

UE1 : Chimie – Chimie physique

Chapitre 5 : Les interactions de faible énergie

Pierre-Alexis GAUCHARD

Agrégé de chimie, Docteur ès sciences

Année universitaire 2011/2012

Université Joseph Fourier de Grenoble - Tous droits réservés.

Chapitre 5.

Les interactions de faible énergie

I. Interactions électrostatiques

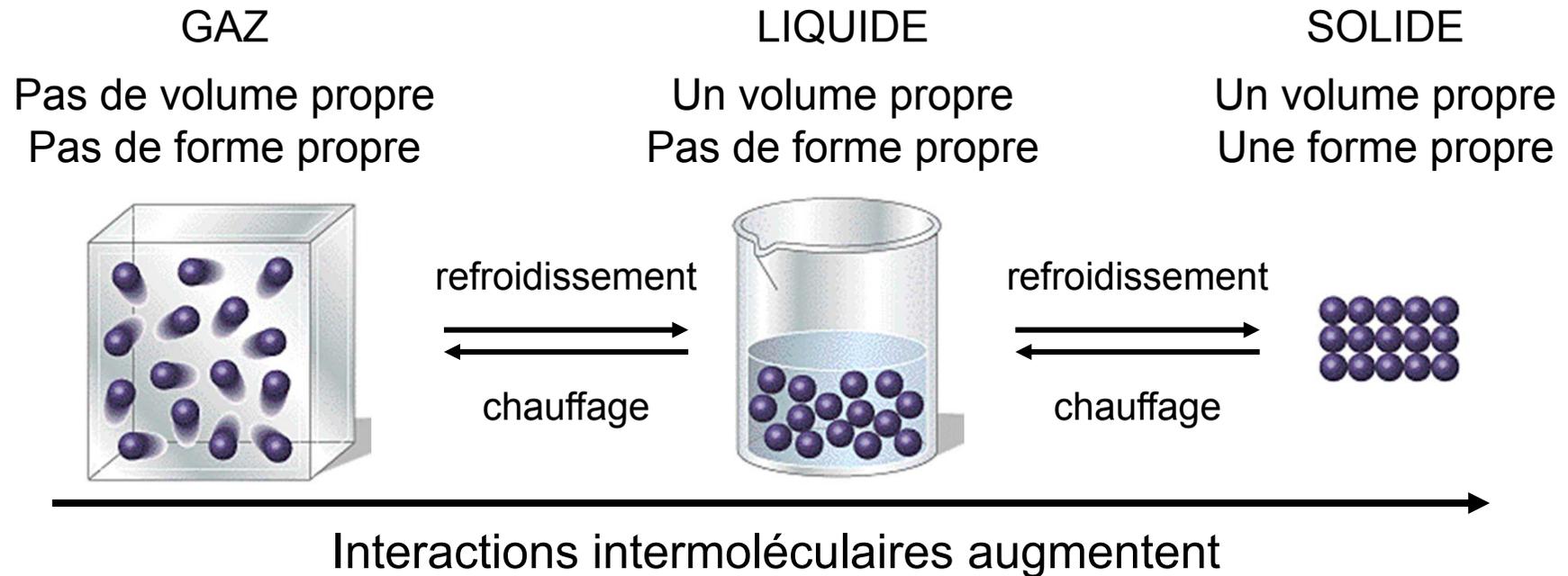
II. Interactions de Van der Waals

III. Liaison hydrogène

IV. Hydrophilie / hydrophobicité

Introduction

Passage entre les différents états de la matière



Si les molécules d'un corps A forment entre elles des interactions plus fortes que celles que forment entre elles les molécules d'un corps B, alors le corps A aura des températures de changement d'état plus élevées que celles du corps B.

Solubilité d'un composé dans un solvant donné

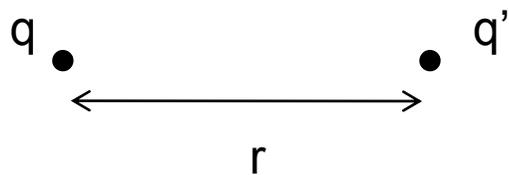
Plus les molécules d'un soluté (composé à dissoudre) forment d'interactions intermoléculaires avec celles d'un solvant, plus ce soluté est soluble dans le solvant considéré.

I. Interactions électrostatiques

I.1) Interaction entre 2 charges

I.2) Interaction ion - dipôle

I.1) interaction entre deux charges



$$E \propto \frac{q \times q'}{r}$$

$$\|\vec{f}\| \propto \frac{1}{r^2}$$

Si q et q' sont de même signe

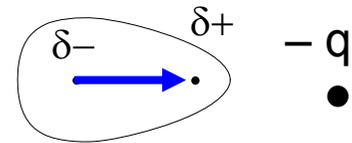
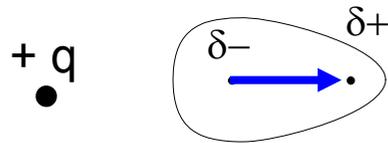
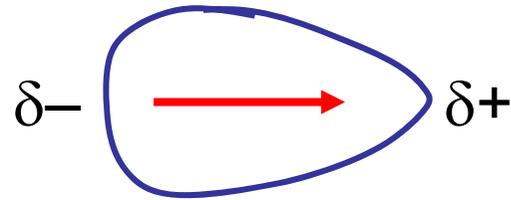
- ✓ $E > 0$
- ✓ interaction répulsive

Si q et q' sont de signe différent

- ✓ $E < 0$
- ✓ interaction attractive

I.1) interaction ion - dipôle

Une molécule polaire (qui possède un moment dipolaire) est un dipôle électrostatique.



