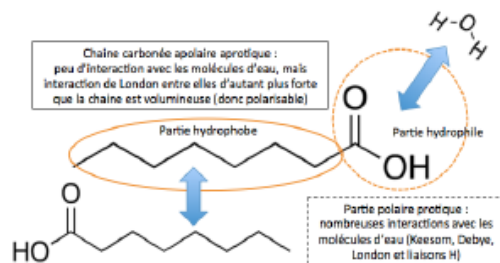
Par exemple :

- le diiode I_2 , apolaire et qui ne peut participer à aucune liaisons H est très faiblement soluble dans l'eau (molécule polaire et présence de liaisons H), mais très soluble dans le cyclohexane C_6H_{12} , apolaire et dépourvu de liaisons H.
- le glucose, molécule polaire protique interagissant fortement avec les molécules d'eau, est très soluble dans l'eau (700 g.L^{-1} à 25°C)



• Solubilité dans l'eau de solutés organiques :

La solubilité des composés organiques dans l'eau dépend essentiellement de la longueur de leur chaîne carbonée – partie qui « n'aime pas » l'eau, appelée **hydrophobe** – et de la présence ou non de parties polaires et/ou susceptibles de former des liaisons H – parties qui « aiment » l'eau appelées **hydrophiles**.



Plus la chaîne carbonée hydrophobe est importante, plus les interactions entre molécules de solutés vont être importantes, et moins le soluté sera soluble dans l'eau.

Exemples :

Alcools :
présentent un
groupe OH
hydrophile qui
favorise la
solubilité dans
l'eau.

Nom	Formule topologique	Solubilité dans l'eau (g.L^{-1})
Ethanol		Totale
Propan-1-ol		Totale
Butan-1-ol		80
Pentan-1-ol		22
Hexan-1-ol		7

Chaîne carbonée
hydrophobe de
plus en plus
grande, donc
alcool de moins en
moins soluble dans
l'eau

b. Miscibilité de deux solvants

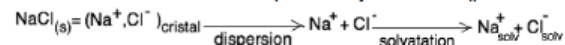
On parle de **miscibilité** (et plus de solubilité !!) quand les deux composés étudiés sont liquides et dans des proportions équivalentes.

De la même façon, deux solvants sont miscibles l'un à l'autre s'ils présentent des structures moléculaires similaires.

Par exemple, l'eau et l'éthanol sont miscibles en toute proportion : ce sont deux composés polaires qui peuvent établir entre eux des liaisons hydrogène. L'eau et le pentane sont en revanche non miscibles car le pentane est apolaire et aprotique.

c. Mise en solution d'un soluté ionique

On peut schématiser la mise en solution d'un solide ionique de la façon suivante : (prenons l'exemple de NaCl)

Dispersion :

Dans le solvant, la force d'attraction entre l'anion et le cation peut s'écrire :

$$\|\vec{F}\| = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{(-e)(+e)}{d^2}$$

ϵ_r : permittivité diélectrique relative du solvant
 d : distance entre les 2 ions
 $+e$: charge du cation
 $-e$: charge de l'anion



Ainsi, plus la **permittivité diélectrique** du solvant est grande, plus l'interaction mutuelle entre les deux ions de signes opposés est faible, et plus il est probable de rencontrer des ions isolés. On dit que le solvant est **dispersant**.

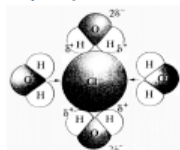
Au contraire, dans un solvant dont la permittivité diélectrique est faible, les ions sont rencontrés sous forme de paire d'ions (ex : Na^+ , Cl^-) du fait de l'importante attraction mutuelle des deux ions. Ces solvants sont dits « non-dispersant ».

La dispersion des ions est d'autant meilleure que la permittivité diélectrique du solvant est grande.

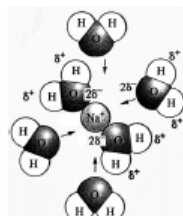
Remarque : En pratique, si $\epsilon_r < 10$: solvant non-dispersant, si $\epsilon_r > 40$: solvant complètement dispersants.

Solvatation :

Une fois séparés, les ions s'entourent de molécules de solvant.



Solvatation de Cl^-



Solvatation de Na^+

Les molécules de solvant forment une « cage de solvation » : les ions sont **solvatés**.

La solvation des ions est d'autant meilleure que le solvant est polaire.

Remarque : Un solvant polaire stabilisera donc les espèces chargées.

Conclusion : un soluté ionique sera d'autant plus soluble dans un solvant que le solvant est dispersant (grande permittivité diélectrique) et solvantant (fort moment dipolaire).

Par exemple, l'eau est un très bon solvant pour les espèces ioniques.