

Structure et organisation de la matière condensée

LIAISONS INTERMOLECULAIRES

« No theory ever solves all the puzzles with which it is confronted at a given time ; nor are the solutions already achieved often perfect »

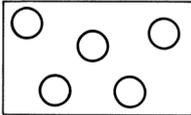
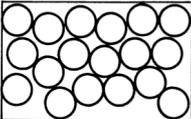
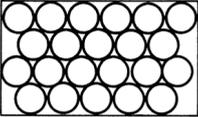
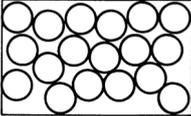
Thomas Kuhn (1922-1996)

I - CONSTITUTION de la MATIÈRE (rappel)

1. PARTICULES DE BASE CONSTITUANT LA MATIERE

Les atomes = (noyau (proton + neutron) + électron), les molécules (assemblage d'atomes) et les ions (atomes chargés par gain ou perte d'électrons).

2. ETATS PHYSIQUES DE LA MATIERE

ÉTAT	Représentation schématique	Structure	Distance moyenne entre les particules
GAZ		<p>totalment désordonnée</p> <p>Ce désordre est entretenu par le mouvement incessant des particules et les chocs se produisant entre elles.</p>	très grande (état dispersé)
LIQUIDE		<p>désordonnée</p> <p>Les particules peuvent glisser les unes sur les autres.</p>	petite (état condensé)
SOLIDE	<p>Solide CRISTALLIN</p> 	<p>ordonnée</p> <p>(disposition régulière des particules)</p> <p>Les particules occupent des positions moyennes fixes les unes par rapport aux autres.</p>	petite (état condensé)
	<p>Solide AMORPHE</p> 	<p>désordonnée</p> <p>(comparable à celle d'un liquide)</p> <p>Les particules occupent des positions moyennes fixes les unes par rapport aux autres.</p>	

II - LIQUIDES ET SOLIDES MOLECULAIRES

1. LIAISONS COVALENTES, LIAISONS PRIMAIRES

Ce sont des liaisons **entre atomes d'une même molécule** ; elles résultent de la mise en commun d'électrons célibataires pour former des doublets d'électrons appelés **doublets de liaison**.

Les liaisons covalentes sont des liaisons **dirigées** et **fortes**.

2. LIAISONS INTERMOLECULAIRES, LIAISONS SECONDAIRES

Ce sont des liaisons **entre molécules différentes**.

Les forces de liaison intermoléculaires sont des **forces d'attraction** entre les molécules. Ces forces, d'origine **électrostatique**, sont **responsables de la cohésion** des liquides et des solides **moléculaires**.

Les liaisons intermoléculaires sont beaucoup plus faibles que les liaisons covalentes. Elles sont appelées **interactions faibles** ou **liaisons secondaires**.

On peut distinguer 2 catégories de liaisons intermoléculaires :

→ Les liaisons de **Van Der Waals** qui sont très faibles.

→ La **liaison hydrogène** qui est plus intense que les interactions de Van Der Waals.

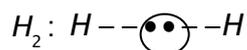
Le tableau ci-dessous résume les différents types d'interactions intermoléculaires qui nous allons discuter par la suite.

Liaisons intermoléculaires : liaisons secondaires (énergie de liaison)
Liaison de Van Der Waals
Interaction entre molécules polaires – dipôles permanents (5–25 kJ.mol ⁻¹)
Interaction entre molécule polaire et molécule non polaire – dipôles induits (2–10 kJ.mol ⁻¹)
Interaction entre molécules non polaires – dipôles instantanés , (interaction de London) (0,05–40 kJ.mol ⁻¹)
Liaison hydrogène (10–40 kJ.mol ⁻¹)

3. LIAISON DE VAN DER WAALS

3.1. Notions de molécule POLAIRE, de molécule NON POLAIRE

a) Exemple de molécule NON POLAIRE



Pour la molécule de dihydrogène, le doublet de liaison est également partagé entre les deux atomes identiques : il se trouve, en moyenne, à **égale distance** des 2 noyaux.

