

*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**

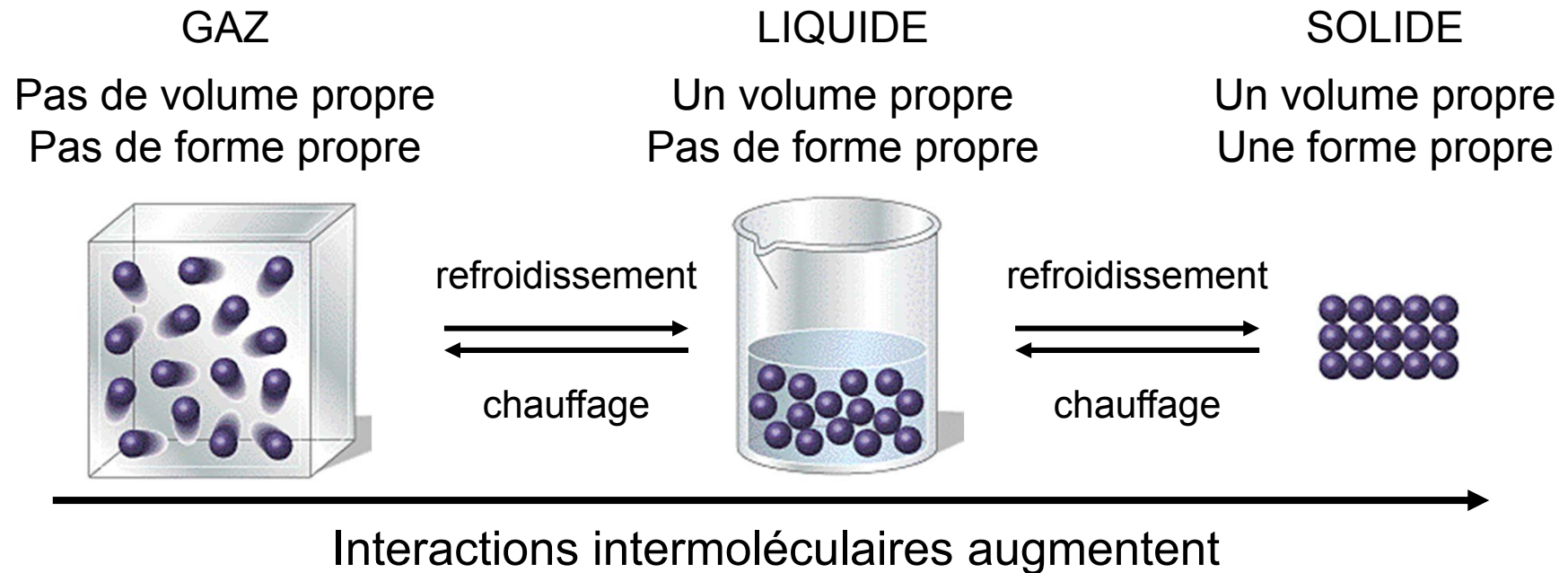
**II. Interactions de Van der Waals**

**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

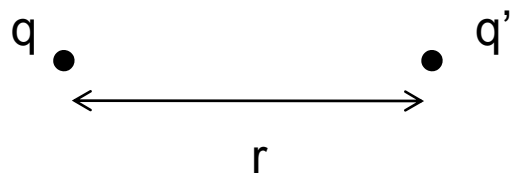
Plus les molécules d'un soluté (composé à dissoudre) forment d'interactions intermoléculaires avec celles d'un solvant, plus ce soluté est soluble dans le solvant considéré.

