Chapitre 7: interactions microscopiques

Connaissances indispensables :

- Electronégativité.
- Molécule polaire, moment dipolaire.
- Caractère ionique partiel d'une liaison.
- Changements d'état.
- Interaction de van der Waals.
- Liaison hydrogène.
- Solvatation, solubilité.
- Savoir faire :
- Déterminer la polarité d'une liaison à partir des électronégativités.
- Calculer le moment dipolaire d'une molécule à partir des moments dipolaires de liaison.
- Calculer le caractère ionique partiel d'une liaison.
- Faire la liaison entre les caractéristiques d'un changement d'état et les interactions moléculaires.
- Lier la viscosité des liquides aux interactions entre molécules.
- Prédire les propriétés de solvatation des liquides

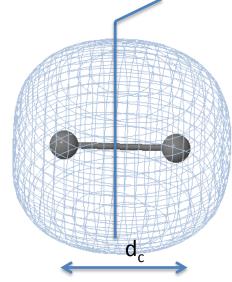
1. La liaison covalente polarisée

Il est important de savoir comment les charges électriques sont réparties dans la molécule. Plus particulièrement, dans les liaisons qui sont les liens entre atomes, est-ce que le modèle du doublet équitablement partagé de Lewis est réaliste ou non?

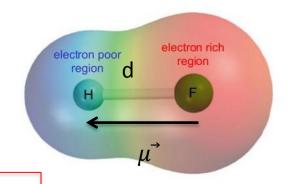
La réponse est : ça dépend !

• Si la liaison chimique est établie entre deux atomes identiques (ex : H₂, F₂), le doublet qu'ils ont en commun est partagé équitablement entre eux. Il y a symétrie du nuage électronique par rapport au plan médian perpendiculaire à la liaison.

La liaison est dite purement covalente et sa longueur $d_c = 2r_c$

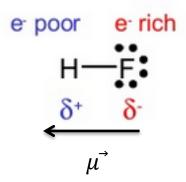


- Si les deux atomes ne sont pas identiques (ex : HCl, HF, CO), l'un est toujours plus électronégatif que l'autre et attire le doublet de la liaison vers lui plus fortement. Le nuage électronique n'est plus symétrique, il est déformé vers l'élément le plus électronégatif.
- La liaison est dite polarisée.
- La liaison se comporte alors comme un dipôle électrostatique caractérisé par un moment dipolaire : μ .



- Le moment dipolaire : μ est un vecteur:
 - Sens : de vers +
 - direction : le long de la liaison
 - norme: μ =qd,

où
$$d$$
 est en m, $q = \delta e$ en C et μ en C.m ou en Debye (D) 1 D = 3,3356.10⁻³⁰ C.m.



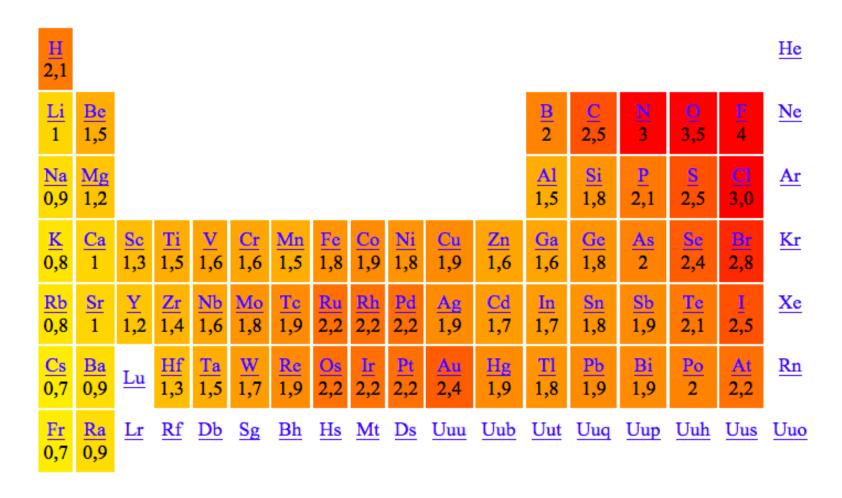
2. Caractère ionique partiel I ou charge partielle δ

Pour une molécule hétéronucléaire A-B, δ varie entre 0 et 1.

