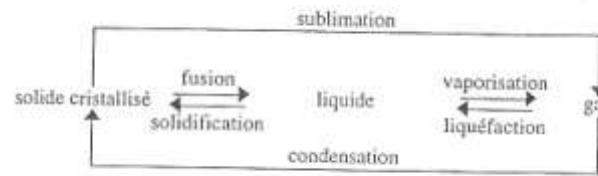


Les liaisons faibles.

1- Nécessité d'existence des liaisons faibles.	p. 1
2- La liaison de Van der Waals.	p. 2
a- Les termes attractifs et répulsifs.	p. 2
b- Le terme répulsif.	p. 6
c- La liaison d'un point de vue énergétique.	p. 6
d- Influence sur les constantes physiques.	p. 7
3- La liaison hydrogène.	p. 9
a- Existence d'anomalies.	p. 9
b- Conditions d'existence.	p. 9
c- Quelques applications.	p. 10
4- Solvants, solubilité et miscibilité.	p. 13
a- Dissolution d'un composé non ionisable.	p. 13
b- Dissolution d'un composé ionisable.	p. 14
c- Extraction liquide-liquide.	p. 16
d- Composés hydrophiles et hydrophobes.	p. 17

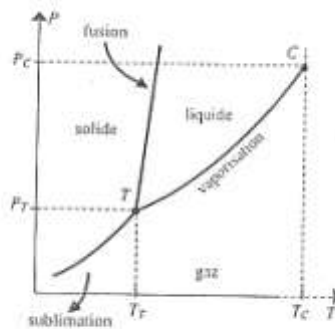
Nécessité d'existence des liaisons faibles.

Les différents changements d'état du corps pur :



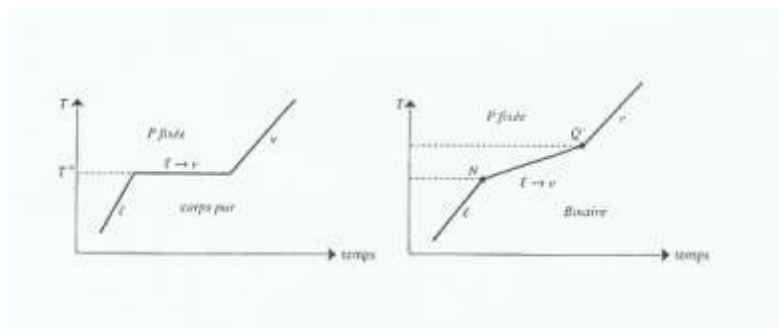
Il est nécessaire, pour que les différents états de la matière existent et se différencient, que des interactions existent entre les différentes structures chimiques présentes, car lors d'un changement d'état la structure chimique n'est pas modifiée.

Diagramme d'équilibre (p,T) du corps pur :



A une pression donnée, un corps pur change d'état à température fixe : c'est la **température de changement d'état**. Le point triple T est le seul point pour lequel les trois phases peuvent coexister. Au-delà du point critique C, il n'est pas possible de différencier un liquide d'un gaz. On parle alors d'état fluide.

On peut donc, pour savoir si un corps est pur, réaliser un changement d'état à pression fixe et voir si la courbe d'analyse thermique présente un pallier horizontal :



Malheureusement, certains mélanges particuliers (azéotropes, hétéroazéotropes, mélanges indifférents, eutectiques) peuvent se comporter comme des composés purs..... Il faut donc prendre des précautions.

2- La liaison de Van der Waals.

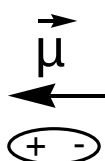
e- Les trois termes attractifs.

Interactions de type électrostatique :

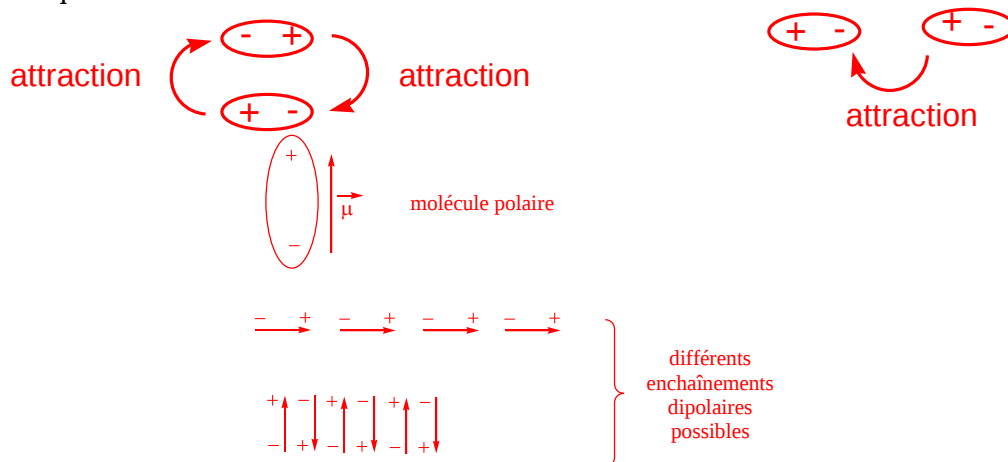
On peut décrire la liaison de Van der Waals de manière électrostatique. On peut considérer qu'elle correspond à la somme de 3 termes attractifs et d'un terme répulsif à très grande distance. Les trois termes attractifs correspondent à des interactions entre dipôles électrostatiques, pouvant être permanents, induits ou instantanés.