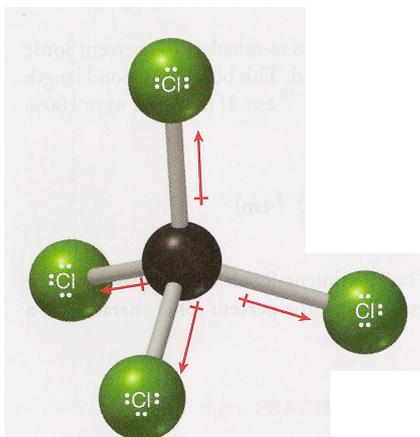
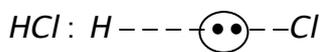


FIGURE 1.47

A ball-and-stick model of carbon tetrachloride. The individual dipole moments cancel to give a zero net dipole moment.

Le barycentre des charges positives de la molécule et celui des charges négatives se superposent. C'est aussi le cas de la molécule de tétrachlorométhane qui est une molécule non polaire.

b) Exemple de molécules POLAIRE



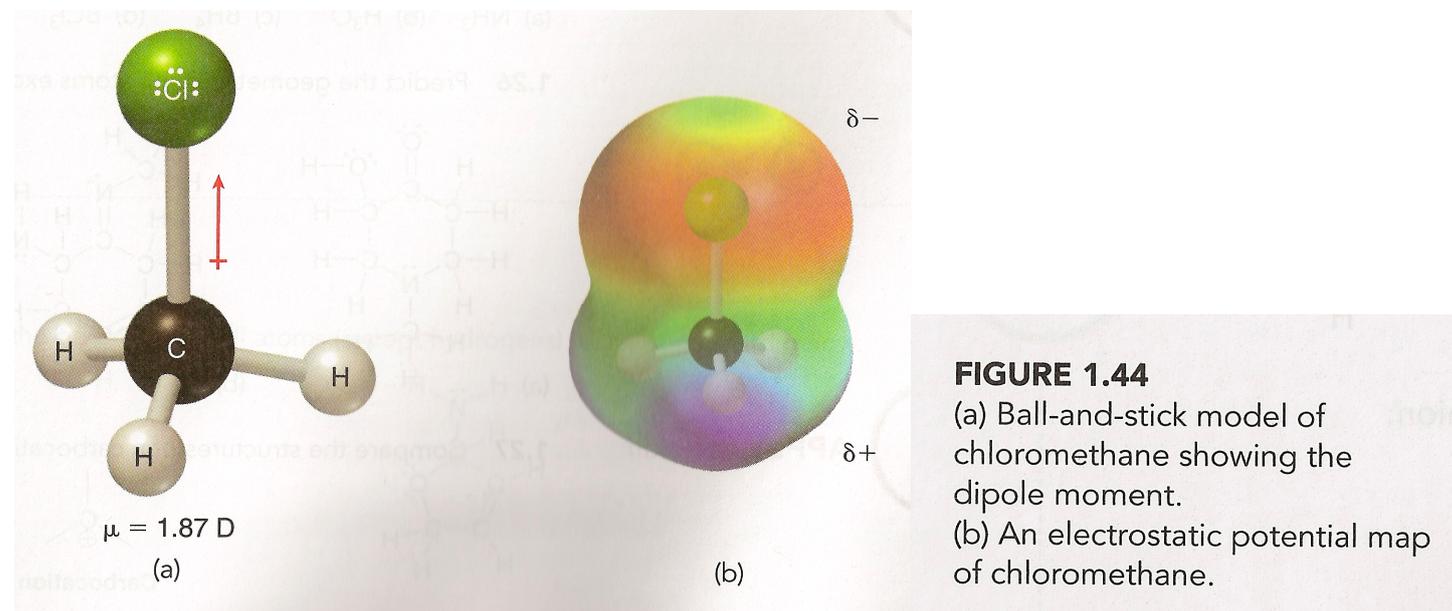
Pour la molécule de dichlore, le doublet de liaison est, en moyenne, **déplacé** vers l'atome de chlore : l'atome de chlore est dit **plus électronégatif** que l'atome d'hydrogène. On a déjà vu le concept d'électronégativité. L'électronégativité est l'aptitude d'un atome à attirer vers lui les électrons qui le lient par covalence à un autre atome. Ici l'atome de chlore est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène.

Il y a un **excès de charge négative** (noté $-\delta$) sur l'atome de chlore et un **déficit** (noté $+\delta$) sur l'atome d'hydrogène : la **liaison covalente $H-Cl$ est polarisée**.