# 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

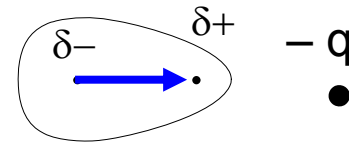
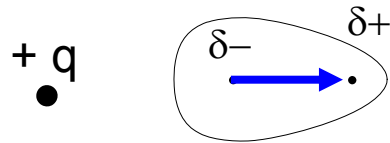
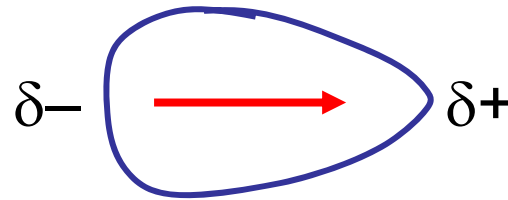
- ✓  $E > 0$
- ✓ interaction répulsive

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**

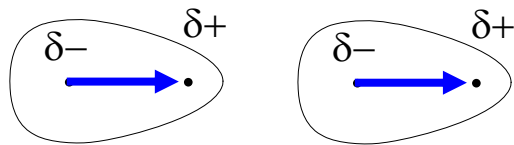
**II.3) interaction dipôle instantané – dipôle instantané**

**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**

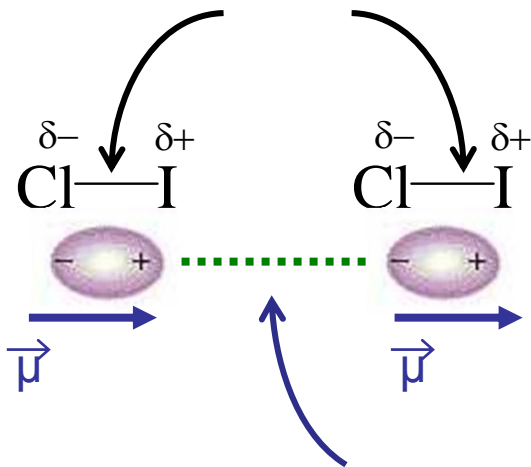
# II.1) interaction dipôle-dipôle

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



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

Liaisons covalentes : fortes



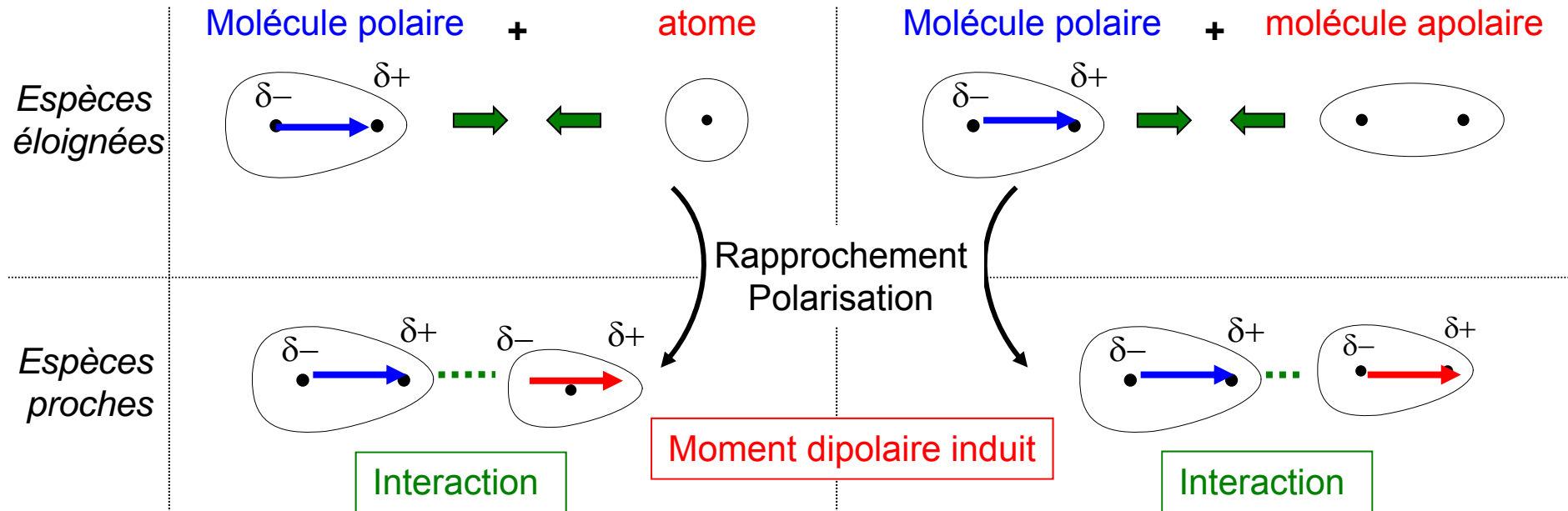
Interaction dipôle - dipôle : faible

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

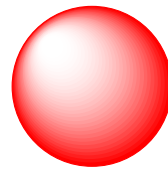
Les interactions entre une espèce polaire et une espèce apolaire sont d'autant plus fortes que :