Keesom : dipôle permanent- dipôle permanent.

Si les deux molécules sont polaires, elles possèdent chacune un moment dipolaire. On peut donc les schématiser de la manière suivante:



Deux molécules polaires peuvent alors s'associer grâce à des forces d'attraction de type électrostatique:



Des calculs qui dépassent de loin notre programme montrent que leur énergie d'interaction est:

$$U_K(r) = -\frac{A_K}{r^6} \text{ où } r \text{ est la distance entre les deux dipôles.}$$

A_K est la constante de Keesom. Elle dépend de la température et du moment dipolaire des molécules μ .

Exemple : Interactions entre molécule d'acide chlorhydrique.

Debye : dipôle permanent- dipôle induit.

Notion de dipôle induit

Si la molécule 1 est polaire et la molécule 2 est apolaire, il existe une attraction entre les deux molécules. Cet effet repose sur la **polarisabilité** des molécules.

Cette **polarisabilité** caractérise l'aptitude du nuage électronique de toute molécule à se déformer sous l'influence d'un champ extérieur $\vec{E}$: il y a alors apparition d'un **moment dipolaire induit** $\vec{\mu}_{\text{induit}}$.

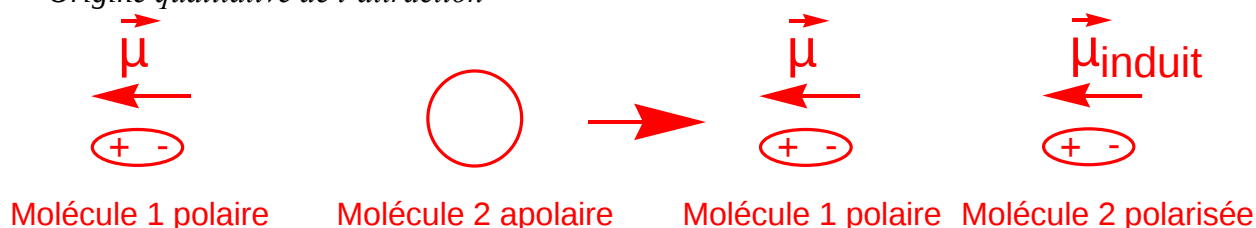
Si l'on note α le coefficient de **polarisabilité**, on a: $\vec{\mu}_{\text{induit}} = \alpha \vec{E}$.

La **polarisabilité** α traduit l'aptitude du nuage électronique à se **déformer** sous l'influence d'un champ électrique.

α varie comme le rayon atomique (ou ionique): plus l'atome est gros, plus les électrons externes sont loin du noyau et ils sont donc plus sensibles au champ électrique extérieur.

Par exemple, dans la série des halogènes : $\alpha_{\text{I}} > \alpha_{\text{Br}} > \alpha_{\text{Cl}} > \alpha_{\text{F}}$.

Origine qualitative de l'attraction



Des calculs montrent que leur énergie d'interaction est :

$$U_D(r) = -\frac{A_D}{r^6} \text{ où } r \text{ est la distance entre les deux dipôles.}$$

A_D est la constante de Debye. Elle dépend de la température et du moment dipolaire permanent de la molécule 1 et de la polarisabilité α de la molécule 2.

Exemple : Interaction entre molécules d'eau et gaz rare : existence d'hydrate de krypton Kr, 6 H₂O.

London : interaction dipôle instantané- dipôle induit.

Comment expliquer que les gaz rares finissent par passer en phase condensée ?

$$T_{\text{fusion}}(\text{Ne}) = 24,5 \text{ K}$$

$$T_{\text{ébullition}}(\text{Ne}) = 27,1 \text{ K sous } 1 \text{ atm}$$

Il s'agit de gaz monoatomique apolaire et pourtant il doit donc exister des interactions entre ces atomes parfaitement apolaires !

Même lorsque deux molécules sont apolaires, elles peuvent exercer entre elles une force attractive de Van der Waals.

A chaque instant, le barycentre des charges positives d'une molécule (noyaux) et le barycentre des charges négatives (nuages électroniques) ne sont pas confondus. **Elles possèdent donc un moment dipolaire instantané.**

En moyenne, si la molécule est symétrique, le mouvement incessant des électrons conduit à un moment dipolaire moyen nul: la molécule est apolaire.

Cependant, le moment dipolaire instantané de la molécule crée dans son environnement un champ électrique instantané, susceptible d'induire, à chaque instant un moment dipolaire induit instantané de la molécule 2 comme dans le cas de l'effet de Debye.

C'est en fait un effet **purement quantique** qui conduit à des interactions dipôle-dipôle (même entre molécules non polaires) qui se traduisent par une énergie d'interaction de la même forme que précédemment :

$$U_L(r) = -\frac{A_L}{r^6} \text{ où } r \text{ est la distance entre les deux molécules.}$$

A_L est la constante de London. Elle dépend de la température et des polarisabilités des molécules 1 et 2.