Conséquences :

- ✓ Les ions ont beaucoup d'affinité avec l'eau, solvant polaire.
- ✓ Dans les molécules de taille importante, les zones chargées sont hydrophiles.

II. Interactions de Van der Waals

II.1) interaction dipôle-dipôle

II.2) interaction liée à la création d'un dipôle induit

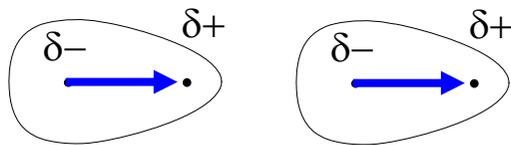
II.3) interaction dipôle instantané – dipôle instantané

II.4) Expression et comparaison des interactions de Van der Waals

II.5) exemples de conséquences de l'existence des interactions de Van der Waals

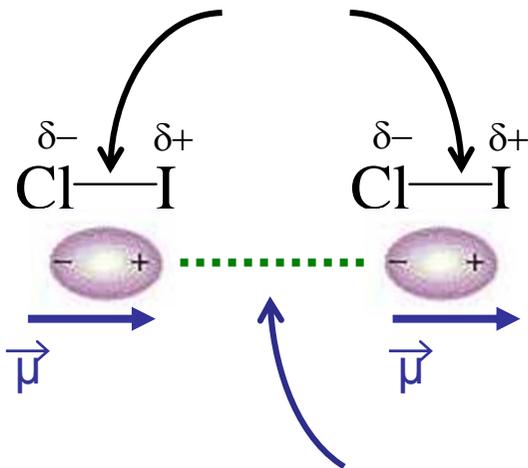
II.1) interaction dipôle-dipôle

Interactions entre deux dipôles permanents
i.e. entre deux molécules polaires



ou « forces d'orientation »
ou interaction de **Keesom**

Liaisons covalentes : fortes

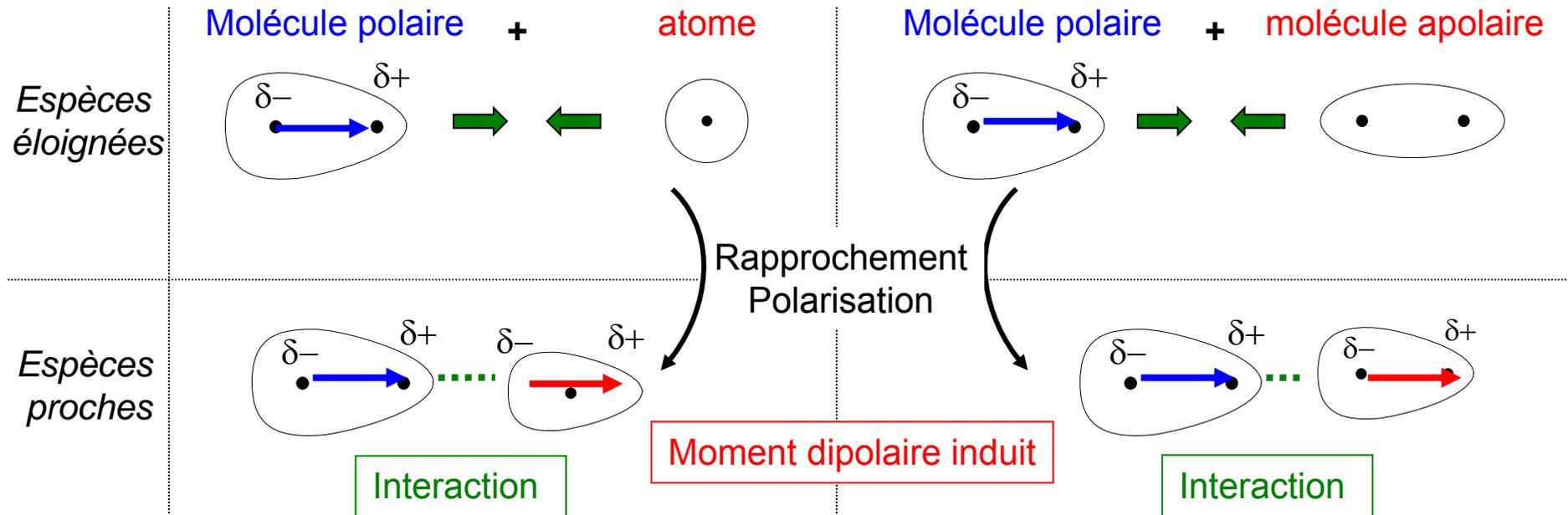


Interaction dipôle - dipôle : faible

Les interactions dipôle-dipôle sont d'autant plus fortes que les moments dipolaires sont élevés et que la température est basse.

