

Fiche 1

Liaisons faibles

Ressources utilisées

- ATKINS, Chimie physique
- P. ARNAUD, ROUCQUÉROL
- Cours de V. KRAKOVIACK sur les systèmes colloïdaux, prise de notes
- CABANE, Liquides – solutions, dispersions, émulsions, gels (scholarvox)
- BOTTIN MALLET

Introduction

Pédagogie Où placer cette leçon ? En L1 ou en L3 (liaisons hydrophobes) ?

Les notions reliées aux liaisons hydrogènes sont essentielles pendant tout le cursus, il faut donc les avoir vues dès la première année de licence. En général, les liaisons de VAN DER WAALS sont traitées en même temps, recouvrant un chapitre sur les liaisons de faibles énergie entre entités chimiques. Ces notions sur la liaison hydrogène et les interactions de faibles énergies que sont les VAN DER WAALS sont très utiles pour expliquer les évolutions de certaines grandeurs ou certaines quantité.

En particulier, au cours de cette leçon, on pourra insister sur l'étude des températures de fusion et de vaporisation.

Aussi, il pourrait être intéressant de faire travailler les élèves sur la notion de liaisons hydrophobes, qui seraient plutôt utiles en L3.

Lors de ce cours, nous discutons d'interactions entre atomes ou molécules que l'on regroupe sous le terme de *liaisons faibles*. On les sépare conceptuellement des liaisons due à la mise en commun d'électrons (liaison covalente) ou à des interactions électrostatiques entre ions, qu'on considère plutôt comme des liaisons fortes.

Les liaisons faibles sont des interactions de faible énergie, typiquement entre 1 kJ mol^{-1} et 50 kJ mol^{-1} (alors que les liaisons fortes se trouvent plutôt au delà de 100 kJ mol^{-1} .)

1.1 Interactions de VAN DER WAALS

Voir la fiche dédiée. Titre alternatif : Interactions non spécifiques.

1.1.1 Interactions attractives

Les interactions de VAN DER WAALS sont des interactions attractives entre entités moléculaires (ou entre groupes au sein d'une même entité moléculaire) autres que celles dues à la formation d'une liaison ou de l'interaction électrostatique.

Les interactions de VAN DER WAALS sont des interactions « longues distances » et de faible énergie entre deux molécules. L'intensité de cette interaction évolue en $\frac{1}{r^6}$ où r est la distance entre les entités considérées.

$$E = -\frac{C}{r^6} \quad (1.1)$$

où C est une constante qui dépend des entités : en particulier de leur moment dipolaire permanent ou de leur polarisabilité.

Elles permettent d'expliquer, séparément (KEESOM, DEBYE et LONDON), de nombreuses propriétés notamment autour des changements d'état des corps étudiés.

En particulier, on pourra comparer l'énergie associée à l'agitation thermique et celle associée à ces interactions de VAN DER WAALS.

