

# Chapitre STR 02

## Interactions intermoléculaires

### Sommaire

---

#### **I. Interactions entre entités**

- I.1. Polarité et polarisabilité
- I.2. Interactions de Van der Waals
- I.3. Liaison hydrogène

#### **II. Changements d'état**

- II.1. États condensés de la matière
- II.2. Interprétation de la température
- II.3. Températures de changements d'états de corps purs

#### **III. Solubilité et miscibilité**

- III.1. Mélange de deux entités
- III.2. Propriétés des solvants
- III.3. Coefficient de partage et techniques expérimentales

#### **IV. Systèmes dispersés**

- IV.1. Entités amphiphiles
  - IV.2. Association d'entités amphiphiles
  - IV.3. Propriétés macroscopiques
-

Objectif du chapitre : A partir de la structure des entités chimiques, prévoir les propriétés physico-chimiques (changements d'états, mélange) des espèces chimiques.

## I. Interactions entre entités

### I.1. Polarité et polarisabilité

Rappel : Il s'établit entre deux particules de charges  $q_+$  et  $q_-$  dans le vide une interaction dite coulombienne d'énergie  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_+q_-}{r}$ , en notant  $r$  la distance entre particules ( $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ m}^{-3}\text{kg}^{-1}\text{s}^4\text{A}^2$ ).

Pour étudier l'interaction entre deux molécules, comportant chacune un grand nombre de particules chargées (protons, électrons), il est illusoire d'établir le bilan des interactions une à une, d'autant plus que la position précise des électrons n'est pas connue (cf inégalité de Heisenberg dans le cours de physique PCSI).

Une approche raisonnable consiste à décrire chaque molécule par un moment dipolaire permanent, qui représente le bilan des charges partielles dues à la polarisation des liaisons. Considérons par exemple  $\text{H}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### Application 1 Quel est l'intrus ?

- a) Difluor
- b) Fluorure d'hydrogène
- c) Benzène
- d) Diazote

Néanmoins un deuxième paramètre est nécessaire, car la détermination du moment dipolaire est effectuée en considérant la molécule unique, isolée. Or la présence d'un champ électrique, du fait par exemple du moment dipolaire d'une molécule voisine, induit une modification de la répartition des électrons. Cela est quantifié par le concept de polarisabilité.

#### A retenir

La polarisabilité est le facteur de proportionnalité entre le champ électrique appliqué et le moment dipolaire induit.

Exemple pour un atome : Isolé on peut considérer que la répartition des électrons est sphérique. En présence d'un champ électrique le nuage électronique se déforme. Le "centre" des charges positives n'est plus confondu avec le "centre" des charges négatives, il existe alors un moment dipolaire. La valeur de ce moment dipolaire dépend de la nature de l'atome par le paramètre appelé polarisabilité.

#### A retenir

Plus la polarisabilité est grande, plus le nuage électronique se déforme facilement.

 **A retenir**

La polarisabilité augmente de haut en bas et de droite à gauche dans le tableau périodique.

Pistes d'interprétation :

- En descendant dans une colonne du tableau les électrons de valence sont de plus en plus éloignés du noyau donc leur interaction avec le noyau est plus faible.
- Dans une ligne le noyau est de plus en plus chargé, donc les électrons de valence interagissent de plus en plus fortement avec le noyau de gauche à droite.

**Application 2** Quel est l'élément le plus polarisable ?

a) Hydrogène

b) Fluor

c) Brome

d) Iode

Par extension on utilise également la polarisabilité pour décrire la faculté de déformation du nuage électronique d'une molécule.

## I.2. Interactions de Van der Waals

 **A retenir**

Les interactions électrostatiques qui s'établissent entre deux molécules neutres sont regroupées sous le terme d'interactions de Van der Waals (VdW). Elles sont attractives, non directives, et de l'ordre de la dizaine de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

**Attention !**

Il s'agit d'interactions intermoléculaires, très différentes des interactions covalentes (directives, quelques centaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ).

 **A retenir**

Les interactions de Van der Waals sont formées de trois contributions :

- l'interaction entre dipôles permanents, dite interaction de Keesom.
- l'interaction entre dipôle permanent et dipôle induit ou instantané, dite interaction de Debye.
- l'interaction entre dipôles instantanés, dite interaction de London.

Chacune de ces interactions possède une énergie proportionnelle à  $\frac{1}{r^6}$  (avec  $r$  la distance entre molécules). Il est nécessaire de prendre en compte en plus une répulsion à très courte distance pour expliquer que les molécules ne s'attirent pas jusqu'à se rencontrer.