II.2) Interaction liée à la création d'un dipôle induit

interaction entre une espèce polaire et une espèce apolaire



ou « forces d'induction »
ou interaction de **Debye**

II.2) interaction liée à la création d'un dipôle induit

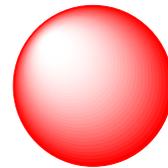
Les interactions entre une espèce polaire et une espèce apolaire sont d'autant plus fortes que :

le moment dipolaire de l'espèce polaire est grand
la polarisabilité de l'espèce apolaire est grande.

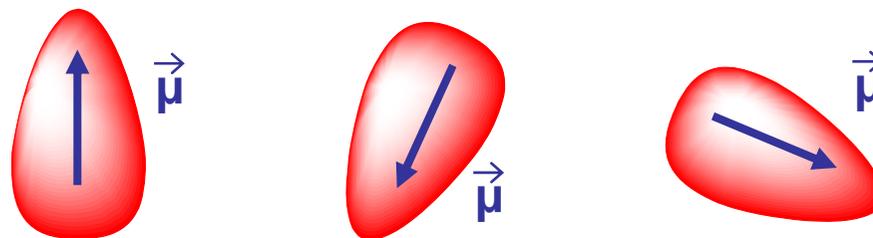
Rappel : la polarisabilité augmente avec la taille d'un atome.
En première approximation, la polarisabilité d'une molécule augmente avec sa taille.

II.3) Interaction dipôle instantané – dipôle instantané

interaction entre deux espèces apolaires

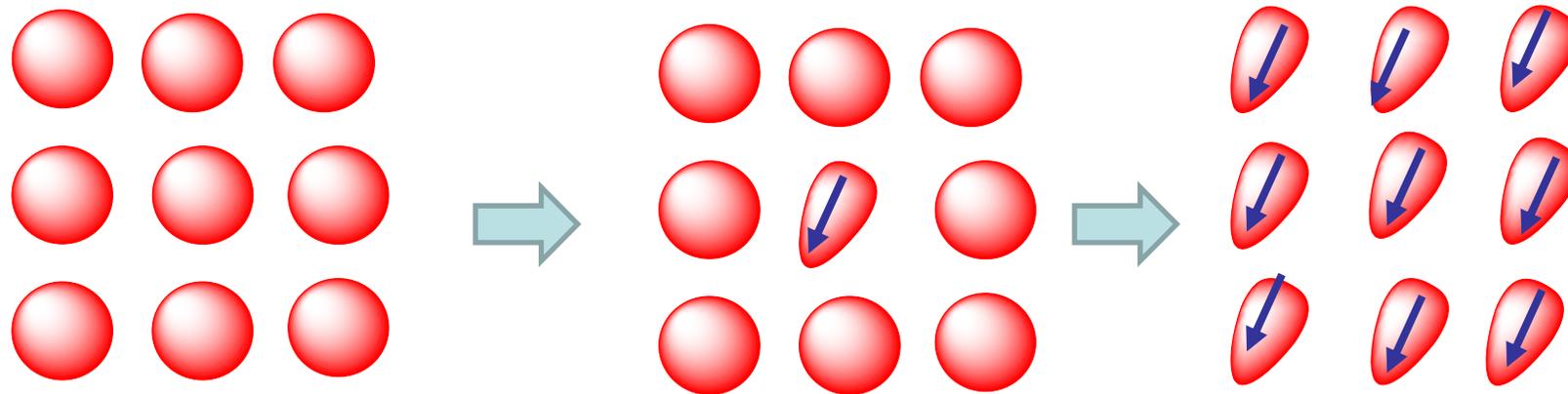


distribution moyenne



Moments dipolaires
instantanés

II.3) Interaction dipôle instantané – dipôle instantané



ou « forces de dispersion »
ou interaction de **London**

Les interactions entre deux espèces apolaires sont d'autant plus fortes que les espèces considérées sont polalisables.

II.4) expression et comparaison des interactions de Van der Waals

Interaction entre les deux mêmes espèces séparées d'une distance d .

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{K_K + K_D + K_L}{d^6}$$

Les interactions de London sont prépondérantes dans les espèces apolaires de tailles importantes; les interactions de Keesom sont prépondérantes dans les espèces polaires de petite taille.

La force d'attraction intramoléculaire qui dérive de ce potentiel d'interaction, appelée force de Van der Waals, varie en $1/d^7$. C'est donc une force de très courte portée.

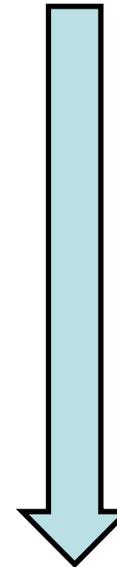
(exemple : si d est multipliée par 2, la force est divisée par 2^7 soit 128).

II.5) exemples de conséquences de l'existence des interactions de Van der Waals

i) Influence sur les températures de changement d'état.

Exemple 1. Implication sur les températures de changement d'état des gaz nobles

Gaz noble	T _{ébullition} (°C)	T _{fusion} (°C)
He	-269	-270
Ne	-246	-249
Ar	-186	-189
Kr	-153	-157
Xe	-108	-112



Le rayon des atomes donc la polarisabilité augmente

Effet des interactions de London uniquement

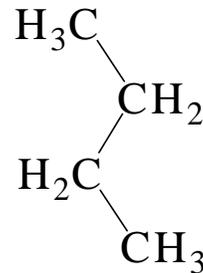
II.5) exemples de conséquences de l'existence des interactions de Van der Waals

i) Influence sur les températures de changement d'état.