Remarque

Ces interactions dipôle induit - dipôle induit existent dans tous les cas même lorsque l'une des deux molécules, ou les deux molécules sont polaires. Elles s'ajoutent alors aux interactions dipôle permanent – dipôle permanent et aux interactions dipôle induit – dipôle induit.

L'interaction entre molécules de dihydrogène a été interprétée par London en 1930 selon un modèle quantique.

La somme des trois effets précédents conduit à une énergie potentielle attractive globale pour les deux molécules :

$$U(r) = U_K(r) + U_D(r) + U_L(r) = -\frac{A_{vdW}}{r^6}$$

Selon la structure des molécules, un ou plusieurs termes interviennent.

La force d'attraction de Van der Waals s'exerce à très courte portée. Elle décroît rapidement quand r croît.

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu est d'une dizaine de kJ.mol⁻¹.

Le tableau suivant donne, pour différentes molécules, les contributions des trois termes à l'énergie d'interaction totale.

Molécule	α (Å ³)	μ (D)	% permanent-permanent	% permanent-induit	% induit-induit
Ne	0,39	0	0	0	100
CH ₄	2,60	0	0	0	100
HCl	2,63	1,08	9	5	86
HBr	3,61	0,78	2	2	96
HI	5,44	0,38	0,1	0,5	99,4
NH ₃	2,26	1,47	34	9	57
H ₂ O	1,48	1,85	69	7	24
			Terme prépondérant pour les molécules très polaires		Terme prépondérant le plus souvent

A part pour les molécules très polaires comme l'eau c'est l'interaction de type London qui est majoritaire !!!!

f- Le terme répulsif.

Sous l'effet des forces attractives de Van der Waals, les molécules ne devraient cesser de se rapprocher jusqu'à fusionner. L'existence de forces répulsives à très courte distance empêche cette fusion.

Cette répulsion est due à la non-interpénétrabilité des nuages électroniques des molécules.

L'énergie de cette répulsion est représentée par un potentiel du type:

$$E_R = \frac{a}{r^n}$$

avec a une constante

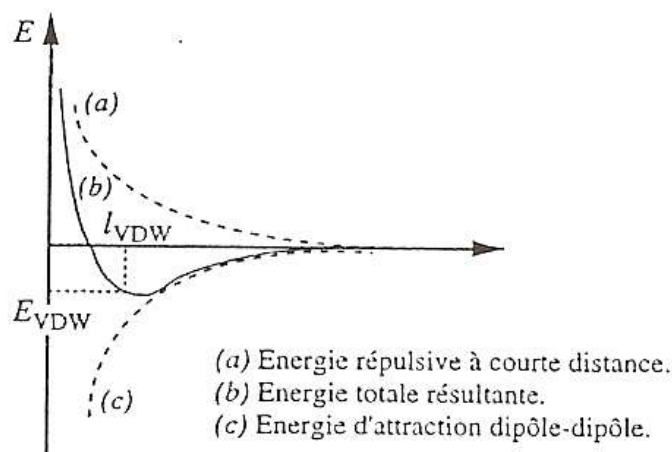
n , un entier dont la valeur dépend du modèle utilisé. En général, $n = 10$.

g- La liaison d'un point de vue énergétique.

La prise en compte de toutes ces interactions conduit à **l'existence d'un puits de potentiel**, correspondant à une distance d'équilibre et à une énergie de stabilisation.

La superposition des énergies décrites précédemment conduit à:

$$E = \frac{a}{r^n} - \frac{A_{VDW}}{r^6}$$



Energie de la liaison : 1 à 10 kJ.mol⁻¹
Longueur de liaison : 0,3 à 0,5 nm

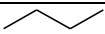
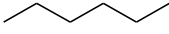
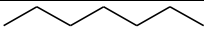
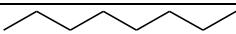
h- Influence sur les constantes physiques.

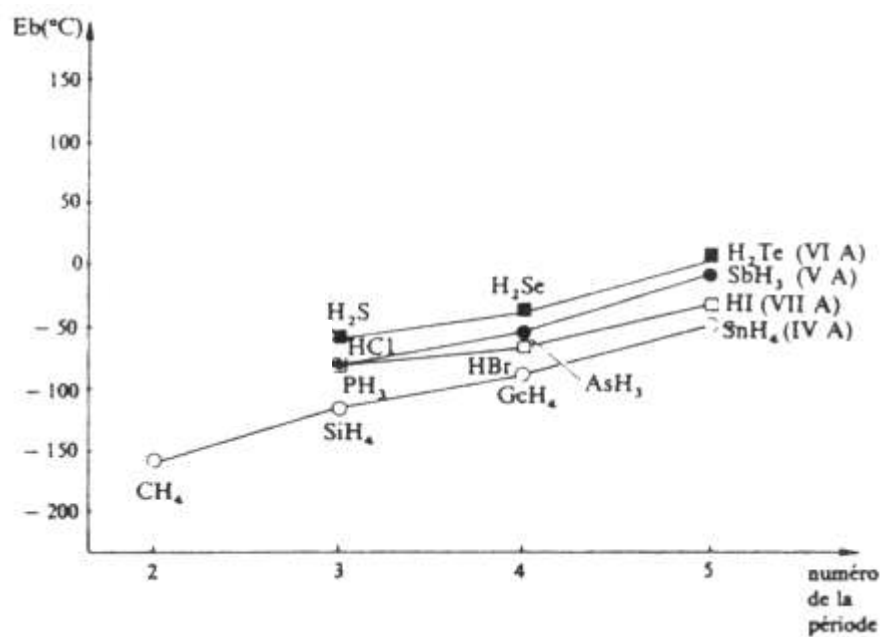
Les interactions de Van Waals augmentent en intensité avec la taille des structures par augmentation du nombre de dipôle en interaction, d'où une augmentation des températures de fusion, ébullition et sublimation.