$ \begin{array}{c} +\delta \quad -\delta \\ H-Cl \\ \text{molécule POLAIRE} \end{array} $	$+\delta$ et $-\delta$ sont des charges partielles ($\delta < e$ avec $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C). La molécule HCl est dite polaire , c'est un dipôle électrostatique .
$ \begin{array}{c} H-H \\ \text{molécule NON POLAIRE} \end{array} $	La molécule H_2 est non polaire (ou apolaire).

Dans l'exemple précédent, l'atome de **chlore** est **plus électronégatif** que l'atome d'**hydrogène**.

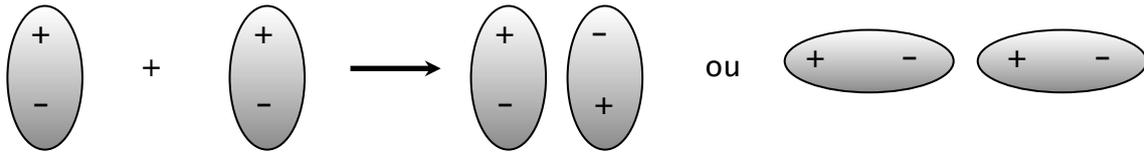
La figure ci-dessous correspond à la molécule de chlorométhane qui est polaire.



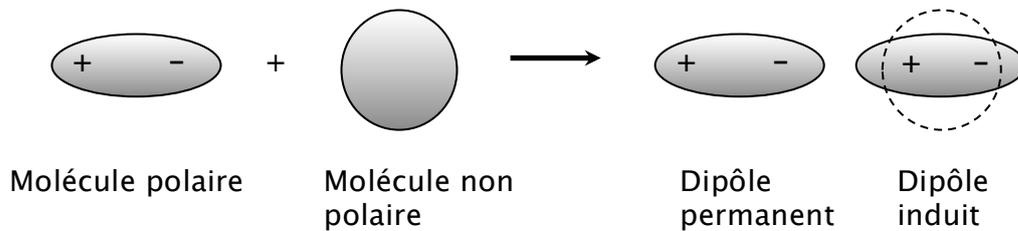
3.2. Les 3 formes d'interactions de Van der Waals

a) Attractions entre molécules polaires - **Dipôles permanents**

Schématisation :



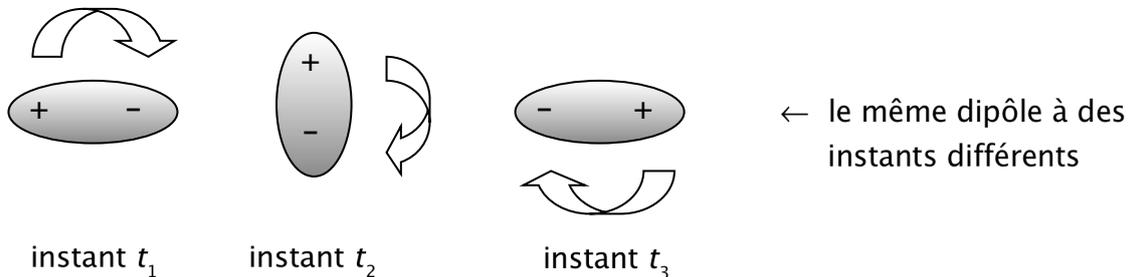
b) Attraction entre molécule POLAIRE et molécule NON POLAIRE - **Dipôles induits**



c) Attractions entre molécules NON POLAIRES - **Dipôles instantanés (interaction de dispersion de London)**

Comment expliquer l'existence de cristaux de diiode I_2 ? (la molécule $I-I$ est **apolaire**)

En fait, une telle molécule n'est apolaire « qu'en moyenne » : par suite des mouvements électroniques, la molécule peut former un **dipôle variant rapidement** (mais nul en moyenne) :



Ce dipôle peut polariser une molécule voisine \Rightarrow **attraction** entre **dipôles instantanés**.

Les **interactions de Van Der Waals diminuent très rapidement** lorsque la distance entre les molécules augmente. Quand la distance entre deux molécules est **multipliée par 2**, la force d'attraction est divisée par $2^7 = 128$!