Exemple 2: composés de volumes comparables

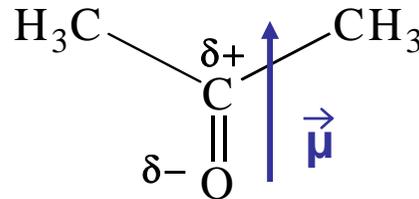
Butane et acétone, composés de masse molaire 58 g.mol⁻¹

butane
 $T_{\text{fusion}} = -138^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{ébullition}} = -0,5^{\circ}\text{C}$



Molécule apolaire
pas d'interaction de Keesom

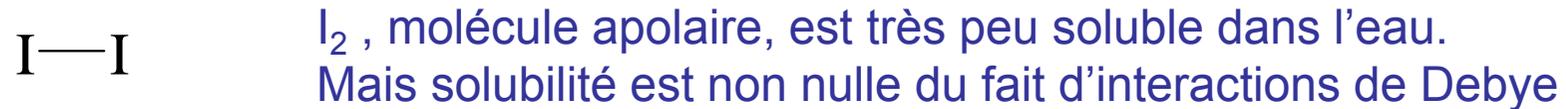
acétone
 $T_{\text{fusion}} = -95^{\circ}\text{C}$
 $T_{\text{ébullition}} = 56^{\circ}\text{C}$



Molécule polaire
interactions de Keesom

II.5) exemples de conséquences de l'existence des interactions de Van der Waals

ii) Influence sur la solubilité



Les gaz nobles sont très peu solubles dans l'eau. Toutefois leur solubilité dans l'eau augmente lorsque l'on descend dans la colonne (augmentation de la polarisabilité des gaz nobles donc des interactions de Debye).

III. Liaison hydrogène

III.1) définition

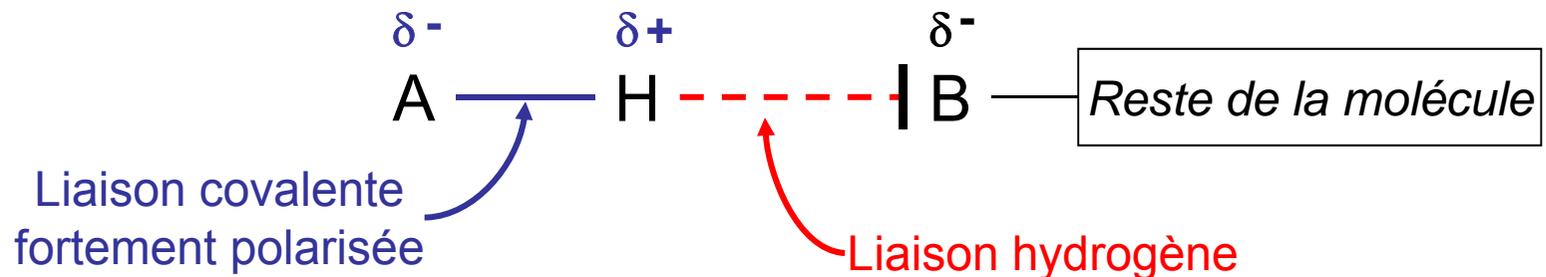
III.2) exemple de liaison hydrogène

III.3) exemples de conséquences de l'existence de liaisons hydrogène

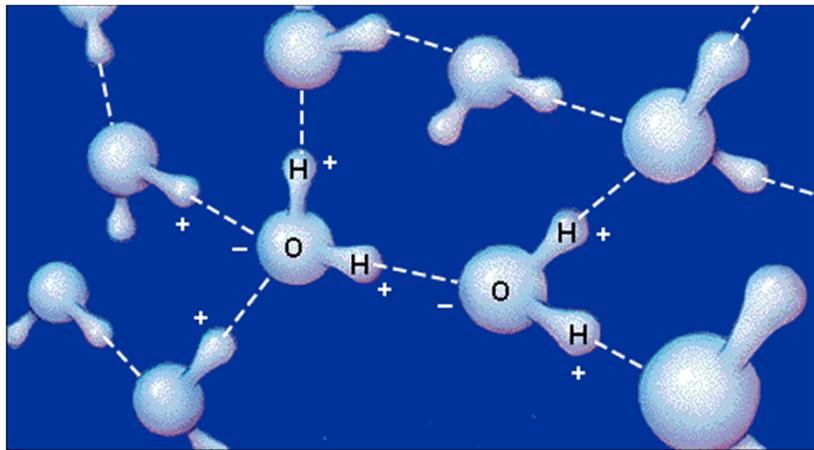
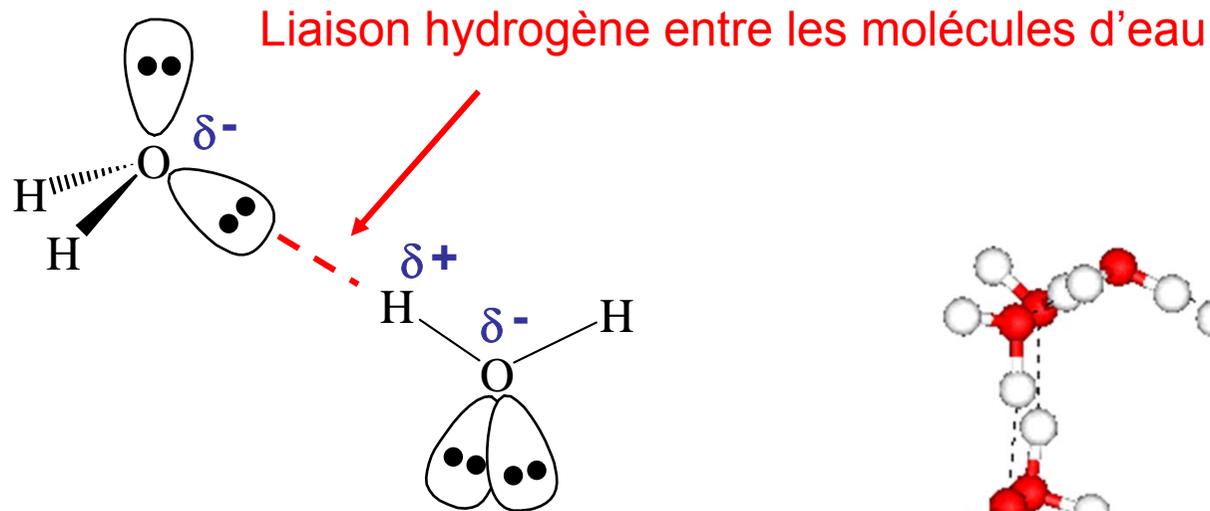
III.4) liaisons hydrogènes intramoléculaires