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

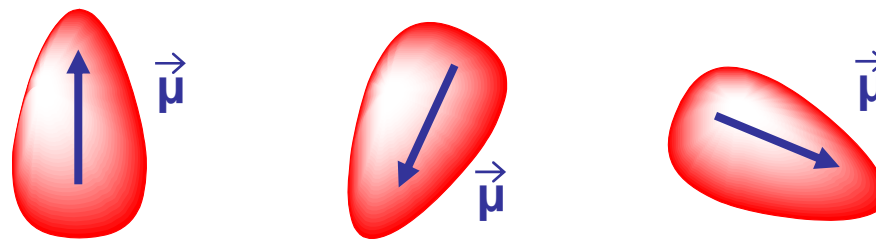
Rappel : la polarisabilité augmente avec la taille d'un atome.  
En première approximation, la polarisabilité d'une molécule augmente avec sa taille.

## II.3) Interaction dipôle instantané – dipôle instantané

interaction entre deux espèces apolaires

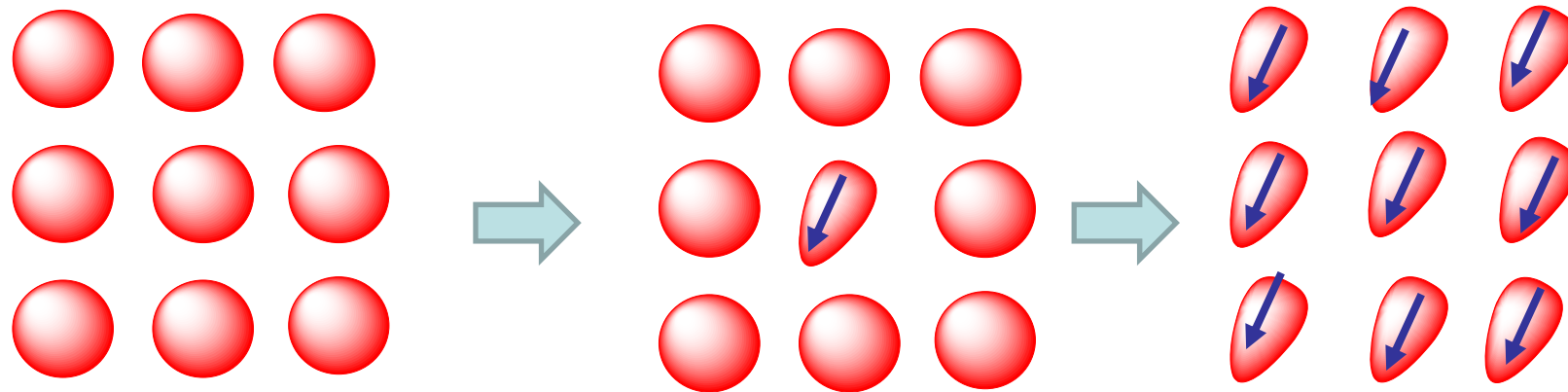


distribution moyenne



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.

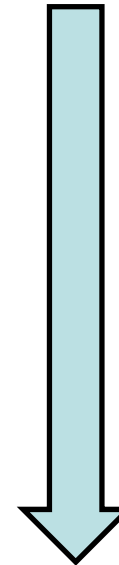
(exemple : si  $d$  est multipliée par 2, la force est divisée par  $2^7$  soit 128).

