

Leçon : Liaisons faibles

Niveau : L1

Pré-requis :

- Notion de liaisons intermoléculaires (1ère S -> cohésion du solide moléculaire)
- Moment dipolaire et polarisabilité (L1)
- Électronégativités (L1)
- **MODELE DE LEWIS ET LIAISON COVALENTE**

Bibliographie :

- Fosset, Chimie tout-en-un PCSI
- Burrows, Chimie³
- Atkins, Chimie physique
- Huheey, Chimie inorganique

Intro pédagogique

Cette leçon se situe au niveau licence 1, les élèves ont déjà pu en 1^{ère} S aborder des notions sur les liaisons faibles en étudiant les interactions intermoléculaires (force de VDW, liaisons H) expliquant ainsi la cohésion de solide moléculaire. L'objectif de ce cours est de reprendre toutes ses notions, tout en cherchant à les approfondir. Ce cours a été précédé d'un cours sur la liaison covalente (Modèle de Lewis). Les élèves auront également besoin de prérequis sur le moment dipolaire, et sur l'électronégativité.

Difficultés :

- Repérer quelles interactions (et par conséquent quel type de liaison) sont mises en jeu pour une structure donnée
- Différencier les forces de Van der Waals possibles, et l'importance que ces dernières peuvent avoir

Exemple de TD : expliquer les différences de température ou de solubilité de différents composés

Intro

Aujourd'hui nous allons nous intéresser aux liaisons faibles. En première S vous avez étudié la cohésion d'un solide ionique et moléculaire, ce qui vous a amené à vous interroger sur les interactions. En effet il existe de nombreuses interactions, responsable de la cohésion de la matière. Ses interactions sont classées en deux catégories : les liaisons fortes et les liaisons faibles.

Tout d'abord qu'est-ce qu'on appelle liaison faible et liaison forte ?

Afin de distinguer ces deux types de liaisons, on va raisonner sur la capacité à rompre cette liaison, c'est-à-dire sur l'énergie de la liaison.

LIAISON FORTE : Interaction de forte énergie (supérieur à 100 kJ/mol)

la liaison covalente, la liaison ionique et la liaison métallique

LIAISONS FAIBLES : interactions de faible énergie (1 à 50 kJ/mol) s'exerçant à courte distance

Principalement les liaisons hydrogènes et les liaisons VdW qui constituent ce qu'on va aborder dans ce cours

Lors du passage des différents états de la matière, solide \rightarrow liquide et liquide \rightarrow gaz, ces liaisons faibles (par leur définition) sont progressivement rompues, de telles sortes qu'elles ne sont plus présentes dans un gaz.

Objectifs : Savoir définir les interactions de van der Waals et la liaison hydrogène et connaître leur ordre de grandeur associé

I) Les interactions de Van der Waals

INTERACTIONS DE VAN DER WAALS : interactions attractives ou répulsives entre entités moléculaires (ou entre groupes au sein d'une même entité moléculaire) autres que celles dues à la formation d'une liaison ou de l'interaction électrostatique entre espèces ioniques. Cela comprend les interactions dipôle-dipôle, dipôle induit-dipôle et dipôle induit-dipôle induit.

Une interaction de van der Waals évolue en $1/r^6$ où r est la distance entre les molécules.

Histoire Van der Waals est un physicien reconnu pour ses travaux en thermodynamique ayant mené à l'équation d'état pour les gaz qui porte son nom. Les interactions de van der Waals portent également son nom puisque c'est le premier à les avoir intégrées dans les équations d'états pour les gaz. Il a reçu le prix Nobel de physique en 1910 pour ses travaux en thermodynamique.