	He	Ne	Ar
T_{eb} (°C)	-269	-246	-189
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈
T_{eb} (°C)	-161,5	-88,6	-42,1

Le passage d'un corps pur de la phase solide à la phase liquide (**fusion**) ou de la phase liquide à la phase gazeuse (**ébullition**) est dû à la rupture des liaisons à l'origine de la cohésion.

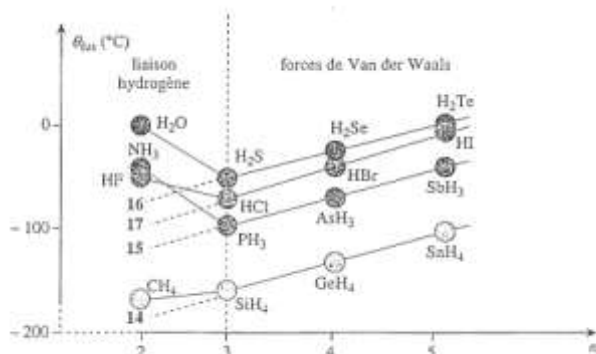
Donc plus la liaison assurant la cohésion des solides et liquides est forte et plus les températures de changement d'état, sous une pression donnée seront élevées.

Alcane	formule brute	T_{eb} (°C)
Butane	C ₄ H ₁₀ : 	-0,5
Pentane	C ₅ H ₁₂ : 	36,1
Hexane	C ₆ H ₁₄ : 	68,7
Heptane	C ₇ H ₁₆ : 	98,4
Octane	C ₈ H ₁₈ : 	125,7



3- La liaison hydrogène.

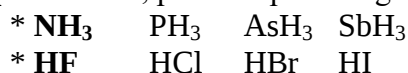
a- Existence d'anomalies.



Par extrapolation sur la série H_2O , H_2S , H_2Se et H_2Te , l'eau devrait sous une atmosphère geler à -120°C et bouillir à -75°C .

H_2S est un gaz à température ambiante sous une atmosphère (1,013 bar, $1,013 \cdot 10^5$ Pa) alors que l'eau est liquide.

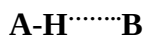
Le même phénomène, pour l'espèce en gras, se produit aussi pour les deux séries suivantes :



Il existe donc dans certains composés (HF , H_2O , NH_3) des interactions faibles d'un autre type et plus énergétique que les liaisons de Van der Waals, car elles inversent la tendance.

b- Conditions d'existence.

Pour que des liaisons hydrogène existent, il est nécessaire que le motif suivant soit présent dans la structure :



avec $\text{A} = \text{O}, \text{N}, \text{F}$ et $\text{B} = \text{O}, \text{N}, \text{F}, \text{S}$.

A doit être petit et très électronégatif, afin d'obtenir une polarisation très forte de la liaison A-H. B doit avoir des propriétés de base de Lewis et être petit, pour permettre un rapprochement important des deux espèces. Du point de vue géométrique, les trois atomes A, H et B impliqués dans une liaison hydrogène sont, quand cela est possible, alignés. La liaison A-H est, en général, légèrement plus longue que dans la molécule isolée, ce qui indique un léger affaiblissement.

La théorie actuelle fait de cette liaison hydrogène un cas particulier des liaisons de Van der Waals de type interaction dipôle-dipôle. Mais elle est 10 fois plus fortes en énergie et plus courte en longueur. Il existe plusieurs descriptions de cette liaison hydrogène mais elle n'est, à l'heure actuelle, pas encore parfaitement comprise. Elle est tout de même principalement de **nature électrostatique**.

Energie de la liaison : quelques $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Longueur de liaison : 0,25 à 0,30 nm

c- Quelques applications.

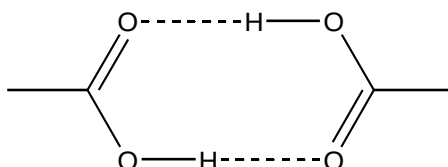
« Anomalies » d'évolution de constantes physiques :

L'eau H_2O devrait bouillir à une température plus faible que le sulfure d'hydrogène H_2S car l'atome d'oxygène a un numéro atomique est faible que l'atome de soufre, et on ne tient compte que de la liaison de Van der Waals. Mais la liaison hydrogène existe dans l'eau est pas dans le sulfure d'hydrogène. Ceci induit des interactions plus fortes entre molécules d'eau qu'entre molécules de sulfure d'hydrogène, ce qui explique une plus forte température d'ébullition pour l'eau que pour le sulfure d'hydrogène.

