

Structure et organisation de la matière condensée

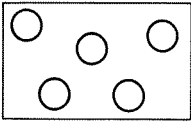
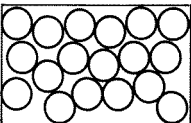
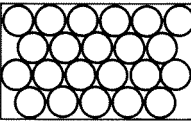
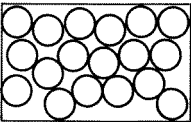
LIAISONS INTERMOLECULAIRES

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

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 sont plus fortes que les interactions de Van Der Waals.

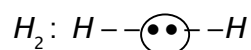
Le tableau ci-dessous résume les différents types d'interactions intermoléculaires qui nous allons discuter par la suite.

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

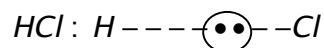
3.1. Notions de molécule POLAIRE, de molécule NON POLAIRE

a) Exemple d'une molécule diatomique symétrique



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

b) Exemple d'une molécule diatomique non symétrique



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**.

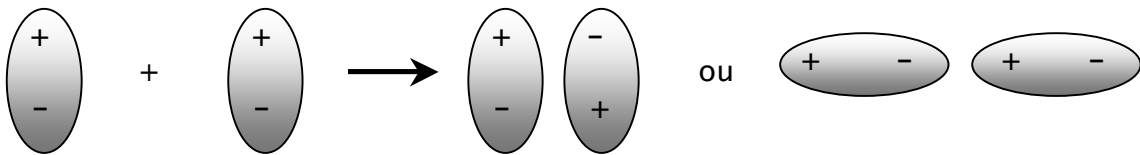
$+ \delta \quad - \delta$ $H - Cl$ molécule POLAIRE	$+ \delta$ et $- \delta$ sont des charges partielles ($\delta < e$ avec $e = 1,6 \times 10^{-19}$ C). La molécule HCl est dite polaire , c'est un dipôle électrostatique .
$H - H$ molécule NON POLAIRE	La molécule H_2 est non polaire (ou apolaire).

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

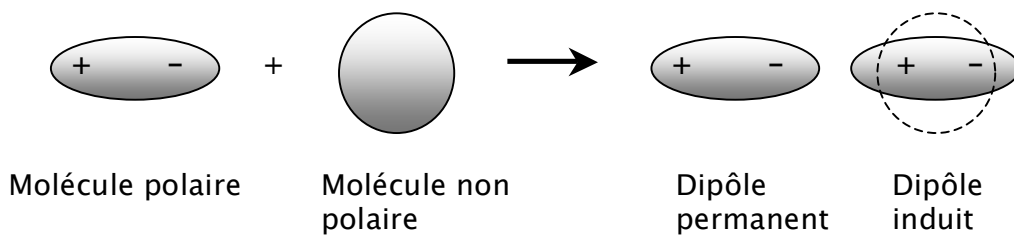
3.2. Les 3 formes d'interactions de Van der Waals

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

Schématisation :



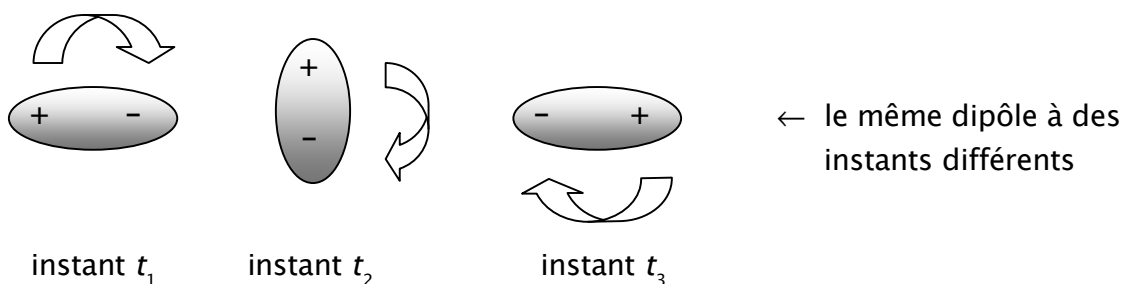
b) Attraction entre molécule POLAIRE et molécule NON POLAIRE - **Dipôles induits**