4. LA LIAISON HYDROGENE

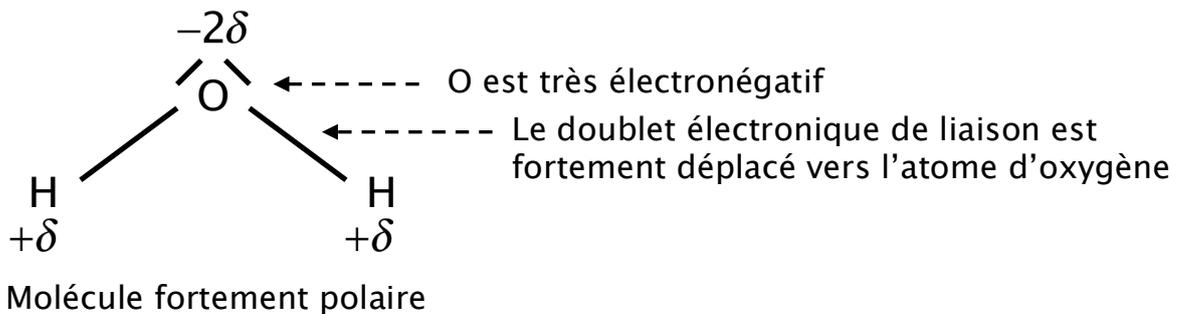
4.1. Mise en évidence

Anomalies constatées avec les températures de changement d'état physique de l'eau

Température de changement d'état (sous la pression de 1,013 bar)	Prévue, s'il n'existait que des liaisons de VAN DER WAALS entre les molécules H_2O	Réelle
Ébullition de l'eau liquide	- 80 °C	+ 100 °C !
Fusion de la glace	- 95 °C	0 °C !

Cette anomalie s'explique par l'intervention, dans le cas de l'eau, d'un **phénomène supplémentaire** : L'existence, entre les molécules d'eau, de **liaisons intermoléculaires beaucoup plus fortes** que les seules liaisons de VAN DER WAALS : les **LIAISONS HYDROGENE**.

4.2. Etude de la molécule d'eau

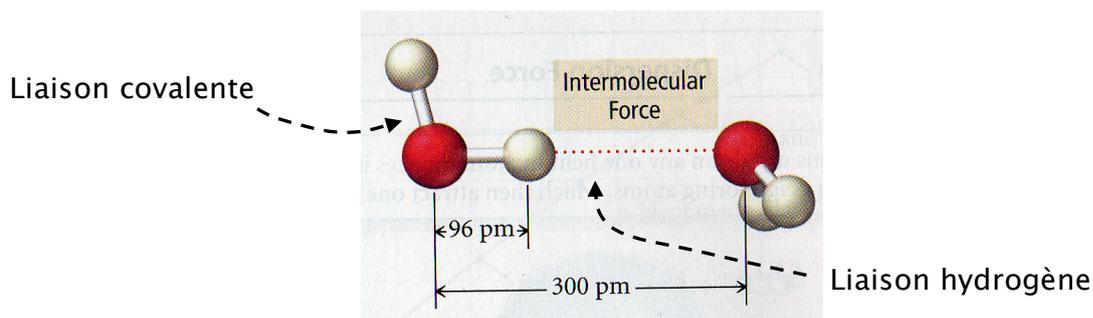


L'atome H (presque un proton H^+) peut s'approcher de l'atome O d'une molécule voisine et exercer une forte attraction sur un doublet non liant de cet atome.

Contrairement aux attractions de type Van der Waals, qui s'exercent dans toutes les directions de l'espace, une **LIAISON HYDROGENE** s'établit dans une direction privilégiée entre un atome H et un atome O d'une molécule voisine : c'est une liaison **DIRIGÉE**.

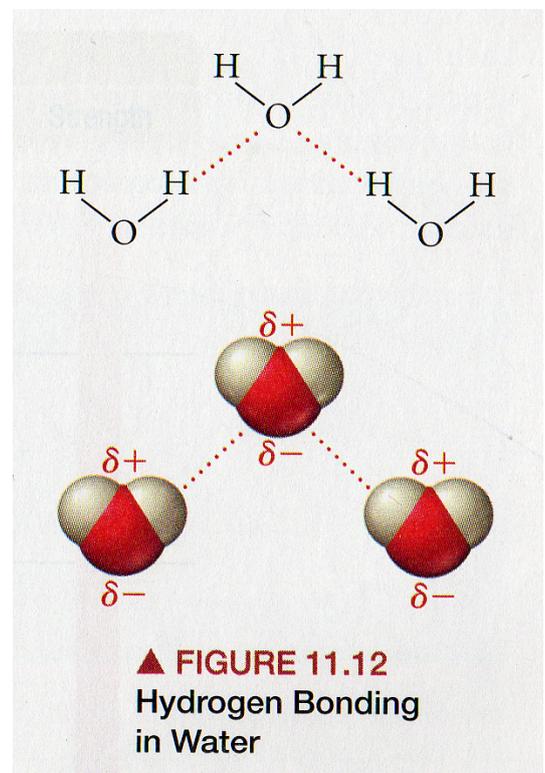
4.3. Modélisation d'une liaison hydrogène

La liaison hydrogène $H \cdots O$ est à peu près **deux fois plus longue** que la liaison covalente $H-O$ et environ **20 fois plus faible**.