L'énergie d'interaction de Keesom est proportionnelle aux carrés des moments dipolaires permanents des deux molécules. Elle n'est donc significative (= à prendre en compte) que pour des molécules polaires. Plus les molécules sont polaires plus l'interaction est importante.

L'interaction de Debye s'établit entre une molécule polaire et une molécule polaire ou non, dont un moment dipolaire est induit par la première. Elle est à considérer dès qu'une des deux molécules est polaire. Son énergie est proportionnelle au carré de la valeur du moment dipolaire permanent de la molécule polaire et à la polarisabilité de la deuxième molécule.

### Remarque

*Si les deux molécules sont polaires, il existe donc deux interactions de Debye entre elles.*

L'interaction de London s'établit entre n'importe quelles molécules, en particulier entre molécules apolaires. Elle provient du fait qu'à chaque instant il existe un dipôle instantané pour chacune d'elles du fait de la dynamique électronique. L'énergie associée est proportionnelle aux polarisabilités des deux molécules.

### A retenir

L'énergie d'interaction de Van der Waals entre deux molécules 1 et 2 est de la forme :

$$\begin{aligned} E_{\text{VdW}} &= E_{\text{Keesom}} + E_{\text{Debye}} + E_{\text{London}} \\ &= \frac{-1}{r^6} (p_{\text{Keesom}} \mu_1^2 \mu_2^2 + p_{\text{Debye}} (\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1) + p_{\text{London}} \alpha_1 \alpha_2) \end{aligned}$$

avec  $p$  des paramètres caractéristiques de chaque interaction.

## I.3. Liaison hydrogène

Dans un certain nombre de cas, l'existence d'une interaction attractive supplémentaire a du être supposée pour expliquer des résultats expérimentaux. Comme un atome d'hydrogène était impliqué à chaque fois, cette interaction est appelée "liaison hydrogène" (ou "pont hydrogène").

Le terme liaison provient du fait que l'énergie d'interaction est plus importante que dans le cas des interactions de Van der Waals, de l'ordre de  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , et du fait que cette interaction est directionnelle.

### Remarque

*Elle reste néanmoins bien plus faible énergétiquement que la liaison covalente.*

 **A retenir**

Les liaisons hydrogène sont observées lorsqu'un atome d'hydrogène est lié de manière covalente à un atome électronégatif (azote, oxygène, fluor, chlore), et qu'il interagit avec un autre atome électronégatif portant un doublet non liant (azote, oxygène, fluor, chlore). L'interaction est maximale quand ces trois atomes sont alignés. Une espèce susceptible d'effectuer des liaisons hydrogène est dite protique.

**Application 3**

Est-il possible d'établir une liaison hydrogène entre molécules de méthane ?

a) Oui

b) Non

## II. Changements d'état

### II.1. États condensés de la matière

Dans le modèle du gaz parfait, les différentes particules n'exercent pas d'interactions à distance. La cohésion de la matière à l'état solide ou à l'état liquide s'explique par le fait que les molécules exercent une attraction réciproque par les interactions de Van der Waals.

 **Complément**

*J. D. Van der Waals a introduit son concept d'interaction attractive pour expliquer le comportement des gaz réels par rapport aux gaz parfaits.*

Dans le cas de la phase liquide, un mouvement relatif entre molécules est permis ce qui explique sa capacité à se déformer. Pour la phase solide, les interactions sont si fortes que le coût énergétique associé au déplacement d'une molécule par rapport à une autre est trop important, le solide possède donc une forme propre.

### II.2. Interprétation de la température

La température peut être interprétée comme une mesure de l'énergie cinétique moyenne des particules qui constituent la phase considérée. C'est le concept d'"agitation thermique". Plus la température est élevée, plus l'agitation est importante.

 **Complément**

*L'énergie microscopique est reliée à la température par la constante de Boltzmann  $k_B$ , cf cours de physique PCSI.*

Cette agitation thermique a tendance à déstructurer la matière, en autorisant le mouvement relatif entre molécules.

### II.3. Températures de changements d'états de corps purs

Pour un corps pur, c'est-à-dire constitué d'entités chimiques identiques, à pression fixée, il existe une unique température d'équilibre entre deux phases. C'est la température de changement d'état (ou de transition de phase).