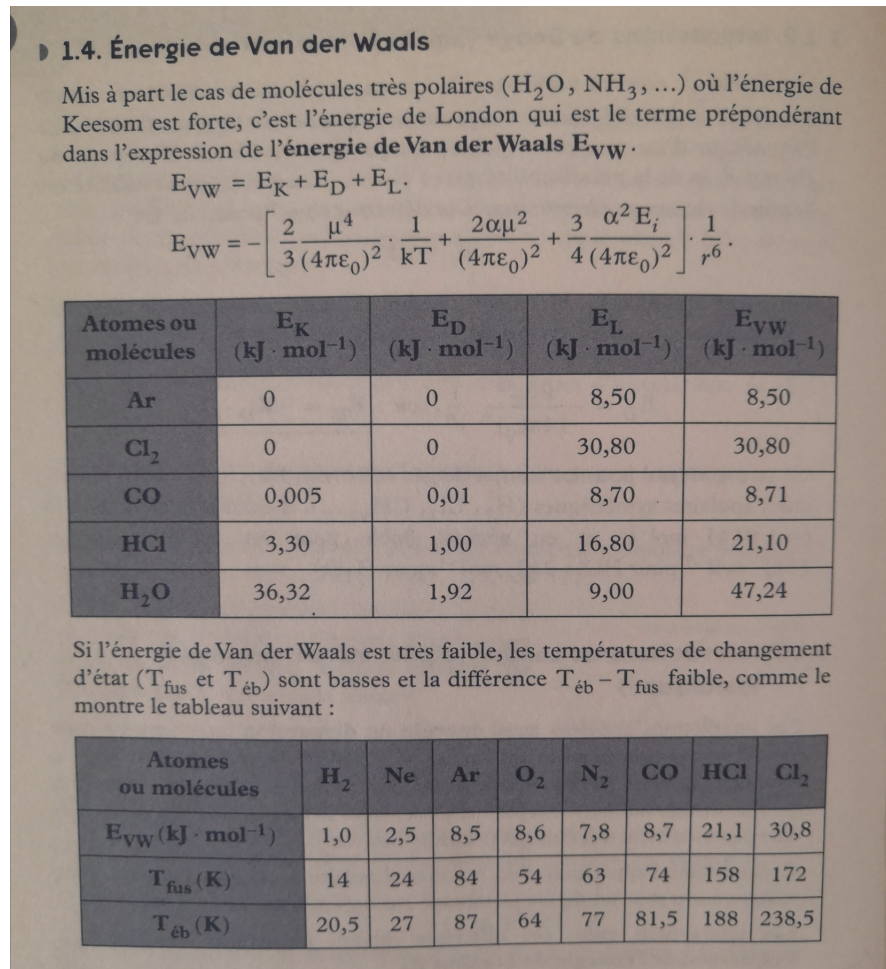


FIGURE 1.1 – Énergies de VAN DER WAALS pour différents corps (purs) et conséquences sur les températures de fusion et d'ébullition, source : BONARDET

Remarque On note alors que l'énergie thermique, de l'ordre de 2.5 kJ mol^{-1} , est du même ordre de grandeur que l'énergie associée aux interactions de VAN DER WAALS pour certaines espèces : les températures de fusion et d'ébullition sont donc basses !

1.1.2 Interaction totale (nécessaire)

Cependant, pour ces entités, il est pertinent de noter qu'elles ne peuvent s'attirer indéfiniment. En effet, notamment par application indirecte du principe de PAULI, elles ne peuvent pas se retrouver au même endroit.

On introduit alors un potentiel dit de MIE, en particulier celui de LENNARD-JONES.

Transition : expérimentalement, certaines températures de changement d'état augmentent grandement dans une série alors qu'elles ne devraient pas, il manque encore quelque chose.