$\delta=0$ $\chi(A) \sim \chi(B)$ $\chi(B) \square \chi(A) < 0.5$	Liaison covalente pure les électrons de la liaison sont équitablement partagés	$\mu = 0$ $d = r_{c}(A) + r_{c}(B)$
$\delta=1$ $\chi(A) <<< \chi(B)$ $\chi(B) \square \chi(A) > 2$	liaison ionique les électrons de la liaison sont transférés sur B en totalité Liaison fréquente dans les solides. Ex: NaCl	$\mu \neq 0$ $d = r_{\text{ion}} (A^+) + r_{\text{ion}} (B^-)$
$0 < \delta < 1$ $\chi(A) < \chi(B)$ $0,5 < \chi(B) \square \chi(A) < 2$	liaison covalente polarisée les électrons de la liaison sont plus attirés par B que par A	μ _{pol} ≠0

Électronégativité p26

ELECTRONEGATIVITES (Valeurs dans l'échelle de Pauling)



• δ se détermine expérimentalement

$$\delta = \frac{\mu_{exp}}{\mu_{ionique}} = \frac{\mu_{exp}}{ed_{AB}}$$

- d_{AB} est la longueur de la liaison expérimentale.
- e est la charge élémentaire e=1,6.10⁻¹⁹C
- δ n'a pas d'unité. La charge en coulomb est δ .e
- $\mu_{ionique}$ = e.d_{AB} correspond au cas **théorique**: une charge +1 sur A⁺ et -1 sur B⁻

Remarques:

- $\mu_{\text{exp}} = \delta_{AB}.e.d_{AB}$.
- Si on a une liaison purement ionique, μ_{exp} = μ_{ionique} et on retrouve δ =1.
- Si on a une liaison purement covalente, μ_{exp} = 0 C.m et on retrouve δ =0.
- Si on a une liaison covalente polarisée, $\mu_{exp} < \mu_{ionique}$ et on retrouve $0 < \delta < 1$.
- Définition: Ionicité ou pourcentage ionique ou caractère ionique partiel \boldsymbol{I} : c'est la charge partielle δ en pourcentage. Donc:

$$I = 100.\delta = 100.\frac{\mu_{exp}}{\mu_{th.si.ionique}} = 100.\frac{\mu_{exp}}{d.e}$$

 <u>Exemple</u>: quel est le caractère ionique de la liaison dans la molécule H-Cl?

Données: moment dipolaire μ_{HCI} =1,11 D

Longueur de liaison d_{HCI}=1,275 Å

1D=3,336.10⁻³⁰ C.m

 $e = 1,6.10^{-19}C$

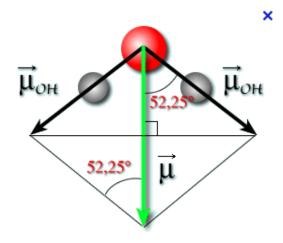
• Solution:

$$\begin{array}{l} \mu_{th\acute{e}orique-ionique} = d_{HCl}.e = 1,275.10^{-10} * 1,6.10^{-19} = 2,04.10^{-29} C.m \\ I = 100. \ \mu_{HCl} \ / \mu_{th\acute{e}orique-ionique} \\ = 100. \ 1,11 * 3,336.10^{-30}/2,04.10^{-29} \\ = 18\% \\ & + 0,18 \ \ -0,18 \\ & + 0.18 \ \ \end{array}$$

3. Molécules polyatomiques

- La plupart des molécules polyatomiques présentent un moment dipolaire dont la direction ne coïncide pas forcément avec une liaison.
- Pour déterminer ce moment dipolaire moléculaire, on utilise le modèle suivant :

$$\mu_{\text{mol}}^{\rightarrow} = \sum_{\text{liaison}} \mu_{\text{liaison}}^{\rightarrow}$$



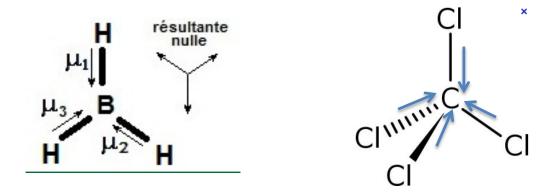
- C'est une addition de vecteurs qui nécessite la connaissance de la géométrie de la molécule.
- Attention : $\| \mu_1^{\uparrow} \| + \| \mu_2^{\uparrow} \| \neq \| \mu_1^{\uparrow} + \mu_2^{\uparrow} \|$

• Si $\|\mu^{\dagger}\| \neq 0$ la molécule est dite polaire.