## 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 <sub>ébullition</sub> (°C)	T <sub>fusion</sub> (°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

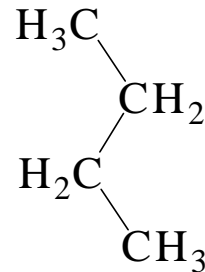
## II.5) exemples de conséquences de l'existence des interactions de Van der Waals

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

#### Exemple 2: composés de volumes comparables

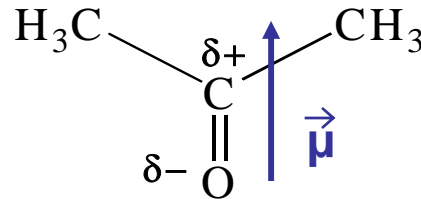
Butane et acétone, composés de masse molaire 58 g.mol<sup>-1</sup>

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



Molécule apolaire  
pas d'interaction de Keesom

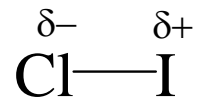
acétone  
 $T_{\text{fusion}} = -95^{\circ}\text{C}$   
 $T_{\text{ébullition}} = 56^{\circ}\text{C}$



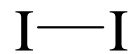
Molécule polaire  
interactions de Keesom

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

### ii) Influence sur la solubilité



ICI , molécule polaire, soluble dans l'eau (interactions de Keesom)



I<sub>2</sub> , molécule apolaire, est très peu soluble dans l'eau.  
Mais solubilité est non nulle du fait d'interactions de Debye