1.2 Liaisons hydrogène

Un titre alternatif : un exemple d'interaction spécifique

1.2.1 Mise en évidence de la liaison hydrogène

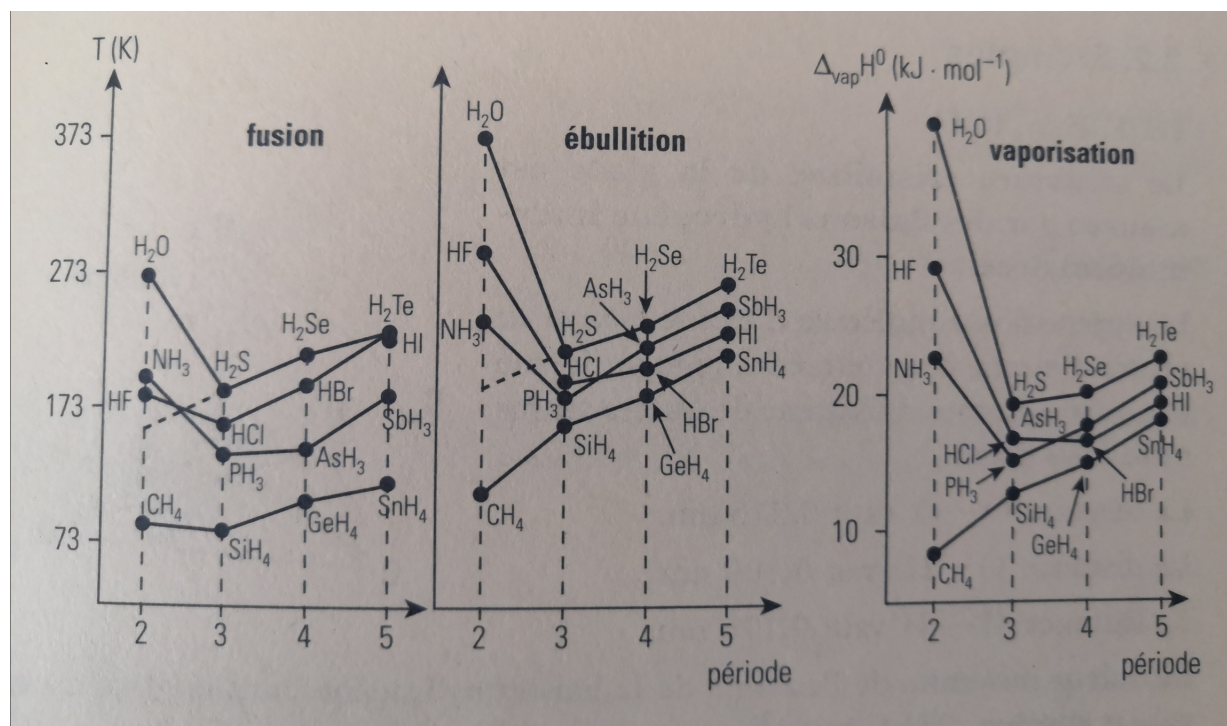


FIGURE 1.2 – Températures de fusion, d'ébullition et enthalpie standard de vaporisation sur les colonnes 14, 15, 16 et 17 de la CPE ; mise en évidence de l'exception des liaisons hydrogènes

1.2.2 Description et évolution

Alors que les interactions de VAN DER WAALS sont « universelles » dans le sens où elles existent pour toutes les entités chimiques, d'autres interactions de faible énergie existent pour certaines constitutions. C'est le cas des liaisons hydrogène.

Une liaison hydrogène est une interaction attractive entre deux espèces mettant en jeu un atome d'hydrogène entre deux atomes A et B fortement électronégatif $A-H \cdots B$.

Pédagogie En L1, on se contente de décrire la liaison hydrogène en parlant d'électro-négativité des atomes en jeu ; en L3, on pourrait, avec des pré-requis de chimie orbitale, revenir sur la liaison hydrogène pour l'interpréter avec la théorie des orbitales moléculaires.

La liaison $A-H$ est polarisée telle que l'hydrogène possède une charge partielle positive ; alors, un atome B possédant un doublet non liant et une charge partielle négative peut interagir avec l'hydrogène.

La liaison est directive dans le sens où la géométrie autour de $A-B \cdots B$ est en général proche de 180°.

Avec les orbitales moléculaires, on trouve deux façons d'aborder le problème. La première (BOTTIN) est de considérer que l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène va affaiblir la liaison σ de la molécule *donneuse* et former une orbitale liante (de moindre stabilisation !) pour la molécule *acceptrice* de la liaison hydrogène.