Considérons par exemple un échantillon solide à basse température. Lorsque la température augmente les molécules constitutives vont progressivement vibrer autour de leur position d'équilibre. A une certaine température une partie du domaine solide va changer de comportement macroscopique, car les molécules auront suffisamment d'énergie pour se déplacer les unes par rapport aux autres. Il apparaît alors une phase liquide. Au-delà de cette température, tout l'échantillon est liquide.

#### ♥ A retenir

La mesure de la température de changement d'état d'un corps pur quantifie les interactions qui existent entre entités dans chacune des phases : plus les interactions entre entités sont importantes plus la température de changement d'état est élevée.

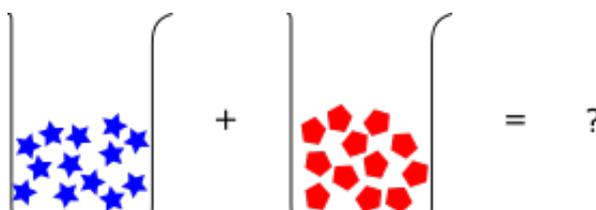
**Application 4** Expliquer l'évolution des températures d'ébullition de différents alcanes.

Alcane	Méthane	Ethane	Propane	Butane	Pentane
$T_{\text{éb}}$ (°C)	-162	-89	-42	-1	36

## III. Solubilité et miscibilité

### III.1. Mélange de deux entités

Considérons deux entités A et B, liquides à la température considérée. L'existence de chaque phase liquide montre la présence d'interactions entre entités A d'une part, entre entités B d'autre part. Essayons de mélanger ces deux phases liquides.



A et B formeront une seule phase liquide pour chaque molécule A il est aussi intéressant d'un point énergétique d'interagir avec une molécule B qu'avec une autre molécule A à la température considérée, et de même pour B.

 **A retenir**

Cela conduit à l'idée que deux espèces se mélangent d'autant mieux qu'elles sont structurellement proches : "qui se ressemble s'assemble".

Ainsi une molécule polaire et une molécule apolaire forment généralement deux phases liquides distinctes, elles sont dites non miscibles. C'est par exemple le cas de l'eau (polaire) et des solvants organiques (apolaires ou peu polaires).

Une molécule polaire est miscible avec une autre molécule polaire car des interactions de Keesom s'établissent dans les deux cas.

**Application 5** Combien de phases observe-t-on en essayant de mélanger de l'eau, de l'éthanol et de l'heptane ?

- a) 1                      b) 2                      c) 3                      d) 4

 **Remarque**

*Ce raisonnement est néanmoins incomplet. En particulier il se base seulement sur les aspects énergétiques, or il y en a d'autres (entropie / désordre).*

Il est possible de rencontrer des situations de miscibilité partielle, c'est-à-dire que les deux espèces forment une phase ou deux selon les proportions et la température.

### III.2. Propriétés des solvants

Un cas particulier de mélanges est celui des solutions. Une des espèces est alors particularisée, souvent parce qu'elle est présente en très grande quantité par rapport aux autres, et est appelée solvant.

 **Attention !**

Bien distinguer le cas des mélanges de celui des solutions : tous les mélanges ne sont pas des solutions !

 **Remarque**

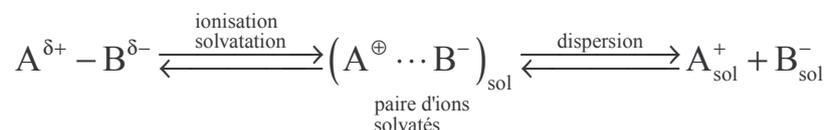
*C'est dans le cas des solutions que la concentration est une grandeur descriptive pertinente, pas pour les mélanges quelconques.*

Le processus de mise en solution s'appuie notamment sur les raisonnements effectués pour les mélanges, en considérant la polarité du solvant, et sa faculté à être donneur (l'espèce qui possède l'atome d'hydrogène impliqué) dans des liaisons hydrogène, dit caractère protogène ou protique.

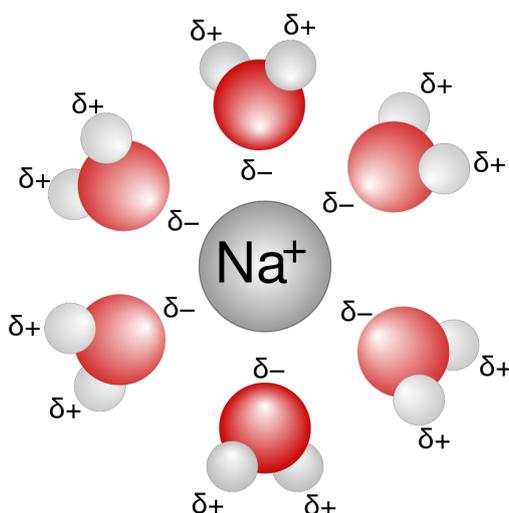
**Application 6** Prévoir la polarité et le caractère protogène / protique des solvants suivants : eau, méthanol, éthanol, heptane, diéthyléther (éthoxyéthane), propanone.