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

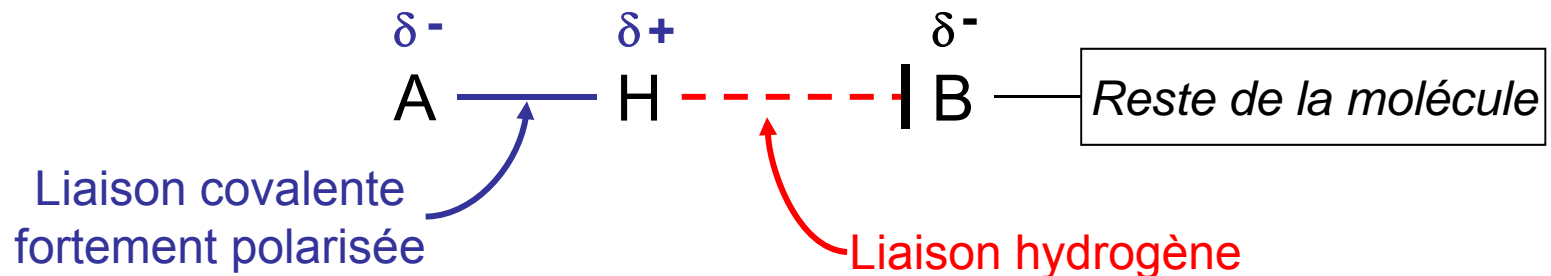
## III.2) exemple de liaison hydrogène

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

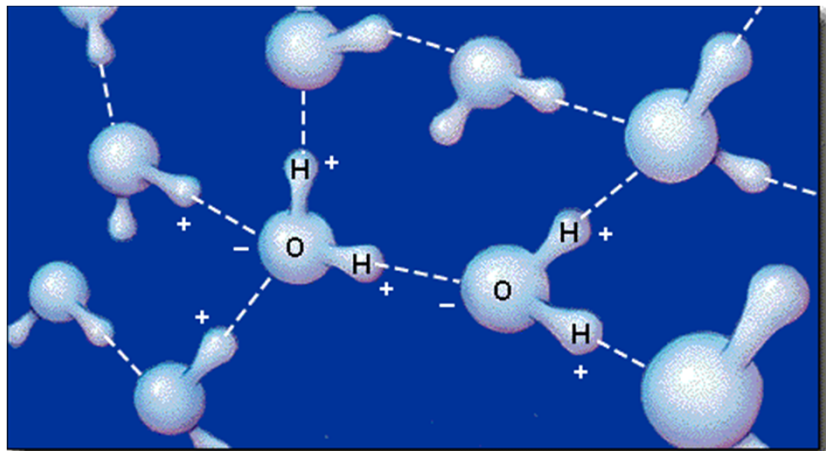
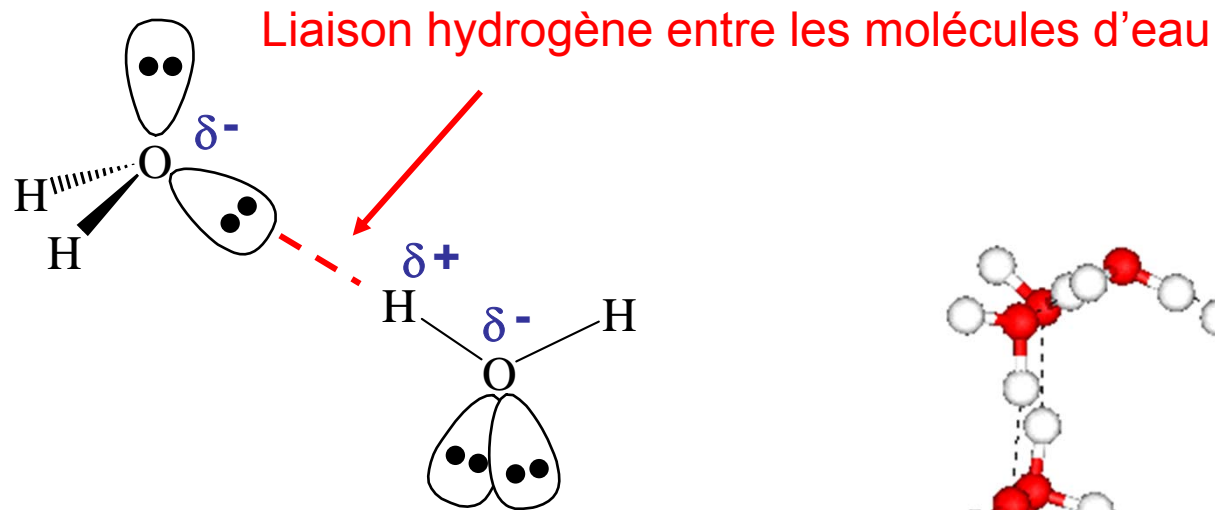
## III.4) liaisons hydrogènes intramoléculaires

# III.1) Définition

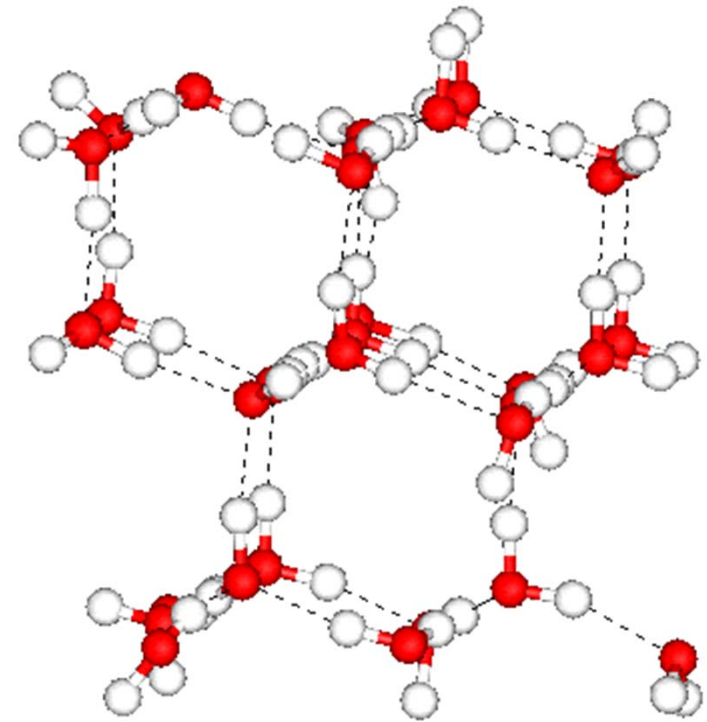
La « **liaison hydrogène** » résulte de l'interaction électrostatique entre :  
**un élément très électronégatif portant au moins un doublet non liant**  
**et**  
**un atome d'hydrogène lié à un élément très électronégatif**