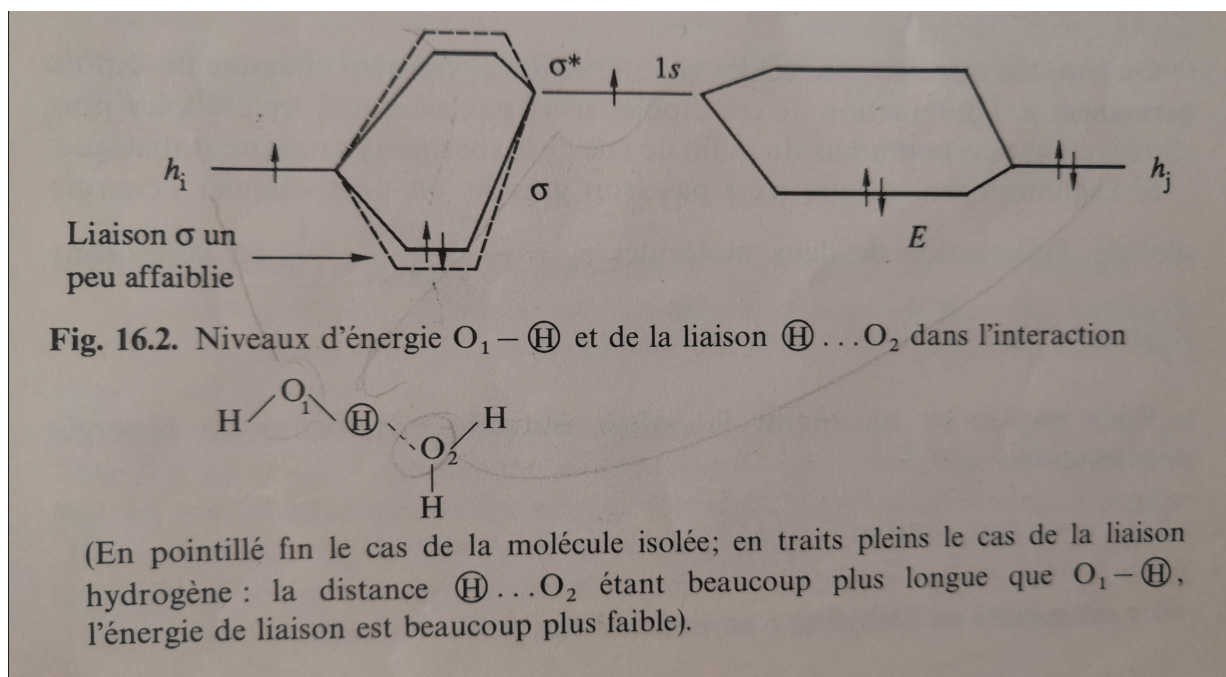


FIGURE 1.3 – Interprétation orbitalaire

L'autre façon est de considérer tout le système avec les trois orbitales (ATKINS).

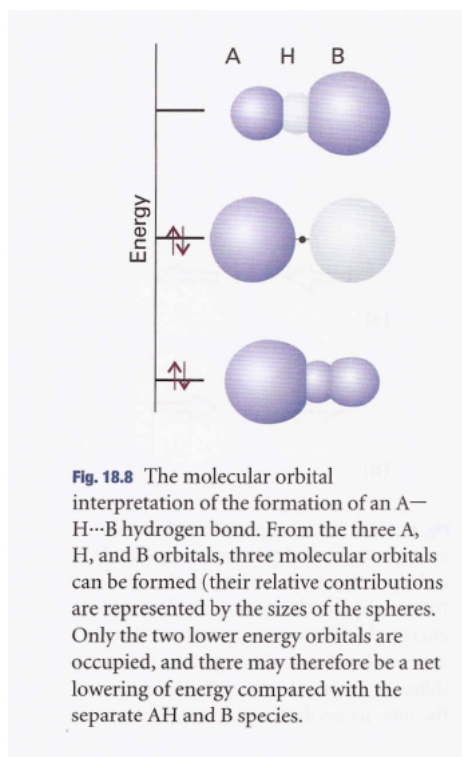


FIGURE 1.4 – Interprétation orbitalaire

L'énergie associée à une liaison hydrogène est typiquement de 20 kJ mol^{-1} .

Remarque La liaison hydrogène est souvent comparée à l'énergie thermique ; à 293 K, l'énergie thermique par mol est $RT \approx 2.5 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Exemple Structure cristalline de H₂O, la glace ; oligomères de HF : linéaire ((HF)₃) ou hexagonal ((HF)₆) ; acide éthanoïque ; para et orthonitrophénol...

1.3 Notion d'hydrophobicité

Pédagogie Passe plutôt vite la leçon en L3.

Dans cette partie, on aborde une notion qui est l'hydrophobicité ; on pourra parler, au cours de la leçon ou dans les applications, d'interactions hydrophobes. En utilisant ce terme, il est important de se rappeler qu'il ne s'agit pas d'une interaction « intrinsèque » mais d'une interaction effective : il s'agit avant tout, comme nous allons le voir, d'un effet thermodynamique qui tend à ressembler entre elles certaines entités, d'où une attraction effective.

Remarque Il semble y avoir plusieurs visions pour les interactions hydrophobes.

Particulièrement, il semble que le ATKINS fasse reposer ses interprétations sur les clathrates, donc des organisations de cage de solvant autour des molécules hydrophobes, alors que V.K. nous a assuré que cette interprétation était erronée, et que des simulations numériques l'avait montré.

Par le ATKINS.

Les molécules apolaires sont très peu solubles, mais le sont donc un peu, dans les solvants polaires.