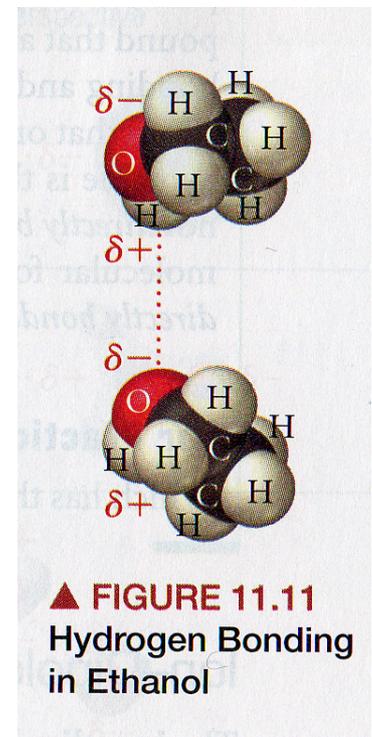
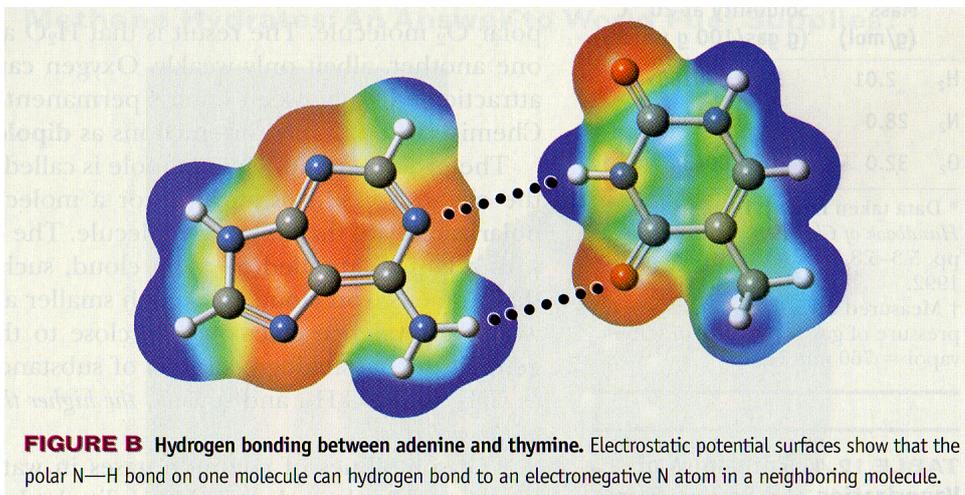
Dans l'eau à l'état **condensé** (solide ou liquide), ce type d'interaction provoque des **associations particulièrement fortes** de molécules.

Ces associations ont toujours lieu par l'intermédiaire d'un atome d'**hydrogène**. Ceci justifie le nom de liaison "**par pont hydrogène**" ou simplement "**liaison hydrogène**" donné à ce type d'interaction