A/ Interactions entre dipôles

1) Interaction dipôle - dipôle

Remarque : Cette expression s'obtient étape par étape (détaillé dans le Atkins, p.629) avec des élèves :

- écrire l'énergie potentielle d'interaction entre une charge ponctuelle et un dipôle ponctuel séparés d'une distance r et alignés sur l'horizontale ;
- écrire l'énergie potentielle d'interaction entre deux dipôles ponctuels séparés d'une distance r , alignés sur l'horizontale
- introduire la dépendance en θ menant à l'équation (1)

Cette énergie d'interaction est appelée interaction de Keesom et est la première interaction de van der Waals. Elle provient donc de l'interaction moyenne entre deux dipôles permanents.

L'important est ici de noter que l'interaction est attractive (signe moins) et bien en $1/r^6$. De plus, la dépendance en la température satisfait l'idée que, à température élevée, l'agitation thermique compense de plus en plus l'orientation mutuelle des molécules en rotation.

Ordres de grandeur Pour deux dipôles ($\mu = 1$ D - ordre de grandeur pour HCl) séparés de 0,3 nm, à 25°C, on trouve une énergie d'interaction de -0,2 kJ/mol, ce qui est très petit devant $3/2RT = 3,7$ kJ/mol. Nous venons de développer l'interaction de Keesom, qui concerne l'étude de deux dipôles permanent.

Transition : Cependant, nous connaissons la notion de polarisabilité, phénomène d'induction de dipôle au sein d'une espèce par un champ électrique, quantifié par α la polarisabilité de l'espèce considérée. Il est alors légitime de se poser la question de l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit par celui-ci.

2) Interaction dipôle - dipôle induit

Une molécule possédant un moment dipolaire μ_1 peut en induire un μ_2 dans une molécule polarisable proche.

On note que cette interaction, toujours attractive et dite interaction de Debye, est une interaction de van der Waals par sa dépendance en $1/r^6$ mais qu'elle ne dépend pas de la température, contrairement à l'interaction de Keesom.

Remarque L'origine de la dépendance en $1/r^6$ diffère de celle qui concerne l'interaction de Keesom. En effet on observe d'abord une dépendance en $1/r^3$ provenant du champ électrique induit par le dipôle permanent puis le second terme en $1/r^3$ de l'interaction entre deux dipôles

Ordres de grandeur Pour un dipôle permanent comme HCl ($\mu = 1 \text{ D}$) et une molécule polarisable comme le benzène ($\alpha = 10^{-3} \text{ m}^3$), on trouve une énergie moyenne d'interaction de $-0,8 \text{ kJ/mol}$ pour une séparation de $0,3 \text{ nm}$.

Transition : Cependant, ces interactions n'expliquent pas pourquoi des molécules apolaires s'attirent même en l'absence de moment dipolaire permanent. Par exemple, le benzène existe à l'état liquide à température ambiante ou encore on peut condenser de l'hydrogène ou de l'argon à basse température.

3) Interaction dipôle induit - dipôle induit

L'interaction étudiée ici trouve son origine dans des fluctuations dues aux mouvements des électrons qui impliquent un moment dipolaire instantané à l'une des molécules (pas forcément apolaires) considérées. Ce moment va à son tour générer un champ électrique qui polarise la seconde molécule considérée et y induire un autre moment dipolaire. Les changements de l'une des molécules sont suivis par la Figure : Table de moments dipolaires et de volumes de polarisabilité pour différentes molécules (Source : Atkins (p. 621)).

elles sont en interaction et leurs directions sont corrélées, ce qui amène à une énergie potentielle d'interaction moyenne non nulle : c'est l'interaction de dispersion ou interaction de London.

Ordres de grandeur Pour le méthane CH_4 , avec $\alpha = 2,6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ et $I = 700 \text{ kJ/mol}$, on trouve une énergie d'interaction de -2 kJ/mol pour des molécules séparées de $0,3 \text{ nm}$. L'interaction de London, valable pour toutes les molécules, quelles que soient leurs polarités, est souvent prédominante sur les deux autres interactions étudiées ici.

B/ Interactions totales

1) Interaction attractive totale et limitations

Ainsi, pour des molécules non-capables de liaisons hydrogènes (voir ci-après) et en phase fluide (liquide ou gaz), l'attraction totale est la somme des trois interactions de van der Waals précédentes et donc de la forme : $V = -C_6/r^6$, où C_6 dépend de la nature des molécules en jeu.