Si l'on considère le passage d'un soluté apolaire (un hydrocarbure) d'un solvant apolaire (Ccl₄ par exemple) à l'eau, l'expérience montre que $\Delta_{\text{passage}}G > 0$. Cependant, il est aussi exothermique ; le passage est donc accompagné d'une forte diminution de l'entropie.

Les entités dont le passage d'un solvant apolaire à un solvant polaire est caractérisé par une augmentation de l'enthalpie libre sont dites hydrophobes.

Remarque On peut quantifier l'hydrophobicité à l'aide de la formule :

$$\pi = \log \left(\frac{S}{S_0} \right), \quad (1.2)$$

où S est le rapport de la solubilité molaire de R-A dans l'octanol par celle dans l'eau ; S_0 de même mais pour H-A.

Si $\pi > 0$ (resp. $\pi < 0$), on a alors un composé hydrophobe (resp. hydrophile). Pour les hydrocarbures, il semble que cette constante d'hydrophobie soit « additive » : pour R = CH₃, CH₂CH₃, (CH₂)₂CH₃, on trouve 0.5, 1, 1.5...

À l'échelle moléculaire, on peut comprendre ces variations pour les fonctions d'états macroscopiques. En effet, la présence d'une molécule « hydrophobe » dans l'eau pousse l'eau à s'agencer sous la forme d'une cage de solvant autour de la molécule insérée. Cela confère une organisation aux molécules du solvant qu'elles n'avaient pas : l'entropie diminue... Mais alors, les molécules hydrophobes coalescent pour se regrouper entre elles où d'une part elles ont plus d'interactions stabilisantes, et d'autre part la cage de solvant qui les entoure est « moindre » (même si plus grande...). L'entropie est donc maximisée.

L'interaction hydrophobe tend à stabiliser des groupes de molécules hydrophobes en micelles et biopolymères, par l'augmentation de l'entropie liée à la coalescence de petits groupes en plus grands.

Tiré du cours de V.K. et du CABANE

Définition IUPAC de *hydrophobe* : propriétés de groupes chimiques, de molécules ou d'assemblées de molécules pour lesquels le contact avec l'eau est défavorable. Concerne essentiellement les molécules apolaires.

Pour les petits solutés la solubilité est (expérimentalement observée) étonnamment élevée. Si on retire des molécules d'eau pour former une cavité qui puisse accueillir un soluté tel que O₂, N₂, Ar... il faut en retirer au moins deux : coûte donc 2 à 4 liaisons hydrogènes (donc presque 20 à 40 $k_B T$), le coût serait donc important !

Par ailleurs, on observe une variation suprenante de la solubilité avec la température : la solubilité augmente quand la température diminue ! (tant qu'on reste en dessous de 40 °C).

L'explication microscopique expliquant ce phénomène et la solubilité observée est la formation spontanée de cavités au gré des fluctuations 3D des liaisons hydrogène, sans perte de connectivité (donc sans rupture !). Le soluté peut occuper les cavités de taille adaptée avec un bilan énergétique sensiblement neutre ; en revanche le bilan entropique est défavorable : perte du volume de la cavité occupée comme volume accessible aux molécules d'eau (coût entropique transactionnel). Ce dernier argument, sur le volume accessible, indique donc que l'effet est proportionnel au volume de la cavité !

Pour les grands solutés il existe aussi des variations anormales de la solubilité avec la température. Cette fois, les cavités de grande taille imposent qu'il y ait des pertes de liaisons hydrogène. Il s'agit donc d'une transformation énergétiquement défavorable, mais on gagne de l'entropie orientationnelle pour les molécules non associées. Les deux effets se compensent alors...

Le coût de création d'une cavité de grande taille mais toujours microscopique est environ égal au coût d'une interface eau-huile : l'interaction dépend donc cette fois de la surface de la cavité (pas la tension de surface de l'interface eau-huile).

Remarque Les conséquences des effets hydrophobes peuvent donc être :

- séparation de phase ;
- repliement ;
- adsorption sur un solide ou une surface libre ;
- association si la séparation est frustrée.

Conclusion

Nous voyons au cours de cette leçon que certaines propriétés, en particulier en phase condensée, ne s'expliquent pas seulement par les liaisons covalentes (ou interactions électrostatiques dans le cas des ions).