4.4. Cas général

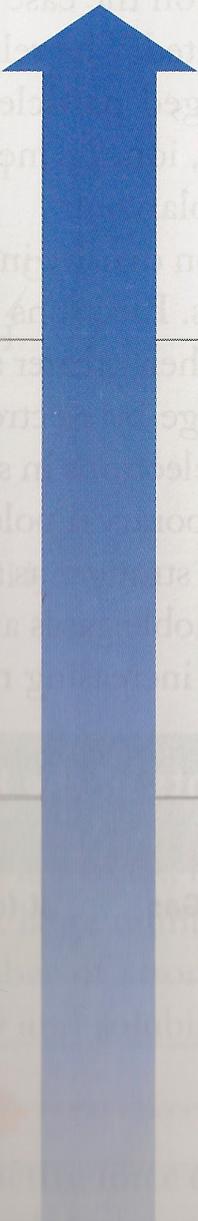
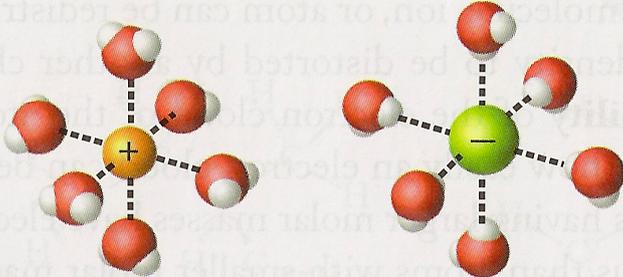
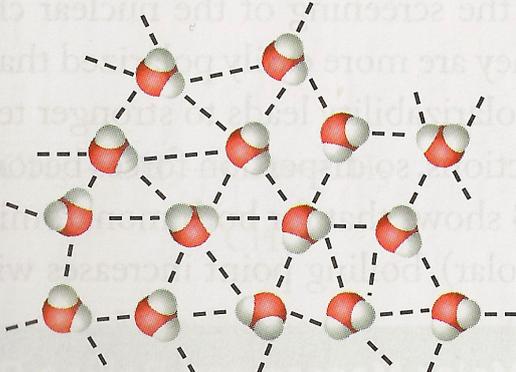
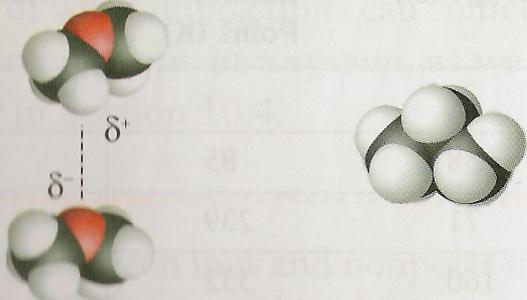
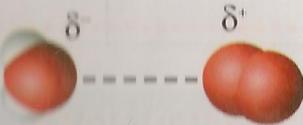
Une **liaison hydrogène** est formée par un atome d'**hydrogène** placé entre deux atomes **A** et **B** très **électronégatifs** $A-H \cdots B$. Les atomes **A** et **B** impliqués sont principalement : atomes de fluor **F**, d'oxygène **O**, d'azote **N**.



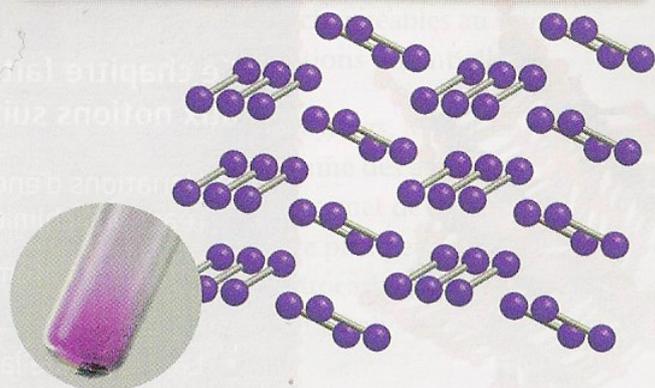
La liaison hydrogène est ainsi **beaucoup plus faible** qu'une liaison covalente, mais elle est **forte** devant les autres liaisons intermoléculaires.

III - BILAN ET PERSPECTIVE POUR LA SUITE

TABLE 10.2 Relative Strengths of Intermolecular Forces and Some Phenomena They Explain

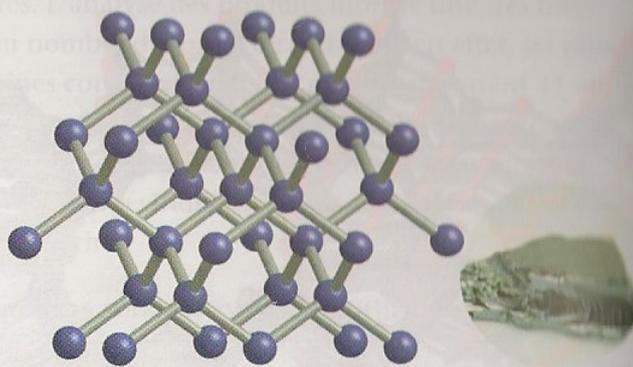
TYPE DE FORCE	Relative Strength	Phenomenon
ION-DIPOLE		<p>NaCl dissolves in water</p> 
LIAISON HYDROGENE		<p>Water expands when it freezes</p> 
DIPOLE-DIPOLE		<p>The boiling point of dimethyl ether ($\mu = 1.30$ D, on the left) is 19°C higher than that of non-polar propane</p> 
DIPOLE-DIPOLE INDUIT		<p>O_2 dissolves in water</p> 
DIPOLE INDUIT-DIPOLE INDUIT (DISPERSION DE LONDON)		<p>At 298 K: Cl_2 is a gas Br_2 is a liquid I_2 is a solid</p> 