On peut expliquer de cette manière toutes les anomalies relevées dans la partie a-.

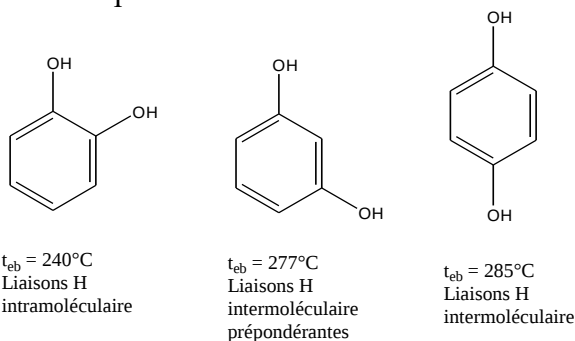
Existence d'édifices particuliers :

Les liaisons hydrogène intermoléculaires permettent d'expliquer la formation d'association entre structure. Par exemple, en phase gazeuse, l'acide éthanoïque, se dimérise. Deux liaisons hydrogène intermoléculaires stabilisent fortement ses dimères :



Liaisons inter- et intra-moléculaires :

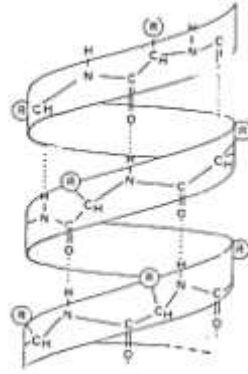
Les trois isomères de l'hydroxyphénol n'ont pas la même température d'ébullition. En effet, pour faire passer un liquide à l'état gazeux, il faut casser les liaisons faibles intermoléculaires. Plus il y a de liaisons faibles intermoléculaires, plus la température d'ébullition sera élevée. Les liaisons hydrogène un intramoléculaire sont conservés en phase gazeuse. On comprend ainsi pourquoi l'isomère ortho a une température plus faible que l'isomère méta, elle-même plus faible que celle de l'isomère para.



Importance en biologie pour la structure tridimensionnelle :

La structure des membranes cellulaires s'explique par la formation de liaisons de Van der Waals entre les chaînes hydrocarbonées des phospholipides.

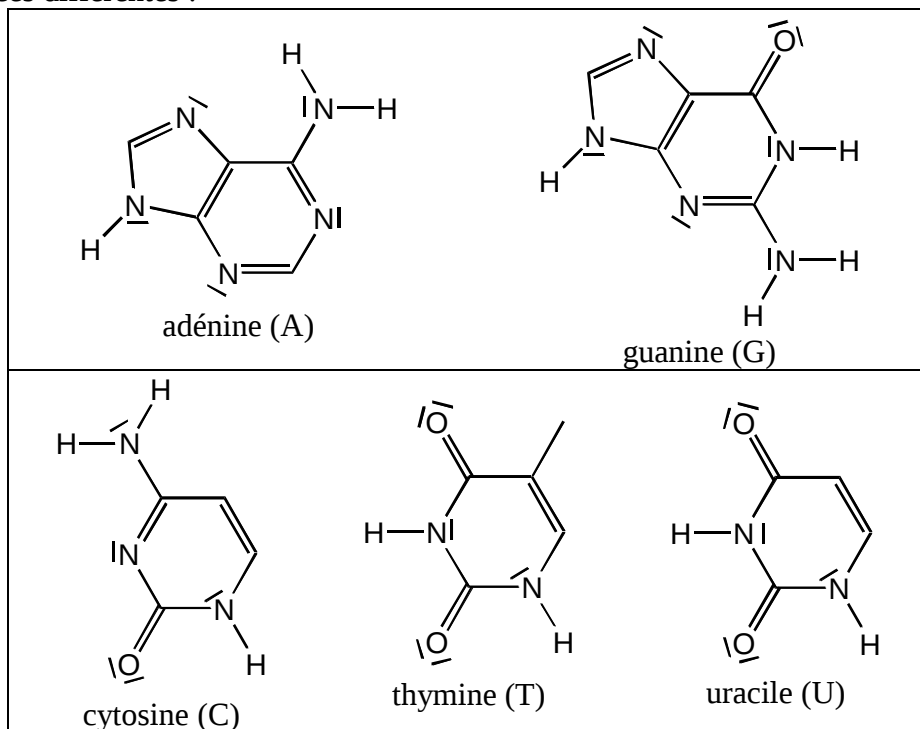
Stabilisation de l'hélice α des structures protéiques, par formation de liaisons hydrogène entre eux les CO et NH des liaisons peptidiques ou amides.

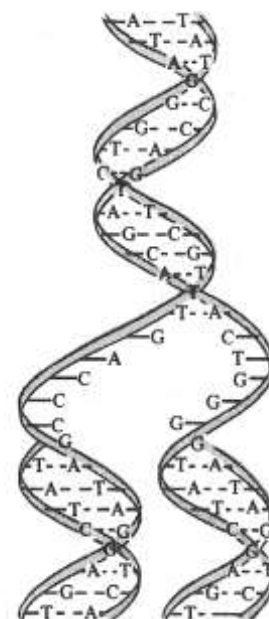
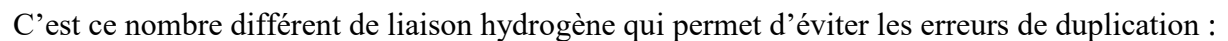


Double hélice de l'ADN, lecture de l'alphabet génétique.