III.1) Définition

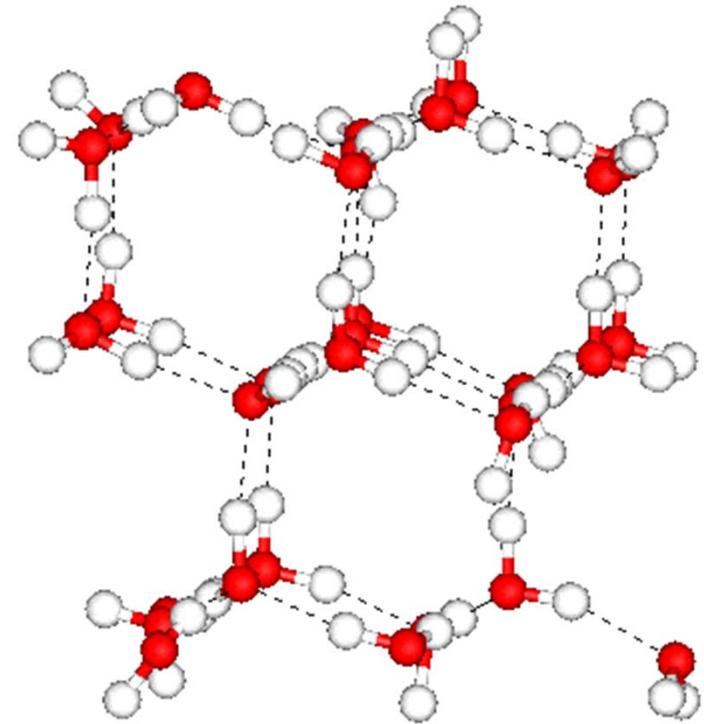
La « **liaison hydrogène** » résulte de l'interaction électrostatique entre :
un élément très électronégatif portant au moins un doublet non liant
et
un atome d'hydrogène lié à un élément très électronégatif