L'iode est un solide moléculaire. Au sein de chaque molécule, les atomes sont liés par des liaisons covalentes, fortes, tandis que les molécules sont liées par des interactions intermoléculaires, plus faibles



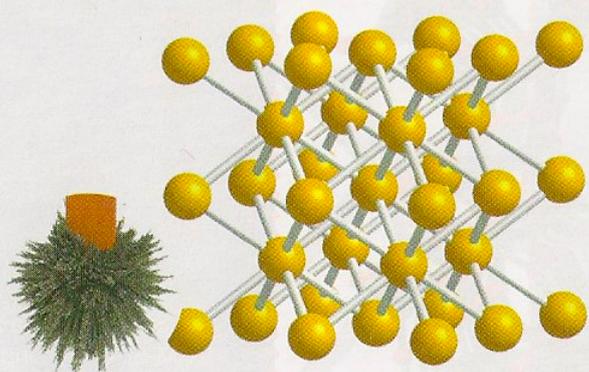
Iode, I_2

Le silicium est un solide covalent ; chaque atome Si établit des liaisons covalentes avec 4 autres atomes Si



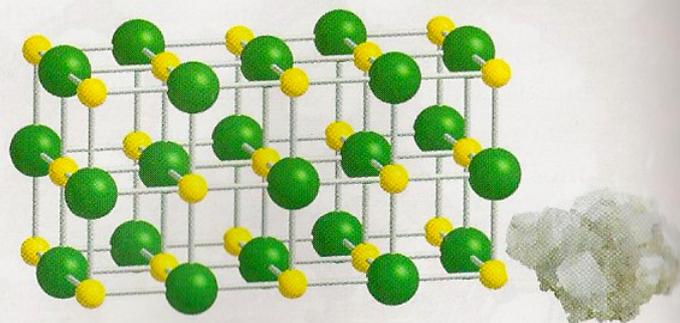
Silicium, Si

Le fer est un métal. La cohésion entre les cations métalliques est assurée par les électrons délocalisés. Sur la figure, les lignes relient les plus proches voisins entre eux mais ne représentent en aucun cas des liaisons covalentes



Fer, Fe

Le chlorure de sodium est un solide ionique. La cohésion du réseau ionique est assurée par des interactions électrostatiques. Sur la figure, les lignes relient les plus proches voisins entre eux mais ne représentent en aucun cas des liaisons covalentes



Chlorure de sodium, NaCl

Figure 5.1 Structures de quelques solides : l'iode, le silicium, le fer et le chlorure de sodium.

Tableau 5.1 Propriétés de composés caractérisés par des liaisons différentes

	Exemples	Conductivité électrique	T_f et T_{éb}	Propriétés physiques	Solubilité
Cristaux moléculaires	Iode, I ₂ Eau, H ₂ O Dioxyde de carbone, CO ₂	Isolants	Faibles	Gaz, liquides ou solides. Dans le cas d'un solide, mou et souvent fragile	Certains composés se dissolvent dans l'eau. De nombreux composés se dissolvent dans des solvants organiques
Cristaux covalents	Carbone C (diamant et graphite) Silice SiO ₂ Nitrure de bore BN	Généralement isolants	Très élevées	Solides durs et fragiles	Généralement insolubles dans l'eau et les composés organiques
Métaux	Fer Fe Cuivre Cu Or Au	Bons conducteurs à l'état solide ou liquide	Généralement élevées	Solides durs mais malléables et ductiles	Insolubles dans l'eau (sauf si une réaction se produit) et dans les solvants organiques
Composés ioniques	Chlorure de sodium NaCl Oxyde de magnésium MgO Fluorure de calcium (ou fluorure) CaF ₂	Conducteurs à l'état fondu ou en solution aqueuse	Élevée	Solides durs et fragiles	Certains composés se dissolvent dans l'eau mais sont insolubles dans les solvants organiques