La structure secondaire des protéine (hélice α ou feuillet β), l'enroulement de l'hélice de l'ADN s'expliquent par la formation de liaison hydrogène entre les différents groupes fonctionnels des molécules.

Prenons le cas de l'enroulement de l'hélice de l'ADN. Les acides nucléiques comportent des bases azotées différentes :



$$\begin{array}{cc} A & \leftrightarrow & T \\ G & \leftrightarrow & C \end{array}$$


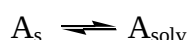
Pour les ARN messagers, les acides ribonucléiques thymine (T) sont remplacés par des acides ribonucléiques uracile (U) qui forment avec les acides ribonucléiques cytosine le même nombre de liaisons hydrogène.

4- Solvants, solubilité et miscibilité.

Les solvants jouent un rôle extrêmement important sur la **réactivité** du fait des interactions qu'ils donnent avec les solutés présents. C'est par ailleurs un milieu dans lequel les réactifs peuvent se rencontrer. Ils sont aussi utilisés lors des étapes de **purification** par extraction liquide-liquide, recristallisation et chromatographies. Mais ils posent des problèmes de **pollution** et de recyclage à l'échelle industrielle.

a- Dissolution d'un composé moléculaire non ionisable.

S'il s'agit d'une molécule A, on peut écrire l'équilibre de mise en solution :

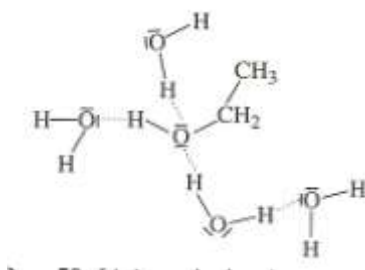


L'équilibre de dissolution est alors plus ou moins déplacé en fonction des interactions plus ou moins favorables entre le solvant et le soluté. Ces interactions correspondent à l'existence de liaisons faibles de **type Van der Waals** ou **liaison Hydrogène**.

La liaison de Van der Waals est une interaction entre dipôles électrostatiques constituée de trois termes attractifs de Keesom, Debye et London (mis à part pour les molécules très polaires, le terme de London est prépondérant) et un terme répulsif à courte distance, conduisant à l'existence d'un puits de potentiel (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La liaison Hydrogène est du même type mais d'intensité plus forte. Elle fait en effet intervenir une liaison très polarisée A-H (avec A = O, N ou F très petit, très électronégatif) en interaction avec un atome B d'une autre molécule (liaison H intermoléculaire) ou de la même molécule (liaison H intramoléculaire) (avec B = O, N, F ou S très petit très électronégatif). L'énergie des liaisons H est de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

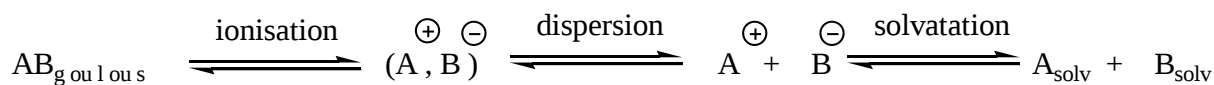
Une molécule A se solubilise bien dans un solvant S si les interactions que donnent A avec le solvant sont du même type que celles que donnent A avec elle-même ou le solvant avec lui-même.



L'éthanol est miscible en toutes proportions avec l'eau.

b- Dissolution d'un composé donnant des ions.

Il y a trois phases dans la mise en solution de ce composé :



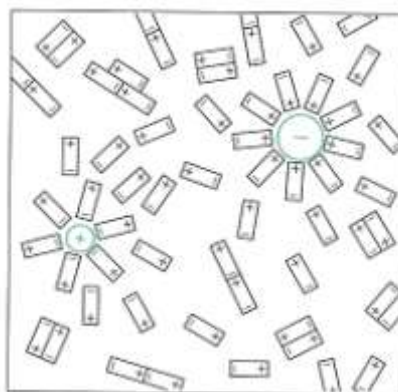
Les deux premières étapes sont endothermiques, la troisième est exothermique, ce qui justifie le fait qu'une mise en solution d'un composé ionisable puisse être globalement endo-, a- ou exo-thermique.

Le passage de AB, préalablement polarisé à la paire d'ion est lié à l'**effet ionisant** du solvant. Les facteurs dont dépend cet effet sont au niveau microscopique le moment dipolaire μ et la polarisabilité α du solvant. A l'échelle macroscopique c'est relié à ϵ_r la permittivité diélectrique relative.

La séparation des deux ions est liée à l'**effet dispersant** ou **dissociant** du solvant. Pour cel il est nécessaire que le solvant ait un fort ϵ_r afin que la force d'attraction coulombienne soit la plus faible possible :

$$\|\vec{F}\| = \frac{|qq'|}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$$

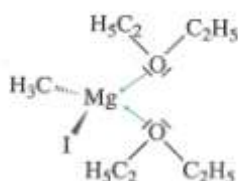
Par ailleurs l'intensité des interactions ions-solvant est d'autant plus forte que la charge de l'ion est élevée et que l'ion est petit (cas de création d'un fort champ électrostatique par l'ion).