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

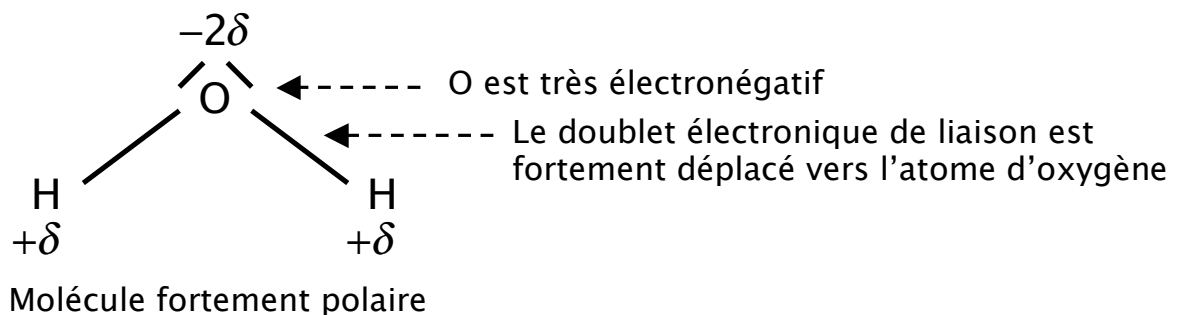
4.1. Mise en évidence

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

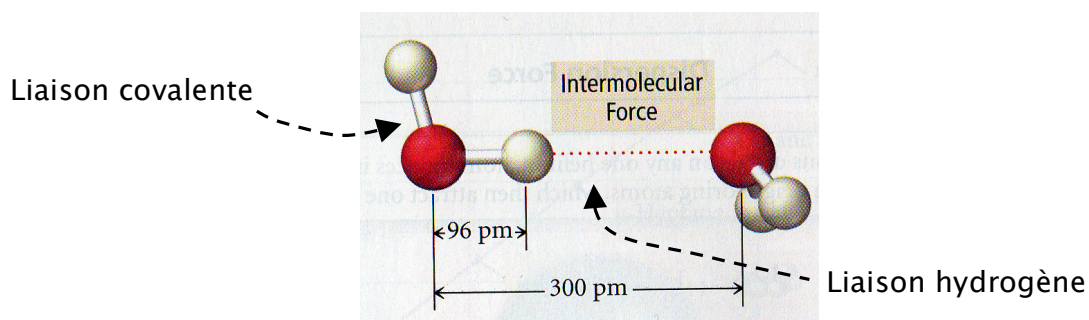


L'atome H (presque un proton H^+) peut s'approcher de l'atome O d'une molécule voisine et exercer une forte attraction sur un doublet non liant de cet atome.

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**.

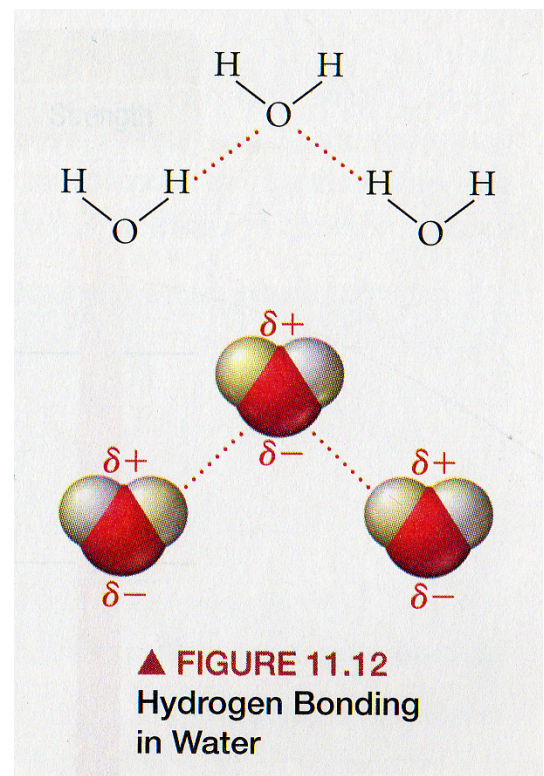
4.3. Modélisation d'une liaison hydrogène

La liaison hydrogène $H \overset{\delta+}{\text{---}} \overset{2\delta-}{O}$ est à peu près **deux fois plus longue** que la liaison covalente $H-O$ et environ **20 fois plus faible**.



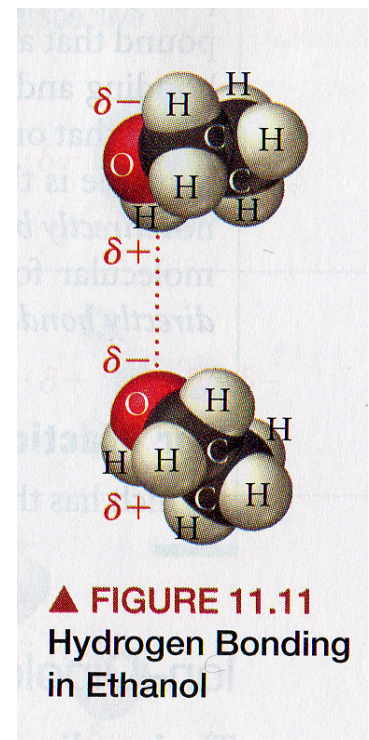
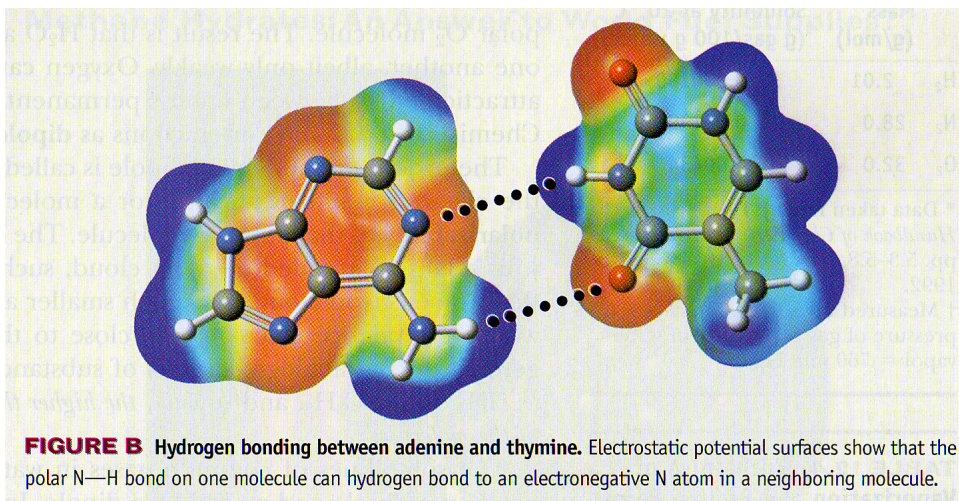
Dans l'eau à l'état **condensé** (solide ou liquide), ce type d'interaction provoque des **associations particulièrement fortes** de molécules.

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.