

LC 13 - Forces intermoléculaires et applications

Niveau L1

Prerequis

- * Classification périodique (rayon atomique, électronégativité)
- * Moment dipolaire
- * Interaction électrostatique
- * CCM
- * Polarizabilité

Bibliographie

Introduction Pédagogique

- * Cours se place au niveau L1 car aborde aspects fondamentaux de la chimie à voir rapidement
- * On va expliquer dans ce cours d'où provient la cohésion et l'état solide de certains composés, grâce aux forces intermoléculaires
- * Pour rendre le cours moins abstrait on a fait le choix d'étudier les températures de changement d'état en fonction des interactions
 - ↳ cela permet de relier le cours à des choses que l'élève et de quantifier la force des interactions
- * Pour ça on aura besoin que les élèves soient à l'aise avec le tableau périodique, les notions de polarisabilité, de moment dipolaire
- * Pour comprendre l'origine des forces on aura besoin que l'élève ait des notions d'interaction électrostatique
- * Dans ce cours on a fait le choix de ne pas aborder la notion de solvant et l'application à la solubilisation, on le fera au prochain cours
 - ↳ on a fait le choix de développer l'exemple du H_2O par mettre en application ce qu'on a vu dans le cours.
- * On fait le choix de ne pas étudier les interactions ion/ion et ion/dipôle, elles seront plutôt vues en phys. Q
- * La grande difficulté consiste à comprendre quelles forces sont mises en jeu et pourquoi elles sont importantes
 - ↳ on donnera à chaque fois quelle interaction est mise en jeu ainsi que des ordres de grandeurs pour rationaliser les contributions
- * TD sur cloisonnement moléculaire selon interactions et forces interactions $\Rightarrow$ détermination prop
- * Dce : Sur importance liaisons H dans structure et prop (ADN, Kevlar)
 - regarde ce que c'est
- * TP : Chromatographie sur couche mince avec diff. produits et élucut $\Rightarrow$ introduction au cours servant

Introduction

- * Vous savez qu'en chimie il y a des liaisons covalentes entre les atomes qui permettent de former des molécules
- * Mais comment est-ce qu'on peut expliquer l'existence de cristaux de dihydrogène ($T_g = -259^\circ\text{C}$) et de benzène ($T_g = 5,5^\circ\text{C}$), sachant que respectant la règle du duet et de l'octet, elles ne peuvent pas créer de liaisons entre elles.
- * Eh bien en fait il existe des interactions entre les molécules, et c'est ça qui permet d'expliquer la cohésion à l'état solide

Objectif : Comprendre la nature des interactions moléculaires, savoir en déduire l'évolution de propriétés de certains composés

Transition : On parle d'interactions entre les molécules, mais la première question qui se pose est : d'où viennent-elles ?

Plan: I - Les forces de van der Waals

- A - Les différents types d'interaction
- B - Cohésion à l'état condensé
- C - Interprétation des propriétés

II - La liaison H

- A - Modélisation de la liaison
- B - Application à la chimie.

Interactions Van der Waals

* La cohésion des solides et des liquides moléculaires résulte d'interactions intermoléculaires à faibles distances.

↳ parmi celle la on retrouve les interactions de Van der Waals.

* Elles sont caractérisées par une faible énergie et une courte distance.

* Lorsque deux molécules sont suffisamment proches, elles peuvent interagir de trois façons: (Toul en un chimie PCSI Derynphy p330)

• Interaction de Keesom (cf image "interaction Keesom")

- Dipôles permanents mobiles

↳ Les dipôles cherchent à s'aligner, mais concurrence par l'agitation thermique.

$$E_K = - \frac{2}{3} \left(\frac{\bar{p}^4}{k_B T (4\pi\epsilon_0)^2 d^6} \right) = - \frac{K_K}{d^6}$$

- Interaction plus forte par $\bar{p}$ grand et T faible

- Le signe - indique qu'elle est attractive.