Différentes catégories de solvants :

solvants	non polaires	ϵ_r	p (D)	polaires					
				aprotiques	ϵ_r	p (D)	protogènes	ϵ_r	p (D)
non dissociants	hexane	1,9	0	éthoxyéthane	4,2	1,25	acide éthanoïque	6,2	1,5
	cyclohexane	2,0	0	tétrahydrofuranne	2,4	1,7			
	tétrachlorométhane	2,2	0	éthanoate d'éthyle	6,0	1,85			
	benzène	2,3	0	pyridine 	12,3	2,2			
	sulfure de carbone	2,6	0		15				
intermédiaires				propanone	20,7	2,7	éthanol	24,3	1,7
				hexaméthyl-phosphoryltriamide			méthanol	32,6	1,65
				P(N(CH ₃) ₂) ₃ (H.M.P.T.)	19,6	5,5			
				diméthylformamide (D.M.F.)					
					36,7	3,8			
dissociants				nitrométhane CH ₃ -NO ₂	38,6	3,1			
		40			40			40	
				diméthylsulfoxyde			eau	78,5	1,8
					48,9	3,9		109,5	3,4
				(D.M.S.O.)			éthanamide		
								182,4	3,8
							N-méthylformamide		

La solvation joue un rôle très important sur la réactivité en stabilisant ou déstabilisant un réactif ou un produit. Par exemple la synthèse des organomagnésiens ne peut être réalisée que dans des solvants du type bases de Lewis aprotique, type étheroxyde ou amine tertiaire de manière à stabiliser suffisamment l'organomagnésien pour réussir à le synthétiser, puis à le faire réagir de manière pas trop violente :



c- Extraction liquide-liquide.

L'eau (molécule très polaire **protique**), solvant universel, donne fortement des liaisons H.

Les solvants organiques (hydrocarbures, benzène, éther, acétone : molécules aprotiques peu ou pas polaires) donnent des liaisons de type Van der Waals.

Un composé se solubilise bien ou se mélange bien avec un solvant s'il donne le même type d'interactions avec lui-même et avec le solvant.

L'eau et l'éthanol sont miscibles en toutes proportions. En effet ce sont des molécules polaires protiques qui donnent toutes deux des liaisons hydrogène.

L'eau et l'huile sont non miscibles. En effet, l'huile possède de longues chaînes hydrogénocarbonées apolaires qui donnent uniquement des interactions de type Van der Waals. On parle alors de liaison hydrophobe.

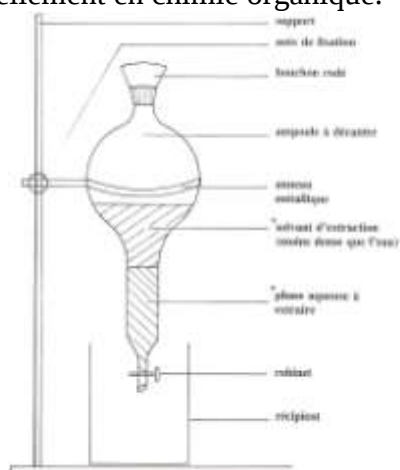
L'acide benzoïque Ph-COOH est non soluble dans l'eau mais soluble dans l'acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{-CO-O-CH}_2\text{-CH}_3$. Par contre, si on arrache le proton de cet acide pour obtenir un ion acétate PhCOO^- , celui-ci se solubilise dans l'eau. L'eau est en effet quasiment le seul solvant capable de solubiliser des ions.

Remarques :

La **solvatation** est le phénomène d'interaction entre un **soluté** et un **solvant**.

Les ions sont solvatés par l'eau et pas par les solvants organiques.

Tout ceci est à la base de la technique d'**extraction liquide-liquide** utilisée pour purifier les produits essentiellement en chimie organique.

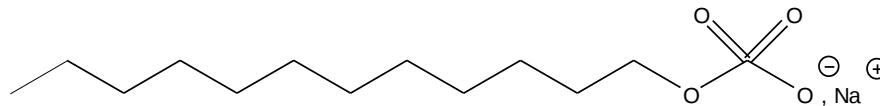


Dans cette technique de purification courante, on utilise deux solvants non miscibles, l'eau et un solvant organique, puis on utilise les différences de propriétés de solubilité dans les deux solvants des différents composés à séparer. Tout ce qui est ionique passe dans l'eau, les molécules organiques neutres restent en phase organique. Certaines molécules organiques ionisables, les bases en milieu acide et les acides en milieu basique, sont ionisées pour passer en phase aqueuse et séparées ainsi des autres molécules organiques. Une neutralisation des ions correspondants fera repasser la molécule en phase organique. Pendant ces opérations on utilisera l'ampoule à décanter pour agiter fortement le mélange et pour récupérer sélectivement chaque phase.

