

Architecture de la matière

Chapitre 3 : Interactions moléculaires

Savoir	Savoir faire
Gaz Parfait : définition et équation d'état	Appliquer la relation des GP (attention aux conversions)
Interactions de Van der Waals	Identifier le type d'interaction majoritaire pour un système donné.
Liaisons H	Déterminer la présence ou non de liaisons H
Solvant : définition, caractéristiques des solvants	Justifier le choix d'un solvant d'extraction
Equilibre de partage : constante de partage, $\log(P)$	
Amphiphilie	Déterminer les parties d'une molécule amphiphile

Introduction

Les liaisons covalentes ou ioniques sont des interactions fortes qui sont responsables de la cohésion fortes entre les atomes et les ions. D'autres interactions beaucoup plus faibles mais néanmoins toutes aussi importants existent dans la nature et sont responsables de la cohésion existant en particulier entre les molécules dans les solides ou les liquides.

Dans ce chapitre, nous nous proposons donc de répertorier ces **interactions faibles**, d'en comprendre l'origine. Nous appliquerons nos résultats à l'étude des solvants.

I) Le gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle décrivant le comportement des gaz réels à basse pression. Il est fondé sur l'observation expérimentale selon laquelle **tous les gaz tendent vers le même comportement à pression suffisamment basse, quelle que soit la nature chimique du gaz.**

Cette propriété s'explique par le fait que lorsque la pression est faible, les molécules de gaz sont suffisamment éloignées les unes des autres pour que l'on puisse **négliger les interactions** qui dépendent, elles, de la nature du gaz.

On modélise alors le gaz parfait par l'équation d'état suivante :

Application : Calculer le nombre de molécules d'air dans une bouteille vide de contenance 1 L.

II) Les interactions de Van der Waals

1) Généralités

Les interactions qui s'exercent à faible distance entre molécules sont les interactions de Van der Waals. Les liaisons résultant de ces interactions sont des liaisons dites faibles car elles mettent en jeu des énergies faibles, de l'ordre de la dizaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Liaison covalente	Interaction de Van der Waals
-------------------	------------------------------

L'appellation « liaisons de Van der Waals » rassemble en fait trois contributions distinctes :

Type de molécules	Interactions
Interaction entre molécules polaires	Interactions de Keesom
Interaction entre molécules polaires et apolaires	Interactions de Debye
Interaction entre molécules apolaires	Interactions de London

2) Interaction dipôle permanent – dipôle permanent : interaction de Keesom (1912)

C'est d'abord **Keesom** qui a établi l'expression d'une première contribution aux **interactions de Van der Waals** : l'interaction entre dipôles permanents dans les molécules polaires. On l'appelle **effet d'orientation**.

Si on appelle p_1 et p_2 les normes des moments dipolaires des 2 molécules envisagées, l'énergie d'interaction de Keesom est :

$$E_K = -\frac{A_K \cdot p_1^2 \cdot p_2^2}{T \cdot d^6}$$

3) Interaction dipôle permanent – dipôle induit : interaction de Debye (1920)

En 1920, **Debye** a établi l'expression d'une nouvelle contribution, qui s'ajoute à la précédente lorsqu'elle implique deux molécules polaires. C'est l'interaction connue sous le nom de Debye, entre un dipôle permanent et un dipôle induit. On parle ici d' **effet d'orientation**.

Une molécule polaire **A** crée dans son voisinage un champ électrique. Ce champ électrique va induire une déformation du nuage électronique dans une molécule **B** voisine. **B** va posséder alors un moment dipolaire, qu'on qualifie d'induit.

L'énergie d'interaction de Debye est de la forme :

$$E_D = - \frac{A_D \cdot p^2 \cdot \alpha}{d^6}$$

La **polarisabilité** α permet d'estimer l'aptitude d'une molécule ou d'un atome à la déformation de son nuage électronique sous l'effet d'un champ électrique extérieur. La **polarisabilité** α est d'autant plus élevée que l'atome ou la molécule considérée est volumineux. Elle s'exprime en $C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$.