Remarque L'interaction de van der Waals est toujours attractive. De plus, pour des molécules apolaires, elle se résume à l'interaction de London. Il est tout de même important de garder à l'esprit les limitations et possibles invalidités de cette expression : Autres multipôle l'expression se dérive en ne tenant compte que des interactions entre dipôles (interaction sur la plus longue distance). Un

développement complet prendrait en compte les quadrupôles et multipôles d'ordre supérieur. Rotation libre des molécules les molécules sont considérées comme quasiment libres dans leur rotation, ce qui n'est pas le cas en phase solide où l'on retrouve une dépendance en $1/r^3$ du fait de la non-application de la statistique de Boltzmann.

Interaction entre plus de deux molécules l'expression ne concerne qu'un cas simplifié qui concerne l'approche de deux molécules. Un modèle permet cependant de l'étendre à trois molécules, avec la méthode de Axilrod-Teller (cf. Atkins p.636). Cette interaction, ajoutant un terme en $1/r^3$ qui peut être attractif ou répulsif, est de l'ordre de 10% dans l'argon liquide. Nous n'avons ici considéré que les interactions attractives, mais les molécules ne peuvent pas s'attirer infiniment : il y a une répulsion électrostatique des noyaux, indirectement principe de Pauli.

2) Interaction répulsive, interactions totales

Lorsque les molécules commencent à être suffisamment proche, des interactions répulsives à courte distance l'emportent sur les interactions attractives à plus longue distance. Pour décrire ce comportement, on peut utiliser le potentiel de Mie : $V = C_n r^{-n} - C_m r^{-m}$, (6) dont un cas particulier est le potentiel de Lennard-Jones : (Source : Atkins (p. 637)).

3) Rayon de van der Waals

Source Chimie3 (p. 115). Le minimum de cette courbe d'énergie potentielle détermine une distance d'équilibre entre deux molécules en interaction. Cette distance est égale à la somme des rayons de van der Waals des deux molécules. Le rayon de van der Waals permet de définir le rayon atomique des gaz rares, puisqu'ils ne possèdent pas de rayon covalent. On notera que pour tous les autres éléments, le rayon de van der Waals est bien supérieur au rayon atomique

➔ Manifestation expérimentales des forces de VdW ➔ Température de changement d'état

II) Liaison hydrogène (voir les leçons de l'année dernière ou celle de Joachim)

Mise en évidence

Exemple : Schott p 235 : Teb différentes pour éthanol et le chloroéthane. Pourtant même force de VdW.

Liaison hydrogène : S'établit entre un atome d'hydrogène porté par un atome électronégatif et un autre atome très électronégatif porteur d'un doublet non liant.

Propriétés

- Energie : 20-40kJ/mol, longueur : 100-300pm
- Géométrie : Les trois atomes sont alignés, longueur de l'ordre de 200pm H
- Intra ou intermoléculaire.
- Nature : interaction composite : 2/3 une interaction électrostatique entre charge partielle de H et de B, 1/3 de transfert de charge due à la délocalisation électronique sur les 3 atomes.

Influence sur les propriétés Exemple : Schott p237, Hprépa PCSI p337

Augmentation de la température d'ébullition/fusion Exemple : acide maléique/fumérique : Schott p237 Spectro IR Hprépa PCSI p 341 Glace moins dense que l'eau Fosset PCSI p. 372

Mécanisme de Grothus Chottard p. 197

Mise à profit des interactions intermoléculaires

- Chromatographie sur couche mince (cf fiche)

Interactions de Keesom entre produit et silice mais parfois liaisons H entre produit et OH à la surface de la silice. exp : CCM avec o, m, p nitrophénols, liaisons H intra pour l'ortho Fosset p372

- Macromolécules (cf fiche)
- Extraction/chromatographie de partage.(Skoog, Epinards)