## III.2) Exemple de liaison hydrogène



© 1997 Wadsworth Publishing Company/ITP



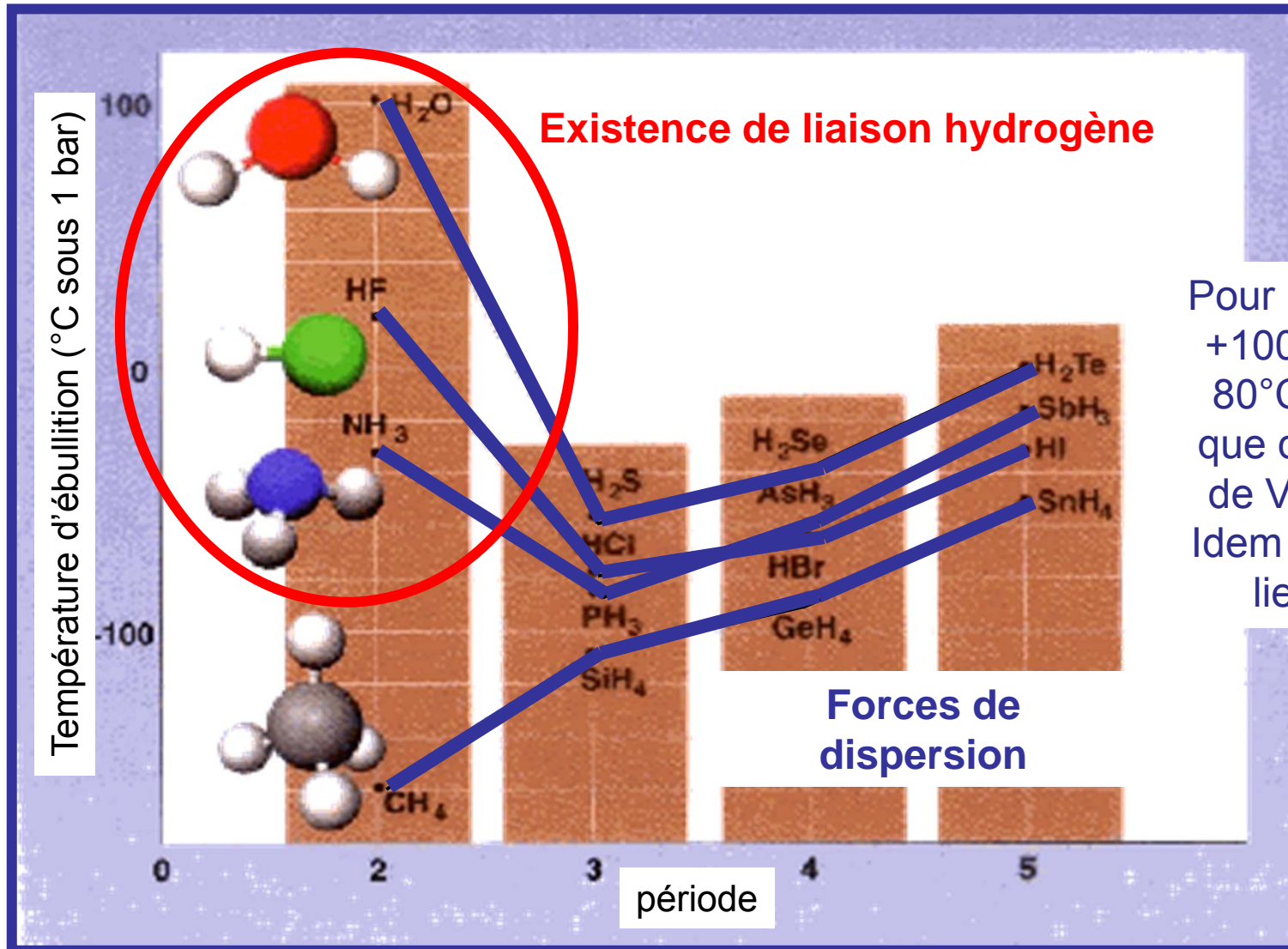
*Cristal de glace*

## 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  $\text{NH}_3$  très soluble /  $\text{PH}_3$  et  $\text{CH}_4$  insolubles etc.)*