Molécule	p (Debye)	α ($C \cdot m^2 \cdot V^{-1}$)
Ar	0	1,66
CCl ₄	0	10,5
C ₆ H ₆	0	10,4
H ₂	0	0,819
NH ₃	1,47	2,22
HCl	1,08	2,63
HBr	0,80	3,61
HI	0,42	5,45

4) Interaction dipôle instantané – dipôle instantané : interaction de London (1930)

Il faudra attendre le développement de la mécanique quantique et les travaux de **London** en 1930 pour qu'une troisième contribution, la plus importante et la plus générale, soit explicitée.

A un instant t donné, la répartition électronique dans la molécule où l'atome n'est pas symétrique : la molécule possède un **moment dipolaire instantané** (dont la valeur moyenne à l'échelle macroscopique est nulle). Ce sont ces interactions entre moments dipolaires instantanés qui expliquent cette troisième contribution. Ce phénomène est aussi appelé **effet de dispersion**.

L'expression de l'interaction de London est la suivante :

$$E_L = - \frac{A_L \cdot \alpha_1 \cdot \alpha_2}{d^6}$$

5) Contribution totale : interaction de Van der Waals

Sous le terme d'**interactions de Van der Waals**, il y a donc trois contributions :

$$E_{\text{vdw}} = E_K + E_D + E_L$$

Molécules	p (D)	E_K (kJ/mol)	E_D (kJ/mol)	E_L (kJ/mol)	E_{vdw} (kJ/mol)
Ar	0	0	0	8,5	8,5
HCl	1,03	3,3	1,0	16,8	21,1
NH ₃	1,47	13,3	1,6	14,7	29,6
H ₂ O	1,84	36,4	1,9	9,0	47,3

On peut noter que les interactions de Debye sont relativement faibles, et que celles de Keesom et London sont élevées. Les interactions de London sont mêmes souvent les plus importantes sauf lorsque les molécules sont très polaires, comme l'eau.

6) Conséquences des forces (ou interactions) de Van der Waals

- **Températures de fusion**

Molécules	$T_{\text{fusion}} \text{ (K)}$
Ne	24
Ar	84
Kr	117
Xe	161

- **Solubilisation et miscibilité**

Plus les molécules d'un soluté peuvent donner d'interactions avec celles d'un solvant et plus grande sera la solubilité dans ce solvant - il en est de même pour la miscibilité de deux liquides.

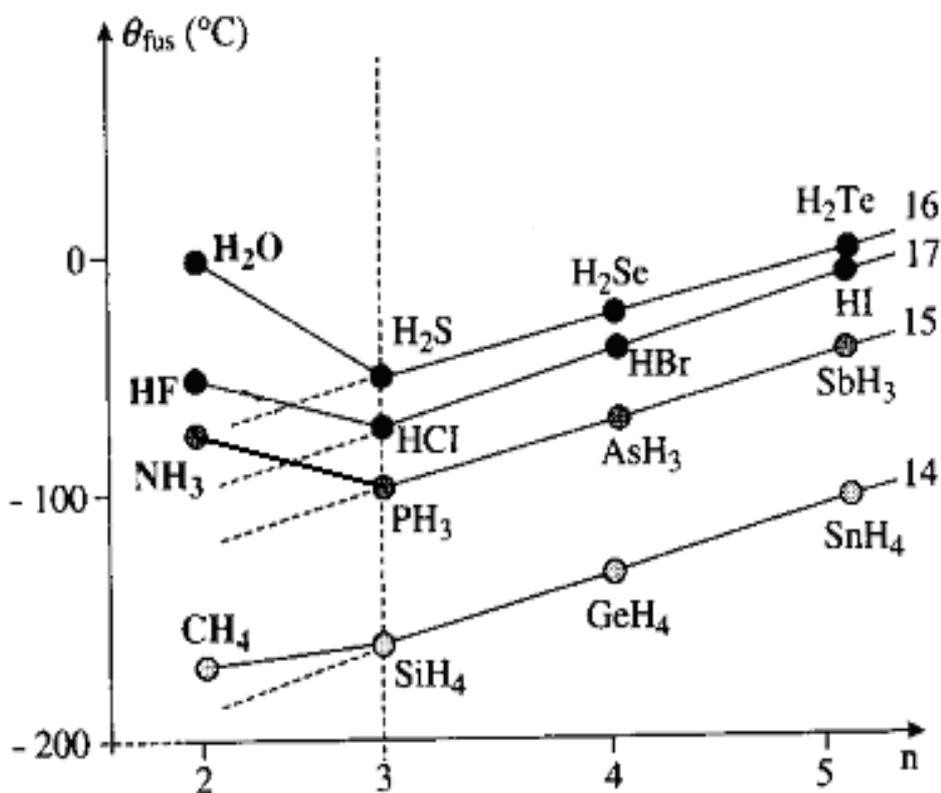
Exemples : HI et I₂.