III.2) Exemple de liaison hydrogène



© 1997 Wadsworth Publishing Company/ITP



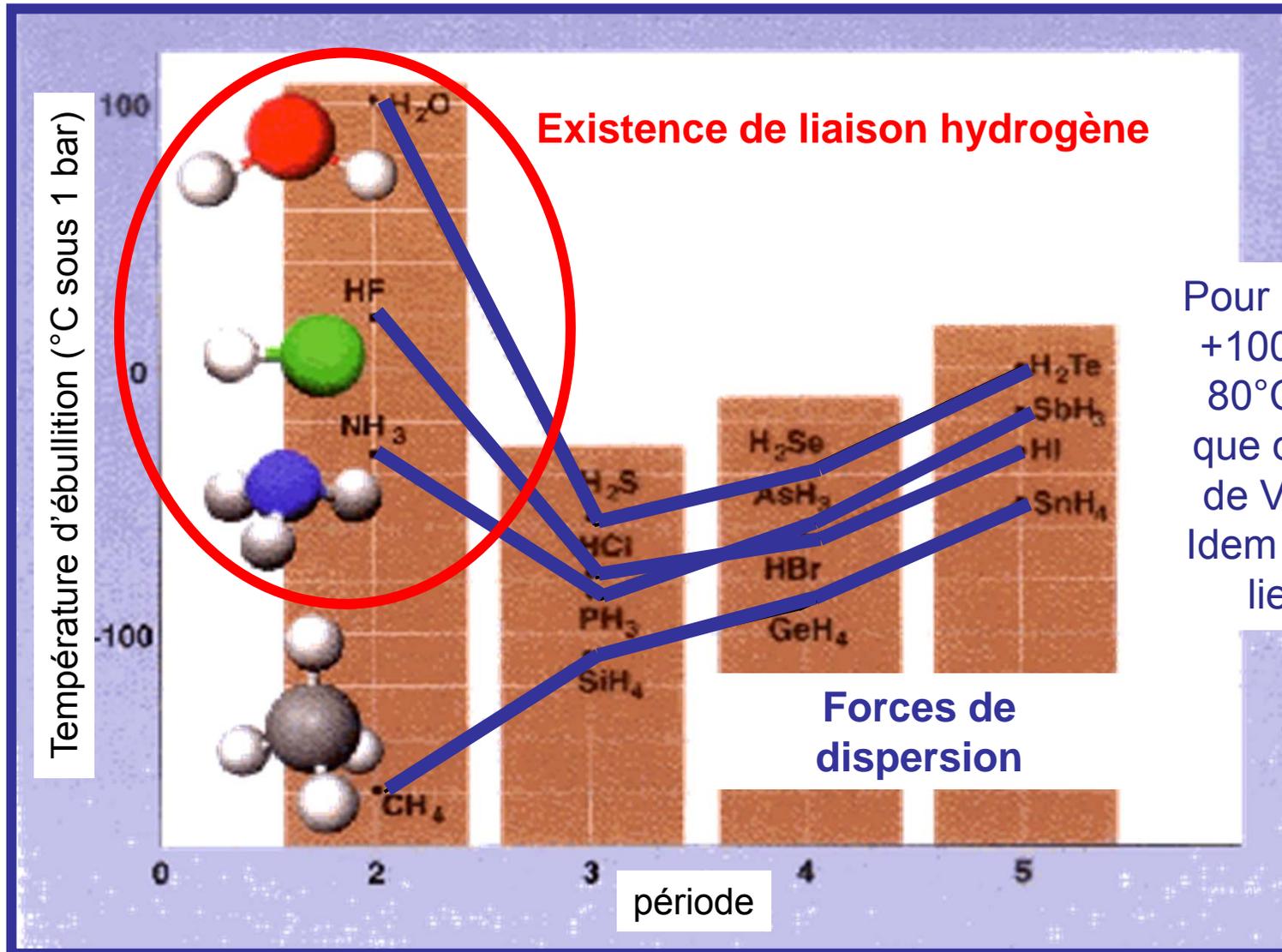
Cristal de glace

III.3) Exemples de conséquences de l'existence de liaisons hydrogène

Solubilité importante des composés comportant peu d'atomes pouvant former avec l'eau des liaisons hydrogènes (ammoniac NH_3 très soluble / PH_3 et CH_4 insolubles etc.)

*Reconnaissance des bases nucléiques
(Adénine-Thymine / Guanine-Cytosine)*

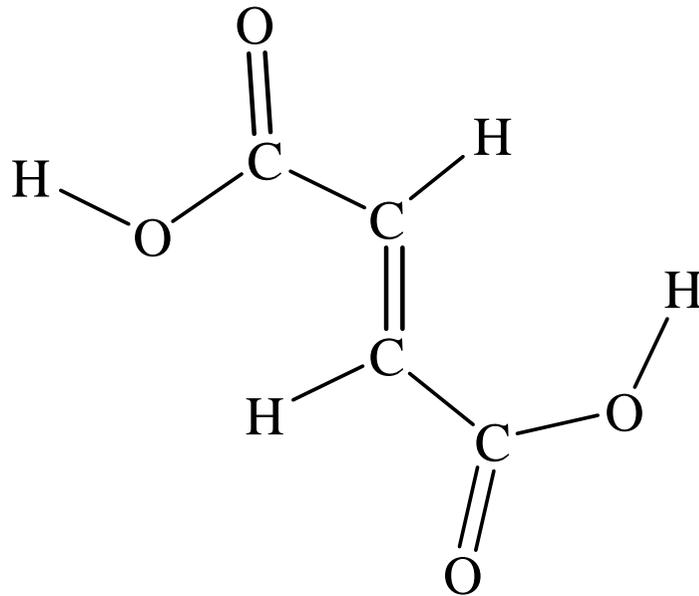
III.3) Exemples de conséquences de l'existence de liaisons hydrogène



Pour l'eau, $T_{\text{ébullition}} = +100^{\circ}\text{C}$ au lieu de -80°C (si il n'y avait que des interactions de Van der Waals).
Idem $T_{\text{fusion}} = 0^{\circ}\text{C}$ au lieu de -110°C

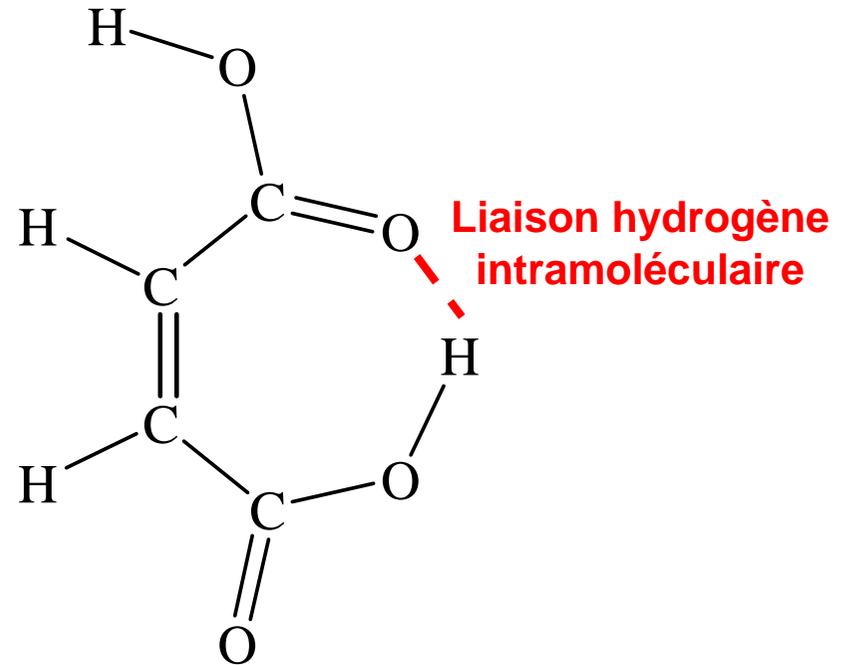
III.4) liaisons hydrogènes intramoléculaires