Dans le cas de la mise en solution de solides ioniques, un effet supplémentaire est à prendre en compte. Il s'établit des interactions ion-dipôle (les solides ioniques ne se dissolvent que dans les solvants polaires). Le processus se déroule en trois parties :

- la dissociation en paires d'ions (éventuellement à partir d'une liaison polarisée, c'est le pouvoir ionisant du solvant),
- la solvation,
- la séparation de la paire d'ions (pouvoir dispersant).



Les ions s'entourent de molécules d'eau de manière structurée, on parle alors de couches de solvation. Cela diminue la charge de l'ion perçue depuis l'extérieur de la couche de solvation, c'est le phénomène d'écrantage. Ainsi deux charges qui interagissent avec une énergie  $E_1$  dans le vide ont, pour la même distance, une énergie d'interaction 80 fois plus faible dans l'eau.



1

### ♥ A retenir

L'énergie d'interaction coulombienne entre charges s'écrit alors :

$$E_{\text{Coulomb}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \frac{q_+q_-}{r}$$

avec  $\epsilon_r$  la permittivité relative (ou constante diélectrique) du milieu ( $\epsilon_r = 80$  pour l'eau).

Ainsi, même si l'interaction entre charges à l'état solide est très forte pour NaCl, il est possible de dissoudre le chlorure de sodium dans l'eau. La solubilité du chlorure de sodium dans l'eau est de l'ordre de  $360 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

1. Source de la figure : Wikipedia

### III.3. Coefficient de partage et techniques expérimentales

En chimie expérimentale, on s'intéresse régulièrement à la situation où une entité est en présence de deux solvants non miscibles (une phase aqueuse et une phase organique). Il est alors nécessaire de connaître la répartition de cette entité dans les deux solvants.

#### ♥ A retenir

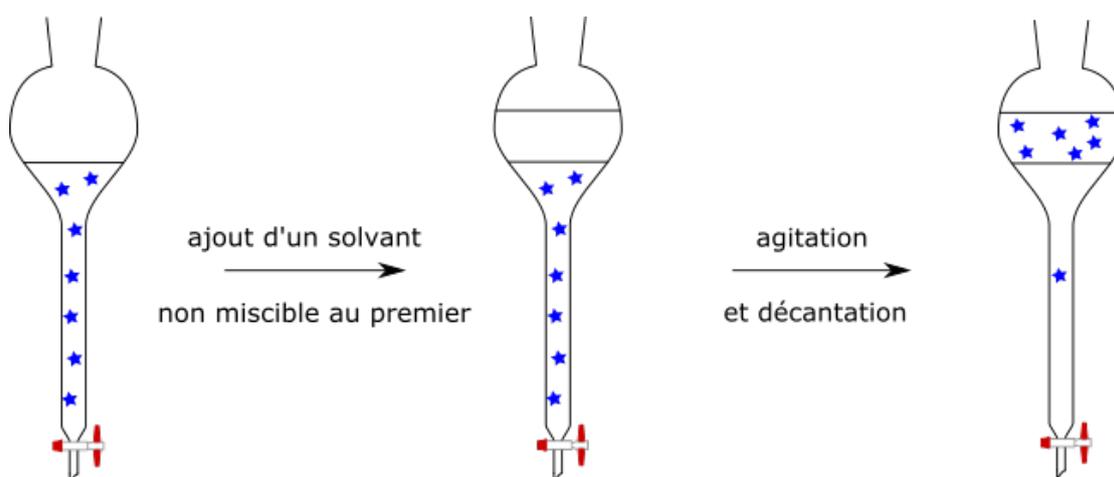
La constante de partage  $K_{D,A}$  quantifie la répartition d'une entité A entre une phase organique et une phase aqueuse :

$$K_{D,A} = \frac{[A]_{(org)}}{[A]_{(aq)}}$$

Cette grandeur dépendant de la nature du solvant organique, un choix a été effectué pour les valeurs tabulées : le solvant organique utilisé est l'octan-1-ol, la valeur est alors notée  $P$  et généralement fournie sous la forme  $\log(P)$ .