III) La liaison hydrogène

1) Définition de la liaison hydrogène

Une **liaison hydrogène** se forme lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif X interagit avec un atome Y, électronégatif et porteur d'un doublet libre. X et Y sont des atomes petits et électronégatifs, tels N, F et O.

La liaison hydrogène explique les températures de changements d'état anormalement élevées de l'eau comme le montrent le graphe suivant :



2) Autres manifestations de la liaison hydrogène

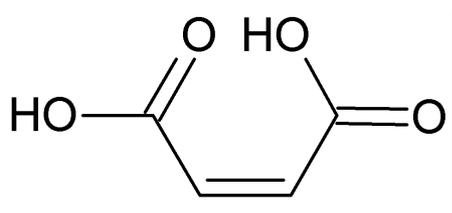
- Températures de changements d'état élevées des alcools comparées à celles d'alcane de mêmes masses molaires.

- Liaisons hydrogènes intramoléculaires :

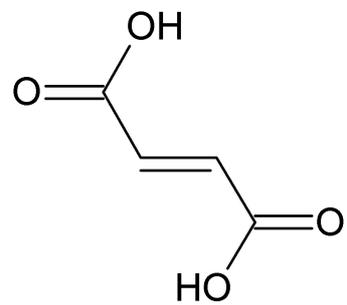
Dans le cas où il existe des **liaisons hydrogène intramoléculaires**, il y a donc moins de liaisons hydrogène intermoléculaire et **cela diminue donc la cohésion entre les molécules** (ce qui se traduit par exemple par une diminution de la température d'ébullition « attendue théoriquement).

Exemple :

Acide maléïque ($T_{\text{fus}} = 130\text{ °C}$)



Acide fumarique ($T_{\text{fus}} = 286\text{ °C}$)



IV) Les solvants moléculaires

1) Définition

Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans provoquer de modification chimique.

Les solvants sont généralement utilisés en fonction de leur propriétés protiques et polaires.

Définitions : Un solvant **protique** (ou **protogène**) est un solvant dont les molécules sont potentiellement capables de céder un proton H^+ . Un solvant **polaire** est constitué de molécules qui possèdent un moment dipolaire.

Exemples

2) Dissolution et solvatation : les grandeurs qui caractérisent un solvant

Un solvant caractérisé par son **moment dipolaire p** et par sa **constante diélectrique, ou permittivité relative, ϵ_r** .

ϵ_r intervient dans la force de Coulomb qui s'exerce entre deux charges q et q' distantes de r :

Pour l'eau, la constante diélectrique vaut $\epsilon_r = 78$. L'eau est qualifiée de **solvant dissociant et dispersant**, car les paires d'ions sont dissociées .