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

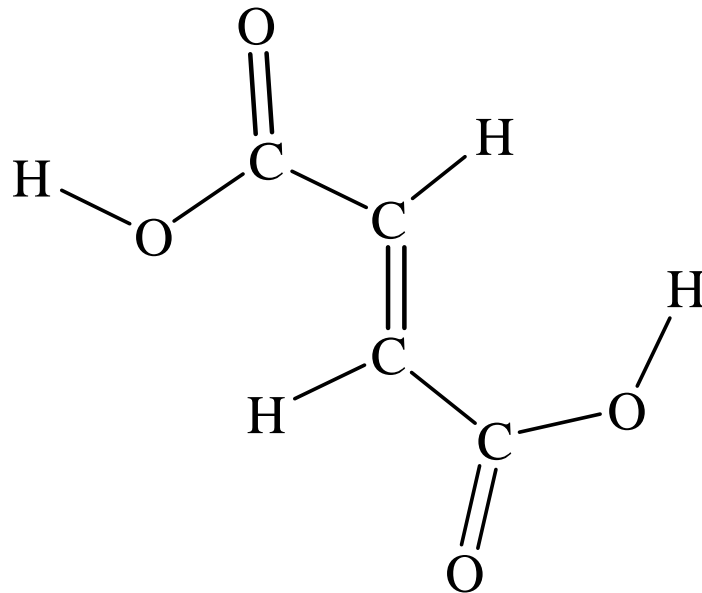
### III.3) Exemples de conséquences de l'existence de liaisons hydrogène



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

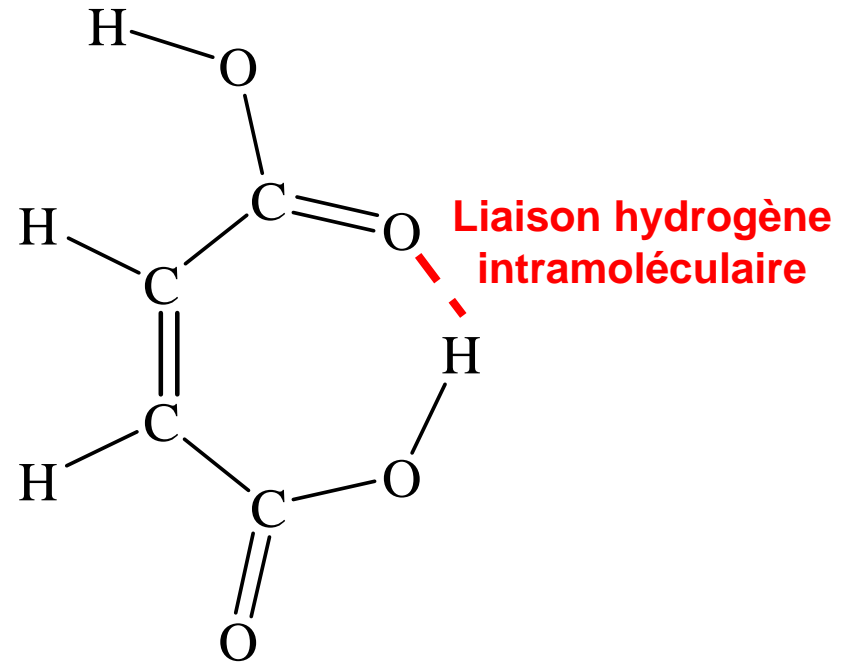
## III.4) liaisons hydrogènes intramoléculaires

**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 <sub>3</sub>	Totale
Ethanol	HO—CH <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	Totale
Propan-1-ol	HO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> —CH <sub>3</sub>	Totale
Butan-1-ol	HO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> —CH <sub>3</sub>	80
Pentan-1-ol	HO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —CH <sub>3</sub>	22
Hexan-1-ol	HO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> —CH <sub>3</sub>	7
Heptan-1-ol	HO—(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> —CH <sub>3</sub>	2
Alcools supérieurs		insolubles

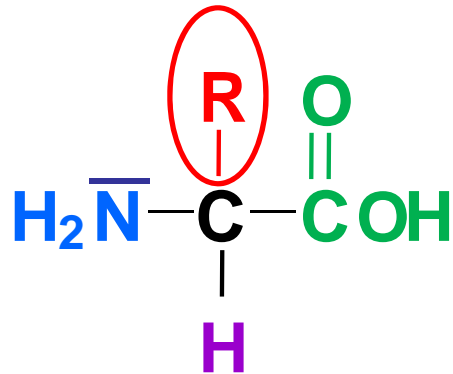
Prépondérance de l'effet des liaisons hydrogènes