Ex: H₂O

- Si $II\mu^{-}II = 0$, la molécule est non polaire ou apolaire.
- Une molécule peut être non polaire et avoir des liaisons polarisées dont la géométrie induit une résultante nulle. C'est le cas des molécules très symétriques.

Ex: H₂, BH₃, CH₄



- Dans la pratique, la détermination expérimentale de μ peut donc constituer un moyen de déterminer la géométrie d'une molécule.
- L'état de polarisation des liaisons et la présence de charges sur certains atomes jouent sur la réactivité des molécules.

Rm : La somme des vecteurs qui vont dans le même sens dans une figure de répulsion régulièreest égale à zéro. Donc toutes les molécules AX_nE_0 qui ont une seule sorte d'atomes externe sont apolaires. On peut utiliser judicieusement la relation:

si
$$\mu_1^{-} + \mu_2^{-} + \mu_3^{-} = 0$$
 alors $\mu_2^{-} + \mu_3^{-} = -\mu_1^{-}$

4. Changements d'état de la matière

 Dans la nature, la matière qui est constituée de particules (atomes, molécules, ions) existe sous trois formes macroscopiques possibles : solide, liquide, gaz.

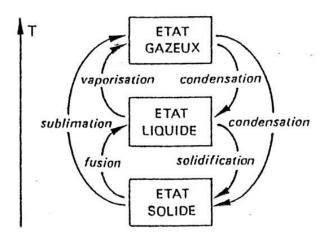
Etat gaz		liquide	solide	
Distance	grande	limitée (au contact)	courte, peu de liberté, oscillation	
Ġéométrie	désordonnée non condense		ordonnée (métaux) désordonnée (amorphe) condensé	Poly p25
Volume propre	non	oui	oui	
Forme propre	non	non (incompressible)	oui	
Energie	Ec>>Ep	Ec~Ep	Ec< <ep< td=""><td></td></ep<>	
****	états cond	densés	état non condensé	
état ord	lonné	états non	ordonnés	
solide cris	stallin	liquide ou solide amorphe	Gasz Gasz	

- On analyse le passage d'un état à l'autre, et chaque état, au niveau microscopique des molécules et de leurs interactions.
- L'énergie d'une particule (atome, molécule) est : Ec +Ep.
- L'énergie cinétique d'une particule est égale à

$$Ec = 1/2 \text{ mv}^2$$

que l'on peut relier à son agitation thermique Ec $\approx 3/2$ kT où k est la constante de Boltzmann (k=1,38066.10-23 J.K⁻¹).

- L'énergie potentielle regroupe toutes les interactions que subit la molécule. On parle aussi d'énergie de cohésion de la matière.
- Il faut connaître les noms des changements d'état :



Toutes les transformations de la matière peuvent être discutées en comparant ces contributions :

• Si Ec > Ep, les particules se séparent les unes des autres, à cause de leur agitation.

Donc si on augmente la température, l'énergie cinétique augmente et l'état devient désordonné : la transformation solide → liquide → gaz correspond à une libération des molécules les unes des autres, les distances augmentent.

• Si Ep > Ec, les particules interagissent fortement entre elles et restent collées.

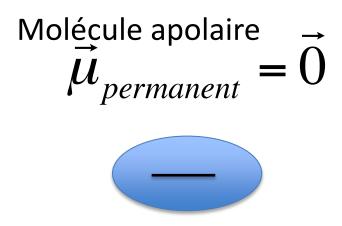
Donc si on diminue la température, l'énergie cinétique diminue, l'état devient ordonné : la transformation gaz → liquide → solide consiste en un rapprochement des molécules qui se serrent de plus en plus, jusqu'à ne plus pouvoir bouger.