#### Application 7 Que dire de la balance hydrophile / lipophile si $\log(P) = 3$ ? -3 ?

Cette différence de solubilité est utilisée dans les techniques d'extraction liquide-liquide et de lavage. Expérimentalement le geste est le même : on ajoute à une phase 1 un solvant ou une solution non miscible qui formera une phase 2, afin de provoquer un transfert de certaines espèces d'une phase à l'autre puis après plusieurs cycles agitation / dégazage on sépare les deux phases par décantation. Si on récupère la phase 1, il s'agit d'un lavage : on a retiré de la phase 1 une espèce indésirable qui était plus soluble dans la phase 2. Si on conserve la phase 2 il s'agit d'une extraction : on a retiré de la phase 1 l'espèce d'intérêt. Le choix du solvant est donc conditionné à l'objectif à atteindre.



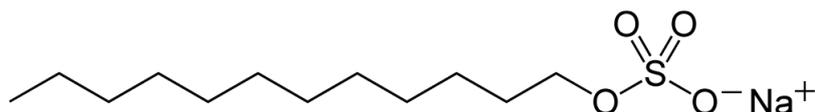
**Application 8** Une synthèse organique conduit un milieu biphasique : une phase organique avec comme solvant l'éthoxyéthane d'une part, une phase aqueuse basique d'autre part. Indiquer dans quelle phase se situe chacun des composés du tableau suivant.

Espèce	PhCHO	PhCO <sub>2</sub> H	PhCH <sub>2</sub> OH	PhCO <sub>2</sub> Na
$\log(P)$	1,48	1,88	1,05	-2,27

## IV. Systèmes dispersés

### IV.1. Entités amphiphiles

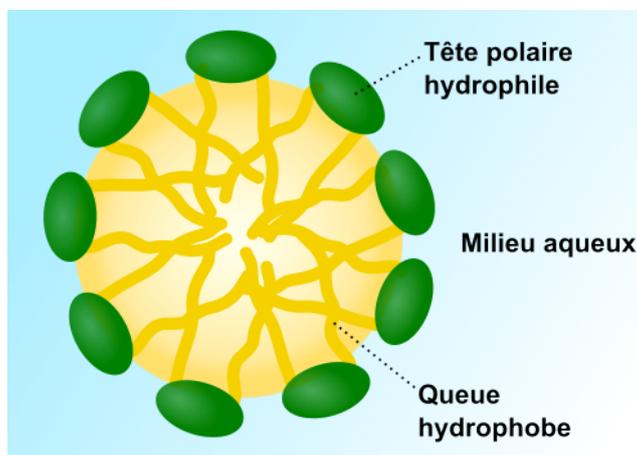
Certaines entités présentent une situation plus complexe car elles possèdent à la fois une partie polaire et une partie apolaire. La partie polaire est dite hydrophile (= aime l'eau) et la partie apolaire lipophile (= aime les corps gras). Les entités sont alors dites amphiphiles (figure : structure du SDS (dodécylsulfate de sodium ou laurylsulfate de sodium), entité amphiphile très répandue.).



Du fait des propriétés qu'elles impliquent les entités amphiphiles sont aussi appelées tensioactifs. Elles sont par exemple utilisées pour leur pouvoir de détergence : la partie lipophile se fixe sur la tâche grasse (tissu, vaisselle), la partie hydrophile permet l'entraînement par l'eau de rinçage.

### IV.2. Association d'entités amphiphiles

Les entités amphiphiles induisent de nouveaux états d'organisation de la matière. Elles s'associent par exemple pour former des micelles (nom féminin)<sup>2</sup>.



Les micelles ne sont pas observées lorsque la quantité de molécules amphiphiles introduites dans la solution est faible : les entités se placent à l'interface entre le liquide et l'air, par exemple.