Acide fumarique
Acide *E*-butanedioïque



$T_{\text{fusion}} = 286\text{ °C}$

Acide maléique
Acide *Z*-butanedioïque



$T_{\text{fusion}} = 130\text{ °C}$

Moins d'interactions intermoléculaires possibles du fait de la liaison hydrogène intramoléculaire

IV) Hydrophilie / hydrophobicité

Solubilité des alcools dans l'eau.

Alcool	Formule semi-développée	Solubilité dans l'eau (g/L)
Méthanol	HO—CH ₃	Totale
Ethanol	HO—CH ₂ —CH ₃	Totale
Propan-1-ol	HO—(CH ₂) ₂ —CH ₃	Totale
Butan-1-ol	HO—(CH ₂) ₃ —CH ₃	80
Pentan-1-ol	HO—(CH ₂) ₄ —CH ₃	22
Hexan-1-ol	HO—(CH ₂) ₅ —CH ₃	7
Heptan-1-ol	HO—(CH ₂) ₆ —CH ₃	2
Alcools supérieurs		insolubles

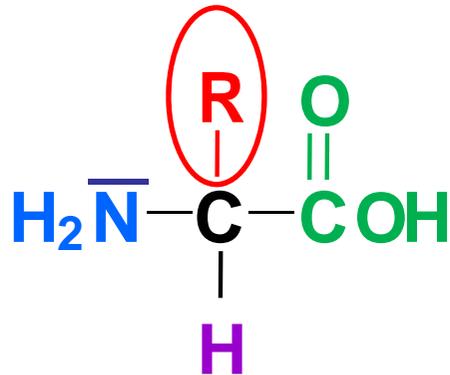
Prépondérance de l'effet des liaisons hydrogènes

Prépondérance de l'augmentation de la chaîne carbonée, qui minimise les liaisons hydrogènes : effet hydrophobe.

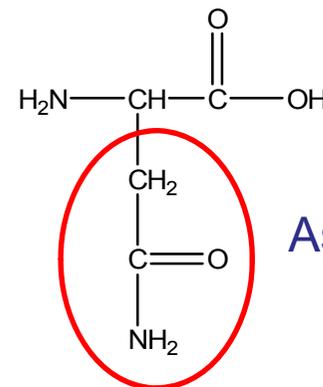
IV) Hydrophilie / hydrophobicité

Pour des molécules comportant beaucoup d'atomes, il y a co-existence de parties hydrophiles (zone(s) chargée(s), zone(s) polaire(s) de la molécule, hydrogène(s) lié(s) à des atomes de fluor, d'oxygène, d'azote) et les parties hydrophobes (zone apolaires).

Exemples des α -aminos acides

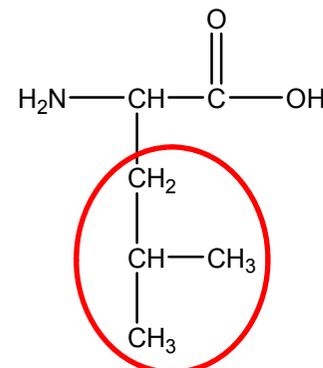


Tous les acides aminés sont solubles dans l'eau, mais plus ou moins selon si la chaîne latérale R est chargée ou non, polaire ou apolaire.



Asparagine

Un des AA les plus solubles dans l'eau



Leucine

Un des AA les moins solubles dans l'eau

CQFR

Connaître les 3 types d'interactions de Van der Waals

Connaître la liaison hydrogène

- ✓ Savoir discuter sur des différences de températures de changement d'état entre différents composés
- ✓ Savoir discuter de la solubilité plus ou moins importante d'un composé dans l'eau.

Exercices

Question 1. Le dioxyde de soufre SO_2 a des températures de changement d'état beaucoup plus importantes que le dioxyde de carbone CO_2 , pourtant de taille comparable. De plus, SO_2 est 10 fois plus soluble que CO_2 dans l'eau. Quelle est l'origine de ces différences?

Question 2. Dans la colonne des halogènes, à température ambiante, F_2 et Cl_2 sont gazeux, Br_2 est liquide et I_2 solide. Que peut-on invoquer pour expliquer ces différences?