- $E_K = 0$ - 40 kJ.mol⁻¹ (40 kJ.mol⁻¹ pour H₂O)

• Interaction de Debye (cf image "interaction Debye")

- Dipôle permanent - dipôle induit

- Sous l'action d'un champ électrique (moment dipolaire $\vec{p}$), le barycentre des charges $\oplus$ et $\ominus$ d'une molécule non polaire bougent

⇒ création d'un dipôle induit: $\vec{p} = 4\pi\epsilon_0 \alpha \cdot \vec{E}$ (unites)

↳ α est la polarisabilité réduite (cf "polarisabilité réduite")

$$E_D = - \left(\frac{p^2 \cdot \alpha}{4\pi\epsilon_0 d^6} \right) = - \frac{K_D}{d^6}$$

- Permet d'expliquer la faible solubilité de I_2 dans H_2O
- Interaction $\oplus$ forte pour p grand et α grand
- $E_D = 0 - 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

• Interaction de London (cf image "interaction London")

- Dipôles induits instantanés
- Un atome est apolaire, mais à un instant donné il se peut que les charges ne soient pas réparties uniformément
↳ dipôle induit instantané
- Les dipôles induits interagissent entre eux

← Énergie 1^{re} ionisée

$$E_L = - \frac{3}{2} \left(\frac{E_{I_A} \cdot E_{I_B}}{E_{I_A} + E_{I_B}} \right) \cdot \left(\frac{\alpha_A \cdot \alpha_B}{d^6} \right) = - \frac{K_L}{d^6}$$

- Interaction plus forte pour molécules polarisables
- Explique liquéfaction Kr

⚠ La valeur moyenne des moments est nulle, mais pas celle de E_L

- Elle existe toujours, souvent moyo (cf "Énergie Van der Waals")
- $E_L = 0 - 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

⇒ Énergie Van der Waals:

$$E_{vaw} = - \frac{K_H + K_D + K_L}{d^6} = - \frac{A}{d^6}$$

⇒ permet d'avoir cohérence dans liquide "cohésion état condensé"

⇒ permet d'interpréter des prop physiques "Évolution prop ψ avec interactions"

Cohesion à l'état condensé

* Si on peut avoir des phases liquides c'est parce que les molécules sont attirées les unes par les autres.

- "Interactions de Van der Waals"
- "Liasons hydrogènes"

* Mais il y a aussi des interactions répulsives résultant de recouvrement négatifs des orbitales (principe de Pauli)

↳ repulsion des nuages électroniques à très courte distance

$$- E_{rep} = + \frac{B}{d^n}$$

avec n allant de 9 à 16

+∞ pour sphères dures
12 pour Lennard-Jones

* L'énergie d'interaction totale est :

$$E_{pint} = \frac{B}{d^n} - \frac{A}{d^6}$$

↳ cf image "Potentiel Lennard-Jones"

• Il apparaît une distance où E_p est minimal (distance entre 2 molécules)

↳ c'est la somme des rayons de Van der Waals des molécules

• Les rayons de VdW sont supérieurs aux rayons covalents

↳ cf image "covalent vs VdW"

↳ cf image "Valeur rayon VdW et covalent"

Tout en un chimie PCSI Dupuy

Schott PCSI

C - Interpretation des propriétés physiq

* Les interactions intermoléculaires apportent de la cohésion au solide, mais si on apporte une énergie thermique suffisante, on peut briser la cohésion du solide

↳ plus les interactions sont fortes plus il faut apporter d'énergie thermique pour vaincre la cohésion $\Rightarrow$ augmentation T_{fus} à T_{eb} .

* On va essayer de prédire l'ordre des Température de changement d'état en fonction de l'évolution de certains paramètres

* Influence du moment dipolaire.

- Keesom et Debye

- Augmenter μ sans changer la polarisabilité doit augmenter la température $chg^{\pm}$ (proje)

- Ces deux molécules ont la même polarisabilité, à droite on a un moment dipolaire et pas à gauche $\Rightarrow T_{eb} \oplus$ grand à gauche ? (proje) $\Rightarrow$ oui

* Influence de la polarisabilité

- London est souvent prédominante, et aussi Debye ici

- Plus une molécule est volumineuse plus elle est polarisable

↳ on devrait avoir augmentation T en descendant dans tableau (proje)

↳ c'est oui, on peut aussi appliquer ça aux halogènes : F_2 et Cl_2 gaz Br_2 liq I_2 sol (proje)

- Si on prend des molécules apolaires (alcanes linéaires) et qu'on augmente la longueur de la chaîne on devrait augmenter T (proje) $\Rightarrow$ OK

* Un exemple intéressant que vous connaissez peut-être c'est le gecko : pourquoi il peut marcher aux murs ?