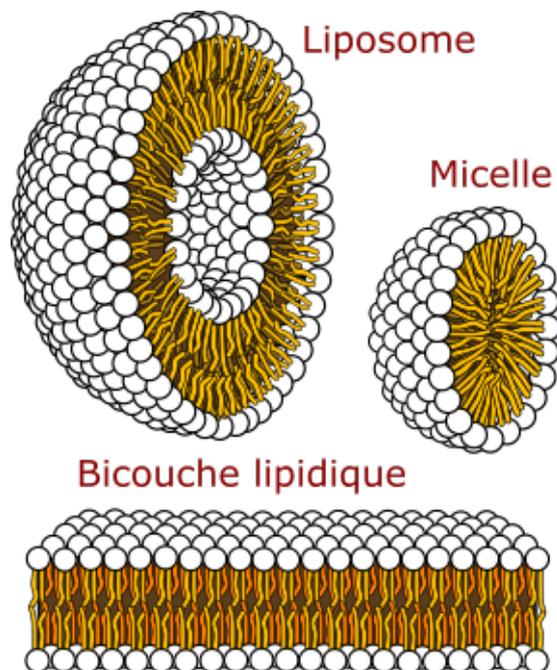
#### ♥ A retenir

La concentration minimale à laquelle apparaissent les micelles est appelée concentration micellaire critique (CMC).

<sup>2</sup>. Figure source Wikipedia par SuperManu — Travail personnel, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=2899378>

Pour le SDS représenté précédemment, la CMC est de l'ordre de  $8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$ .

Les entités amphiphiles peuvent également former des bicouches, comme les phospholipides dans les membranes cellulaires. Les phospholipides possèdent des groupes phosphorés  $-\text{O}-\text{P}(=\text{O})_2-\text{O}^-$ . Une variante consiste à former des liposomes, structures sphériques qui peuvent par exemple servir à l'encapsulation de médicaments, qui ne sont alors délivrés qu'au niveau de la membrane cellulaire cible (le liposome est alors dit "vecteur du médicament"), et une délivrance progressive continue<sup>3</sup>.



### 💡 Complément

*Utilisation possible en cosmétique également*

## IV.3. Propriétés macroscopiques

Les entités amphiphiles peuvent se placer à l'interface entre deux phases qui sont non miscibles. Par exemple un mélange huile / vinaigre obtenu par agitation décante spontanément (= évolution sans fournir d'énergie, pas nécessairement instantanément). En présence de moutarde, qui contient des molécules amphiphiles, cette décantation est ralentie car les interfaces huile / vinaigre sont stabilisées. C'est le secret de la vinaigrette (et de nombreuses autres sauces).

### ♥ A retenir

La vinaigrette est une émulsion, c'est-à-dire que de fines gouttelettes d'un liquide sont dispersées dans un autre. On appelle phase dispersé le liquide qui forme les gouttes, et phase continue celui qui les disperse.

<sup>3</sup>. Figure source Wikipedia par LadyofHats, Domaine public,  
<https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=27216967>

 **Complément**

*Remarque : Cela ne préjuge pas de la quantité relative des phases.*

De nombreux systèmes dispersés existent selon la nature des deux phases :

- dispersions solide/liquide pour un liquide et un solide (suspensions ou dispersions colloïdales selon la taille du solide) : argile, boue, eau limoneuse, peinture, rouge à lèvres, crème solaire, film photographique, ...
- émulsions : lait, substitut de sang, préparations pour revêtements routiers, produits pétroliers, déchets de mises en forme de métaux lubrifiés, ...
- mousses pour un gaz dans un liquide ou un solide : agroalim. , cosmétique, bâtiment, ...

 **Remarque**

*Les systèmes réels peuvent appartenir à plusieurs catégories simultanément.*

 **Remarque**

*Lorsqu'un milieu est trouble ou opaque, penser système dispersé !*

## Corrections

**Application 1** Le fluorure d'hydrogène, qui est la seule molécule polaire.

**Application 2** L'iode, qui est le plus en bas.

**Application 3** Non, les atomes d'hydrogène ne sont pas reliés à des éléments électronégatifs.

**Application 4** Pas d'interaction de Keesom et de Debye en absence de molécule polaire. Pas de liaison hydrogène en absence de molécule protique (ou protogène). La seule interaction est celle de London, d'autant plus intense que la molécule est polarisable, ce qui est le cas lorsque la chaîne carbonée s'allonge.

**Application 5** Deux phases, une avec l'eau et l'éthanol (polaires et protiques), une avec l'heptane seul (apolaire aprotique).

**Application 6** L'heptane est apolaire. Les autres entités sont peu polaires (diéthyléther 1,14 D) à polaires (propanone 2,70 D). Les espèces protiques sont : l'eau, le méthanol, l'éthanol.

**Application 7**  $\log(P) = 3$  signifie lipophile,  $\log(P) = -3$  signifie hydrophile.

**Application 8** Phase organique pour tous sauf  $\text{PhCO}_2\text{Na}$ .