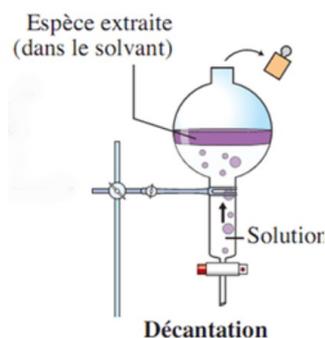
3) Extraction par solvant, lavage et relargage

- **Principe de l'extraction liquide/liquide**

Pour extraire une espèce chimique dissoute dans une solution on utilise un autre solvant qui va dissoudre également cette espèce.

- **Matériel**

L'extraction liquide-liquide discontinue s'effectue par l'agitation vigoureuse du solvant et de la solution à extraire dans une ampoule à décanter.

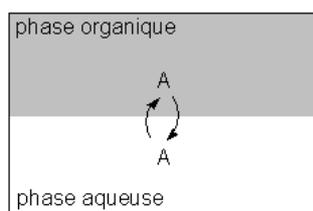


4) Constante de partage K et log P

Constante de partage K_p

On appelle **constante de partage K**, le rapport des activités chimiques d'un soluté entre deux phases.

Soit une espèce A partagée entre une phase aqueuse et une phase organique.



L'équilibre de la réaction est :

$$A_{(aq)} = A_{(org)}$$

La constante de partage s'écrit alors :

Log P

Le Log P, aussi appelé Log K_{ow} , est une mesure de l'équilibre de partage d'un composé entre le solvant eau (w) et le solvant octan-1-ol (o).

L'équilibre de la réaction est :

$$A_{(aq)} = A_{(octan-1-ol)}$$

Le log P s'écrit donc :

Intérêt du log P

Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou lipophile d'une molécule :

- $\text{LogP} > 0$:
- $\text{LogP} < 0$:
- $\text{LogP} = 0$:

Le logP rend compte de la tendance d'une molécule à s'accumuler dans les membranes biologiques des organismes vivants.

Exemples des substances :

Substances	Log P
Paracétamol	0,49
Ibuprofène	3,7
Methamphétamine	2,7

V) Amphiphilie

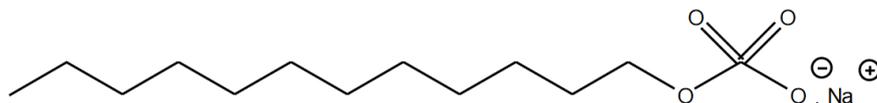
1) Structure

Une espèce chimique est dite **amphiphile** quand elle possède à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe.

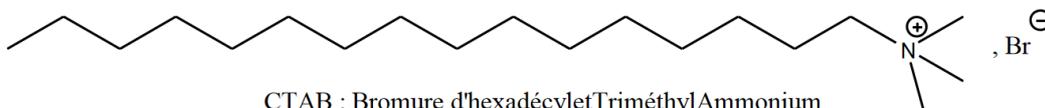
Groupe hydrophobe :

Groupe hydrophile :

Exemples :



SDS : Dodecyle Sulfate de Sodium



CTAB : Bromure d'hexadécyleTriméthylAmmonium

2) Micelles

Lorsque les composés amphiphiles sont dissous dans l'eau, ils se placent tout d'abord en surface :

Puis au-delà de la concentration micellaire critique (CMC), ils forment des micelles :

Applications :

- Stabilisation d'un mélange de deux liquides non miscibles :



Une **émulsion** est un mélange hétérogène de deux substances liquides non miscibles, l'une étant dispersée sous forme de petites gouttelettes dans l'autre. Le mélange reste stable grâce à un troisième ingrédient appelé émulsifiant.

- En biologie :

La **membrane cellulaire** de presque tous les organismes vivants et de nombreux virus est constituée d'une **bicouche lipidique**. Les **lipides** sont des molécules amphiphiles constituant la matière grasse des organismes vivants.