Nous avons ainsi vu dans un premier temps les interactions de faibles énergies décrites universellement entre les dipôles ou entre les entités neutres : les interactions de VAN DER WAALS. Ces interactions, dont on retient qu'elles sont attractives et en $\frac{1}{r^6}$, s'opposent naturellement à une interaction répulsive en $\frac{1}{r^{12}}$, que l'on modélise et paramétrise en général par le potentiel de LENNARD-JONES.

Ensuite, nous avons vu une interaction plus particulière : la liaison hydrogène, qui permet d'expliquer de même certaines exceptions dans les propriétés de température de fusion et d'ébullition. Enfin, nous avons vu comment leur existence pouvait expliquer à nouveau un autre type d'interaction : les interactions hydrophobes, qui par ailleurs permettent d'expliquer certaines propriétés de solubilité.

Remarque Un article à retrouver et lire : *Quantifying Intermolecular Interactions : Guidelines for the Molecular Recognition Toolbox*, C. A. HUNTER, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 5310 – 5324.

Retour et remarques sur l'hydrophobicité

D'abord, il est important de noter que ces notions sont « discutées » et « disputées ». Il peut être dangereux de s'écarter de l'interprétation classique par les clathrate si c'est ce qui est attendu du candidat ; si on s'en écarte, il faut être bien armé... d'où ce qui suit.

Exemple Sur la théorie moderne de l'hydrophobicité, voir les articles :

- CHANDLER, *Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly*, *Nature*, 2005 ;
- PRATT, *Molecular theory of hydrophobic effects*, *ARPC*, 2002 (voir paragraphe « Clathrate is in the Eye of the Beholder »).

Deux interprétations existent donc :

L'effet clathrate l'eau autour du soluté hydrophobe adopte une structure quasi-cristalline, d'où un fort coût entropique configurationnel à la mise en solution.

L'effet cavité l'occupation par un soluté d'une cavité qui se forme spontanément dans l'eau liquide entraîne une réduction du volume accessible aux molécules d'eau, d'où un fort coût entropique translationnel à la mise en solution.

Les résultats expérimentaux (EXAFS) montrent la difficulté de l'interprétation. La distribution de l'eau autour d'un atome de Kr dans un clathrate cristallin et en solution liquide est étudiée dans l'article *Hydrophobic hydration and the Formation of a Clathrate Hydrate*, par BOWRON en 1998. La distribution montre bien qu'il y a une couche de solvatation définie mais qu'elle est beaucoup plus diffuse dans le liquide ; pour CHANDLER et PRATT, cette couche est trop diffuse pour que la différence d'entropie par rapport à l'eau pure explique l'effet hydrophobe.

Pour les grands solutés, c'est encore pire, car l'effet clathrate est invoqué pour expliquer la solubilité hydrophobe sans rombre de liaisons hydrogène, ce qui n'est pas possible pour ces solutés. Il y a alors plus de coût à prendre en compte, donc le coût enthalpique associé aux ruptures et le coût entropique orientationnelle...

Remarque suite au passage en leçon avec L. BONNEVIOT

Les liaisons de VAN DER WAALS constituent encore une interaction classique : elles s'interprètent par de l'électrostatique en mécanique classique. Il s'agit bien sûr d'un compromis entre attraction et répulsion, et des étudiant·es de L3/M1 pourraient être amenées à retrouver les résultats d'attraction par des calculs d'électrostatique.

En revanche, la liaison hydrogène est totalement différente ! Dans la leçon proposée, niveau L1, elle est seulement décrite, et on insiste sur le fait qu'elle soit directionnelle. Cette directionnalité est liée à une interprétation orbitale ! Il faut expliquer ou au moins transmettre aux élèves le fait que ce n'est plus la mécanique classique qui explique la liaison hydrogène, mais la mécanique quantique, et qu'on va en apprendre bien plus dans la suite du cursus sur les outils pour décrire ce type de liaisons.

Remarque Sur la liaison $A-H \cdots B$, on peut expliquer aux élèves que la liaison $B-H$ est une liaison « covalent » en cours de formation, qui essaye de se former : c'est pour cela que les deux liaisons sont plus faibles que le seraient des liaisons covalentes.