En conclusion, plus les forces de cohésion sont importantes, plus les températures de fusion ou d'ébullition sont élevées.

Les énergies de changement d'état nous informent sur les forces qui assurent la cohésion de la matière.

5. Moment dipolaire induit. Polarisabilité

Toutes les molécules ne possèdent donc pas un moment dipolaire permanent (à chaque instant), mais toutes peuvent acquérir occasionnellement un moment dit induit. Ce moment induit est provoqué par l'existence d'un champ électrique externe E_{ext} qui exerce des forces de sens opposés sur les électrons et les noyaux de la molécule, ce qui revient à déformer le nuage électronique.



molécule polarisée $\vec{\mu}_{induit} \neq \vec{0}$ $\vec{E}_{extérieur} \neq \vec{0}$

• L'importance de μ_{induit} dépend de la capacité de la molécule à déformer son nuage électronique, à se polariser sous l'effet de E_{ext} .

Cette capacité est appelée : polarisabilité, α .

$$\mu_{induit}^{\uparrow} = \alpha.E_{ext}^{\uparrow}$$

- Remarque :
- Elle est d'autant plus grande que les atomes de la molécule sont « gros ».
- Les liaisons π sont plus polarisables que les liaisons σ . C'est un facteur important de la réactivité des molécules.
- les molécules polaires peuvent aussi acquérir un moment dipolaire induit

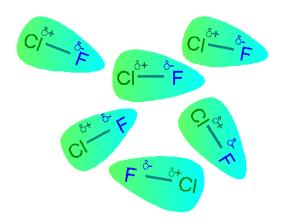
$$\mu_{\text{total}} = \mu_{\text{permanent}} + \mu_{\text{induit}}$$

6. Forces de van der Waals (prix Nobel 1910)

- Les interactions faibles sont des forces (au sens mécanique) importantes car elles jouent un grand rôle dans la cohésion de la matière condensée (liquide et solide).
- Parmis ces interaction, les trois forces de van der Waals sont trois forces d'interaction entre les molécules qui sont dues à des interactions entre moments dipolaires.

1. Force de Keesom

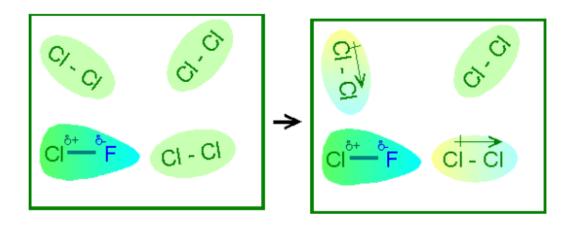
Il s'agit de la force attractive qui a lieu entre deux dipôles permanents (entre deux molécules polaires), qui résulte d'interactions électrostatiques entre le pôle positif de l'une et le pôle négatif de l'autre. L'amplitude de cette force dépend de la valeur des moments dipolaires permanents.



2. Force de Debye

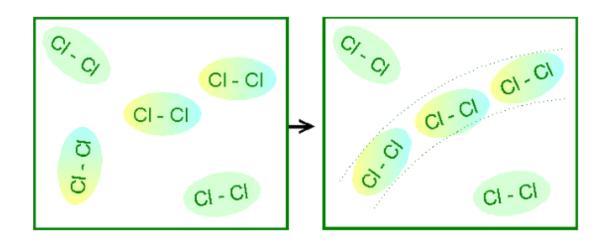
Il s'agit de la force attractive qui a lieu entre un dipôle permanent et un dipôle induit (entre une molécule polaire et une molécule non polaire, par exemple).

- Une molécule polaire crée autour d'elle un champ électrique E (via son moment dipolaire permanent) qui va perturber une molécule non polaire qui arrive dans son voisinage, car un moment dipolaire induit se crée dans cette dernière et il disparaît quand elle s'éloigne. L'amplitude de cette force dépend de la polarisabilité de la molécule non polaire et de la valeur du moment permanent de la molécule polaire.
- Cette force existe aussi entre deux molécules polaire.