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

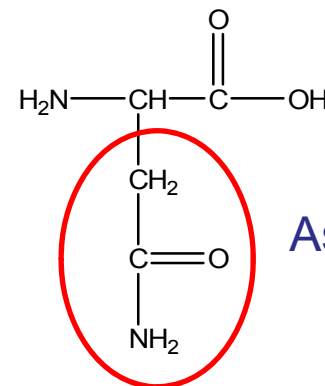
## IV) Hydrophilie / hydrophobicité

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 $\alpha$ -aminos acides

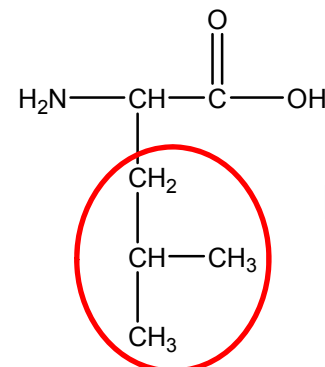


Tous les acides aminés sont solubles dans l'eau, mais plus ou moins selon si la chaîne latérale R est chargée ou non, polaire ou apolaire.



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  $\text{SO}_2$  a des températures de changement d'état beaucoup plus importantes que le dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ , pourtant de taille comparable. De plus,  $\text{SO}_2$  est 10 fois plus soluble que  $\text{CO}_2$  dans l'eau. Quelle est l'origine de ces différences?

**Question 2.** Dans la colonne des halogènes, à température ambiante,  $\text{F}_2$  et  $\text{Cl}_2$  sont gazeux,  $\text{Br}_2$  est liquide et  $\text{I}_2$  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 :  $(\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O})$      $(\text{NH}_3, \text{CH}_4)$      $(\text{NH}_3, \text{HF})$      $(\text{NH}_3, \text{CF}_4)$

# 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.**  $\text{SO}_2$  est polaire,  $\text{CO}_2$  est apolaire. C'est l'origine des différences observées. Des interactions dipôles-dipôles (soit entre plusieurs molécules de  $\text{SO}_2$ , soit entre des molécules de  $\text{SO}_2$  et d'eau, polaire) expliquent les propriétés de  $\text{SO}_2$ .

**Question 2.** D'après les états physiques :

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

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

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

$\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  et  $\text{I}_2$  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  $\text{I}_2$  que dans  $\text{Br}_2$ , plus fortes dans  $\text{Br}_2$  que dans  $\text{Cl}_2$ , et plus fortes dans  $\text{Cl}_2$  que dans  $\text{F}_2$ .

On peut en conclure que les températures de changement d'état (fusion et ébullition) sont plus élevées pour  $\text{I}_2$ , puis  $\text{Br}_2$ , puis  $\text{Cl}_2$  et enfin  $\text{F}_2$ , ce qui est en accord avec les états physiques.

# Exercices

**Question 3.** ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HF}$ ) et ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{CF}_4$ )

**Question 4.** A et B

✓les hydrures  $\text{XH}_2$  considérés sont de type  $\text{AX}_2\text{E}_2$  (géométries coudées). Les valeurs d'électronégativité permettent de conclure que  $\text{H}_2\text{O}$  est polaire,  $\text{H}_2\text{S}$  légèrement polaire,  $\text{H}_2\text{Se}$  et  $\text{H}_2\text{Te}$  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 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) < taille ( $\text{H}_2\text{S}$ ) < taille ( $\text{H}_2\text{Se}$ ) < taille ( $\text{H}_2\text{Te}$ ).

Les interactions dipôle instantané-dipôle instantané expliquent l'évolution observée pour  $\text{H}_2\text{Te}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$  et  $\text{H}_2\text{S}$  (on retrouve les explications données diapositive 21).

✓ce sont les liaisons hydrogènes qui expliquent la valeur anormalement élevée de la température d'ébullition de  $\text{H}_2\text{O}$ .

# 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.