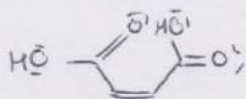
↳ Sur ses pattes il possède 5000 "poils" par $mm^2 \Rightarrow$ interaction vdW avec mur (proje)

Transition : On arrive à bien rationaliser l'évolution des températures de changement d'état de corps simples, mais si on regarde l'évolution de certains composés (proje), on voit comme une anomalie pour l'eau et d'autres, comment peut-on expliquer ça ?

II - La liaison hydrogène

A - Modélisation de la liaison

- * Une liaison hydrogène s'effectue entre un hydrogène lié à un atome très électronegatif (F, O, N), et a donc une charge δ^+ et un atome électronegatif possédant un doublet non liant (F, O, N)
 - ↳ c'est par exemple le cas dans l'éthanol (proje)
 - * Ce qu'on peut remarquer c'est que la liaison hydrogène est une liaison directionnelle, elle est préférentiellement linéaire
 - ↳ Elle peut ne pas l'être, mais elle est $\ominus$ forte
 - * Mais d'ailleurs en parlant de forces, quel est l'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison H ?
 - ↳ proje : elle est plus forte que les ~~très~~ interactions de Van der Waals, mais plus faible qu'une liaison covalente $\Rightarrow$ $\oplus$ longue
 - * Elle permet d'expliquer l'anomalie qu'on avait vu à la fin de la dernière partie (proje)
 - * Si on regarde ces deux composés, ils ont la même formule, ils peuvent tout les deux faire des liaisons H
 - Mais ça les fait en intra $\Rightarrow$ perte de cohésion
- $\Rightarrow$ On voit bien l'importance des ~~liaisons~~ ^{forces} intermoléculaires dans la cohésion de la matière



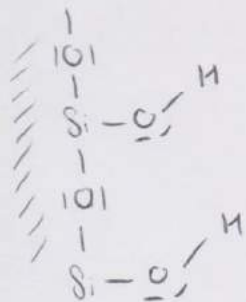
Transition : les liaisons hydrogènes sont très importantes et elles permettent d'expliquer plusieurs propriétés, on ira plus loin en étude de document en étudiant des structures qui utilisent les liaisons H (ADN, Kevlar)

Mais là on va voir en application que vous connaissez que fait appel à toutes les interactions qu'on vient de voir

B - La chromatographie sur couche mince.

* Dans la chromatographie sur couche mince on va se servir de la différence d'interaction des molécules avec la phase stationnaire (souvent la silice)

* La silice de la CCN ressemble à ça



Elle est polaire et elle peut accepter de faire des liaisons H.

Plus un produit interagit avec la silice plus il est retenu

↳ il reste en bas

* Les produits sont entraînés par le solvant qu'on appelle éluant, mais on découvrira au prochain cours les interactions avec le solvant on se focalise ici sur celles avec la silice

* On a vu que les liaisons hydrogène avaient une énergie plus forte que les VdW

↳ Liaisons H sont les plus retenues

↳ composés polaires moyennement retenus

↳ composés apolaires peu retenus.

} Grober p 289 et 219?

* Si on regarde une plaque CCN classique celle de l'extraction des colorants de l'épinard (fait en term)

• Carotène non polaire migre en haut

• Chlorophylle polaire migre peu

Conclusion : Ce sont les forces intermoléculaires qui assurent la cohésion

dans certains composés, on a vu les interactions VdW et les liaisons H.

On verra dans une étude de doc que les liaisons H sont très importantes dans un grand nombre de cas (structure ADN, prop matériaux)

Au prochain cours on se servira de tout ce qu'on a vu aujourd'hui pour les applications en solubilisation