3. Force de London ou de dispersion

- Expérimentalement, on s'est aperçu qu'il existait une force d'interaction attractive entre molécules non polaires. Ceci est dû aux forces de dispersion.
- L'atome H est constitué d'un électron e et d'un proton H⁺. On ne sait pas exactement où se trouve un électron en mouvement, mais si on arrête le temps à un instant, on fixe la position de l'électron et il existe alors un moment dipolaire instantané entre l'électron et le proton. Si on laisse le temps suivre sa course, ce dipôle changera de sens, de direction et de norme constamment, si on fait la moyenne des dipôles instantanés sur un intervalle de temps donné, on obtient une valeur nulle. Mais pour un temps donné, il existe donc un moment dipolaire dans chaque molécule ou atome. Donc si deux espèces apolaires s'approchent le moment dipolaire instantané de l'une crée un dipolaire induit dans l'autre et réciproquement.



• Ce phénomène est général et se superpose aux forces de Keesom et de Debye, mais les forces de London sont toujours les plus fortes

VALEURS DES ÉNERGIES D'INTERACTION DE VAN DER WAALS POUR L'ARGON ET TROIS ACIDES HALOGÉNÉS.

Les forces de London apportent la contribution principale à la cohésion des substances moléculaires. Elles augmentent avec la masse molaire M. Les forces de Keesom et de Debye interviennent d'autant plus que le moment dipolaire μ (exprimé ici en debyes) est grand.

	770	In a mate		- Ineigled Interaction //U- indir				
			Keesom	Debye	London	Tota		
Ar	0	40	0	0	8,50	8,50		
HCI	1,03	36,5	3,30	1,00	16,80	21,10		
HBr	0,78	81	0,68	0,50	21,90	23,08		
HI	0,38	128	0,02	0,11	25,83	25,96		

 Les forces de dispersion augmentent avec la taille des atomes participant donc avec leur masse molaire si on compare des éléments de la même famille. Car plus un atome est volumineux, plus il possède d'électrons éloignés du noyau, donc plus faiblement liés. Dans ce cas, le nuage électronique est plus facilement déformable ou polarisable.

p26

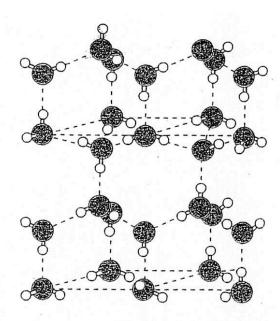
7. La liaison hydrogène

- On s'est rendu compte qu'il existait des forces d'interaction moléculaire plus intenses que les forces de van der Waals dans NH₃, H₂O et HF. Elles sont dues à la liaison hydrogène. C'est aussi une interaction faible.
- Une liaison hydrogène est une liaison formée par un atome d'hydrogène placé entre deux atomes très électronégatifs A et B : A-H...B. L'atome d'hydrogène est attaché à l'un des atomes électronégatif (A) et forme une liaison hydrogène avec l'autre atome électronégatif (B). Les atomes A,H et B sont alignés.
- Seuls N, O et F sont suffisamment électronégatifs et petits pour former une telle liaison.
- La clé de la liaison hydrogène est dans la forte polarité de la liaison A-H. Il en résulte une charge δ^+ sur H qui exerce une attraction sur les doublets libres (non liants) d'un atome B voisin (N, O et F ont tous des doublets non liants). Ce type de liaison ne concerne que H car il est " très " petit et donc sa charge δ^+ est bien localisée. Ainsi, B peut venir très près de lui et interagir fortement.

Remarques:

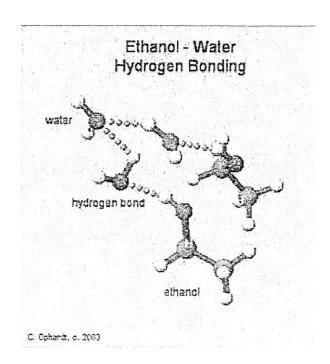
- La liaison H est dirigée. Les doublets non liants de N, O et F sont localisés préférentiellement dans certaines directions de l'espace (cf. VSEPR), donc les interactions avec H s'établissent plus facilement et plus fortement dans ces directions.
- Possibilité de liaisons H mixtes :
- N-H...O ou O-H...N.