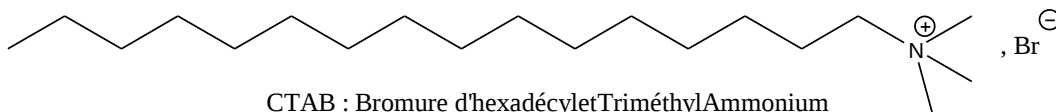
d- Composés hydrophiles et hydrophobes.

On appelle composé hydrophile un composé se dissolvant bien dans l'eau, et composé hydrophobe une espèce insoluble dans l'eau.

Il existe des composés amphiphile, possédant une tête hydrophile et une queue hydrophobe. La tête hydrophile est d'ailleurs en général ionique et la queue hydrophobe correspond en général à une longue chaîne hydrogénocarbonée :



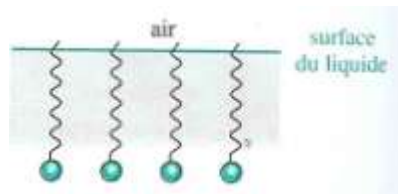
SDS : Dodecyle Sulfate de Sodium



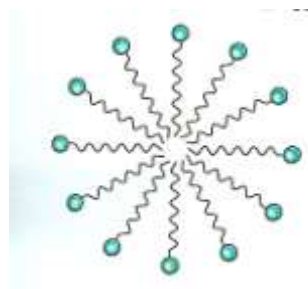
CTAB : Bromure d'hexadécyleTriméthylAmmonium

Ces composés sont des tensioactifs, des émulsifiants, des détergents et des agents de transfert de phase.

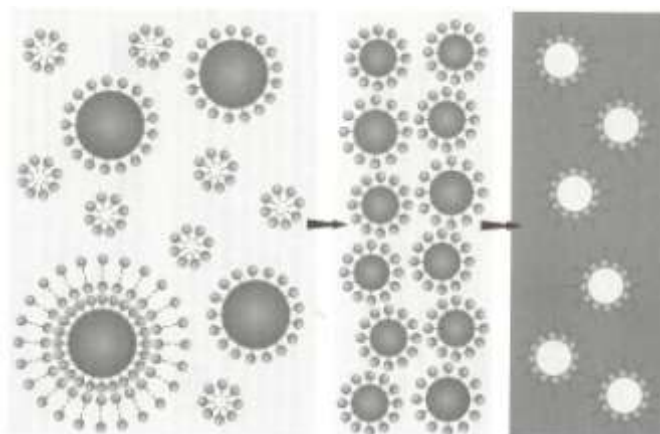
Lorsqu'ils sont dissous dans l'eau, ils se placent tout d'abord en surface et modifie la tension superficielle :



Puis au-delà de la C.M.C (Concentration Micellaire Critique), ils forment des micelles directes ou inverses :

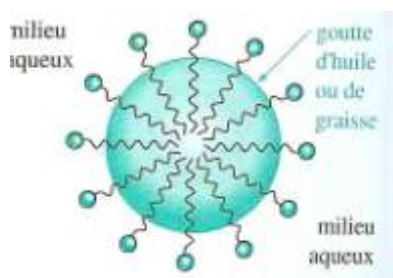


Pour stabiliser un mélange de deux liquides immiscibles, on peut utiliser un **émulsifiant** (exemple : eau + huile + jaune d'œuf = mayonnaise (**émulsion**)).

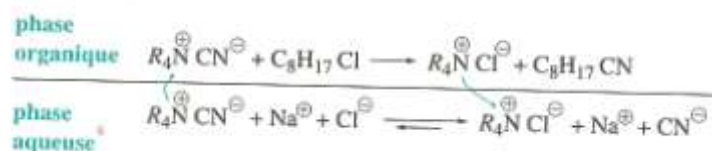


Le jaune d'œuf apporte des molécules amphiphiles, possédant une queue hydrophobe et une tête hydrophile, représentées ci-dessus par le bâton et la sphère. Ces structures se placent à l'interface entre les deux phases non miscibles. On obtient ainsi des émulsions ou **micelles**. Le schéma ci-dessus présente le passage d'une micelle directe (goutte d'huile dans une phase aqueuse) à une micelle inverse ou (goutte d'eau dans une phase organique).

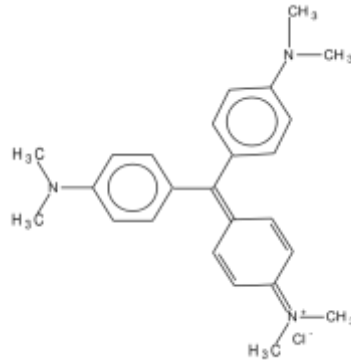
Ce genre de structure présente de nombreuses applications en agroalimentaire, en cosmétiques, et en chimie des détergents :



Les micelles permettent de faire de la catalyse par transfert de phase, comme illustré dans l'exemple suivant d'une S_N2 d'un dérivé chloré par un ion cyanure :



On peut aussi en cinétique faire de la catalyse micellaire ou de l'inhibition micellaire. L'hydrolyse en milieu basique du cristal violet est inhibée en présence de SDS et catalysée en présence de CTAB :



Enfin les bicouches lipidiques constitutives des parois des cellules animales sont constituées de molécules amphiphiles :