Question 3. Parmi les couples de molécules (A, B) suivants, quels sont ceux qui présentent des interactions de type liaison hydrogène entre la molécule A et la molécule B : $(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O})$ $(\text{NH}_3, \text{CH}_4)$ (NH_3, HF) $(\text{NH}_3, \text{CF}_4)$

Exercices

Question 4. On s'intéresse aux hydrures XH_2 des éléments X de la colonne 16 (oxygène ${}_8O$, soufre ${}_{16}S$, sélénium ${}_{34}Se$, tellure ${}_{52}Te$). Sous pression atmosphérique, la température d'ébullition est de $+100^\circ C$ pour H_2O , $-60^\circ C$ pour H_2S , $-41^\circ C$ pour H_2Se et $-2^\circ C$ pour H_2Te . On précise les électronégativités des éléments $H(\sim 2)$, $O(\sim 3,5)$, $S(\sim 2,5)$, $Se(\sim 2)$ et $Te(\sim 2)$. Parmi les propositions suivantes, indiquer celle(s) qui est (sont) juste(s) :

A- L'évolution normale des températures d'ébullition lorsque l'on passe de H_2S à H_2Se puis à H_2Te s'explique par l'augmentation de la polarisabilité de ces molécules lorsque l'on passe de H_2S à H_2Se puis à H_2Te .

B- L'évolution normale des températures d'ébullition lorsque l'on passe de H_2S à H_2Se puis à H_2Te s'explique par l'augmentation de la taille de ces molécules lorsque l'on passe de H_2S à H_2Se puis à H_2Te .

C- L'évolution normale des températures d'ébullition lorsque l'on passe de H_2S à H_2Se puis à H_2Te s'explique par l'augmentation des moments dipolaires de ces molécules lorsque l'on passe de H_2S à H_2Se puis à H_2Te .

D- La valeur anormalement élevée de la température d'ébullition de H_2O n'a pas encore été à ce jour expliquée.

Exercices

Question 1. SO_2 est polaire, CO_2 est apolaire. C'est l'origine des différences observées. Des interactions dipôles-dipôles (soit entre plusieurs molécules de SO_2 , soit entre des molécules de SO_2 et d'eau, polaire) expliquent les propriétés de SO_2 .

Question 2. D'après les états physiques :

$$T_{\text{ambiante}} < T_{\text{fusion}} (\text{I}_2)$$

$$T_{\text{fusion}} (\text{Br}_2) < T_{\text{ambiante}} < T_{\text{ébullition}} (\text{Br}_2)$$

$$T_{\text{ébullition}} (\text{Cl}_2) < T_{\text{ambiante}} \text{ et } T_{\text{ébullition}} (\text{F}_2) < T_{\text{ambiante}}$$

F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2 sont des molécules apolaires. Mais (cf. évolution des rayons atomiques dans la classification périodique) : $\rho(\text{F}) < \rho(\text{Cl}) < \rho(\text{Br}) < \rho(\text{I})$

donc $\text{taille}(\text{F}_2) < \text{taille}(\text{Cl}_2) < \text{taille}(\text{Br}_2) < \text{taille}(\text{I}_2)$,

donc polarisabilité de $\text{I}_2 > \text{celle de Br}_2 > \text{celle de Cl}_2 > \text{celle de F}_2$,

donc les forces intermoléculaires (de type dipôle instantané – dipôle instantané) sont plus fortes dans I_2 que dans Br_2 , plus fortes dans Br_2 que dans Cl_2 , et plus fortes dans Cl_2 que dans F_2 .

On peut en conclure que les températures de changement d'état (fusion et ébullition) sont plus élevées pour I_2 , puis Br_2 , puis Cl_2 et enfin F_2 , ce qui est en accord avec les états physiques.

Exercices

Question 3. (NH_3 , H_2O), (NH_3 , HF) et (NH_3 , CF_4)

Question 4. A et B

✓les hydrures XH_2 considérés sont de type AX_2E_2 (géométries coudées). Les valeurs d'électronégativité permettent de conclure que H_2O est polaire, H_2S légèrement polaire, H_2Se et H_2Te apolaires. Les interactions dipôle-dipôle sont en contradiction avec l'évolution donnée et ne sont donc pas les interactions prépondérantes ici.

✓d'après l'évolution des rayons atomiques, on peut classer les différents hydrures par ordre de taille (et donc par ordre de polarisabilité):

taille (H_2O) < taille (H_2S) < taille (H_2Se) < taille (H_2Te).

Les interactions dipôle instantané-dipôle instantané expliquent l'évolution observée pour H_2Te , H_2Se et H_2S (on retrouve les explications données diapositive 21).

✓ce sont les liaisons hydrogènes qui expliquent la valeur anormalement élevée de la température d'ébullition de H_2O .

Mentions légales

L'ensemble de cette œuvre relève des législations française et internationale sur le droit d'auteur et la propriété intellectuelle, littéraire et artistique ou toute autre loi applicable.

Tous les droits de reproduction, adaptation, transformation, transcription ou traduction de tout ou partie sont réservés pour les textes ainsi que pour l'ensemble des documents iconographiques, photographiques, vidéos et sonores.

Cette œuvre est interdite à la vente ou à la location. Sa diffusion, duplication, mise à disposition du public (sous quelque forme ou support que ce soit), mise en réseau, partielles ou totales, sont strictement réservées à l'université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1 et ses affiliés.

L'utilisation de ce document est strictement réservée à l'usage privé des étudiants inscrits à l'Université Joseph Fourier (UJF) Grenoble 1, et non destinée à une utilisation collective, gratuite ou payante.