Liaison hydrogène p 27, p 28

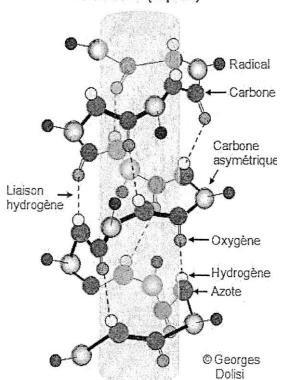


Structure de la glace.

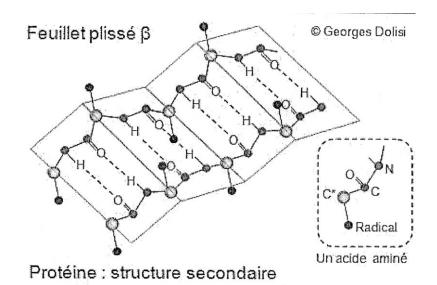
Les liaisons hydrogène qui associent les molécules d'eau ont, tout comme les liaisons covalentes O—H des molécules, une orientation déterminée autour des atomes d'oxygène. Il en résulte pour la glace une structure strictement ordonnée et l'existence de cavités est responsable de l'augmentation de volume qui accompagne la congélation de l'eau.



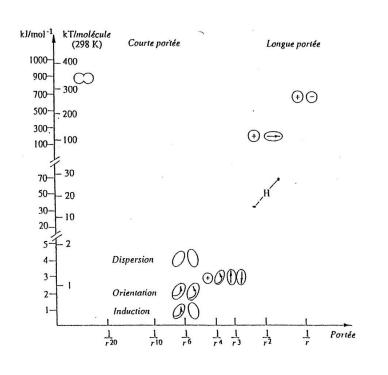
Hélice α (alpha)



Protéine : structure secondaire



8.Ordres de grandeurs et portée des forces intermoléculaires



covalent et ionique 200-1000 kJ/mol

liaison Hydrogène: 10-20 kJ/mol

van der Walls: 1-2 kJ/mol

9. Quelques propriétés expliquées

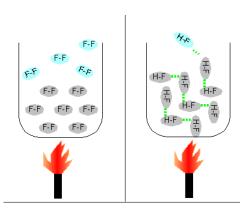
1.Température de changement d'état:

Plus l'énergie de vaporisation augmente et plus le changement d'état nécessite de l'énergie.

Pour les gaz rares: forces de dispersion

Pour les alcanes: forces de van der Waals, principalement la force de dispersion

Pour les HX: 3 forces de van des Waals + liaisons H



ÉVOLUTION DE LA MASSE MOLAIRE M ET DE LA TEMPÉRATURE NORMALE DE VAPORISATION θ_{VAP} (EN °C, SOUS UNE PRESSION DE 101 325 PA) DANS TROIS SÉRIES : GAZ RARES, HYDRACIDES, HYDROCARBURES SATURÉS (ALCANES).

	<i>M</i> /g/ht6) 1	0,4/70		////gimtol	0,,//0		Wile moll 1	0. _{1.} //°C
He	4	- 268,9	HCI	36,5	- 83,7	CH₄	16	- 161
Ne	20	- 245,9	HBr	81	- 67,0	C ₂ H ₆	30	- 88
Ar	40	- 185,7	HI	128	<i>-</i> 35,4	C ₃ H ₈	44	- 42

TEMPÉRATURES NORMALES DE VAPORISATION (EN °C, SOUS UNE PRESSION DE 1 ATM) DES COMPOSÉS HYDROGÉNÉS FORMÉS PAR LES QUATRE PREMIERS ÉLÉMENTS DES COLONNES 15, 16 ET 17 DU TABLEAU PÉRIODIQUE.

Pour N, O et F,
Il y a des forces d type
Liaison H en plus

	<i>M</i> ///g intell∈n	0, //c		<i>M/</i> g [mol ^{=)}	0) _p /90		M/ig/mol	0v2/3G
NH ₃	17	- 33	H ₂ O	18	+ 100	HF	20	+ 19
PH ₃	34	- 87	H ₂ S	34	- 61	HCI	36,5	- 84
AsH ₃	78	- 55	H₂Se	81	- 42	HBr	81	- 67
SbH ₃	131	- 17	H ₂ Te	· 130	- 2	. HI	128	- 35

2. Liquide et viscosité

- La viscosité est la vitesse d'écoulement d'un liquide à travers un tube de longueur et de diamètre déterminés. La viscosité indique si le liquide est fluide (mobile) ou pas (visceux).
- Un liquide visqueux si les molécules du liquides sont fortements liées.

3. Les solvants p29

- On parle de mélange si tous les constituants d'un gaz, liquide ou solide sont traités de la même façon et de solution si un des constituants du liquide est majoritaire.
 On dit qu'il est le solvant et les autres les solutés.
- La dissolution d'une espèce est son passage en solution où elle devient un soluté.
- Les étapes d'une dissolution sont:

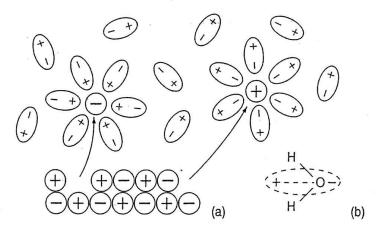
La solvatation (des molécules de solvant entourent les molécules de soluté)
La dispersion (les molécules solvatées se dispersent dans le solvant pour créer une solution homogène)

Si la molécule est très polaire,

On a une première étape : la dissociation : les électrons de la liaison vont sur l'atome le plus électronégatif).

Dissolution d'un composé polaire :

$$A \longrightarrow B$$
 $A^+ B^- \longrightarrow A^+ B^- \longrightarrow A^+ B^- \longrightarrow A^+ B^- \longrightarrow A^+ B^-$
Dissociation
 $A^+ B^- \longrightarrow A^+ B^- \longrightarrow A^+ B^-$
Solvatation
 $A^+ B^- \longrightarrow A^+ B^-$
Solvatation
 $A^+ B^- \longrightarrow A^+ B^ A^+ B^- \longrightarrow A^+ B^ A^+ B^- \longrightarrow A^+ B^-$



Solvatation des ions dans un solvant polaire.

- (a) Les ions arrachés au cristal attirent autour d'eux les molécules d'un solvant polaire. Le schéma proposé est plan, mais ces molécules se disposent autour de l'ion en nombre, et dans des dispositions spatiales, propres à réaliser la meilleure occupation de l'espace disponible.
- (b) Le dipôle équivalent de la molécule d'eau est orienté selon la bissectrice de l'angle formé par les deux liaisons O—H

- Plus les molécules de solvant ont une interaction forte avec le soluté, plus la solvatation sera facile.
- Def: la solubilité est l'aptitude d'un soluté à être dissout dans un solvant, c'est à dire la quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans un volume donné de ce solvant.
- Les solutés sont mieux solubles dans des solvants qui leur ressemblent : s'ils sont apolaires, ils se dissolvent dans des solvants apolaires ; s'ils sont polaires, ils se dissolvent dans des solvants polaires ; s'ils peuvent faire des liaisons H, ils se dissolvent mieux dans des solvants qui peuvent en faire.
- Ainsi, l'huile et l'eau ne sont pas miscibles.



$$H_3C$$
— $(CH_2)_7$ — CH = CH — $(CH_2)_7$ -- C
 O

Molécule de savon

Exemple de molécule d'huile

- Caractéristique des solvants:
- Les solvants protiques peuvent libérer des protons (H⁺)
- Les solvants aprotiques n'ont pas de protons attachés à un atomes électronégatif.

Exemples de solvants

			Nom et formule		3	μ
Aprotique	Non dissociant	Apolaire	Cyclohexane (C ₆ H ₁₂)		2,0	0
2.	0	Polaire	Ethoxyéthane (éther)	~°~	4,3	1,25
	Intermédiaire	Polaire	Propanone (acétone)	, L	20,7	2,7
Protique	Intermédiaire	Polaire	Ethanol		24,5	1,7
	Dissociant		Eau		78,5	1,8

Test uniciel

http://uel.unisciel.fr/chimie/strucmic/strucmic
 ch05/co/sevaluer ch05 03.html