

les forces intermoléculaires

- Les forces intermoléculaires sont impliquées dans les changements de phase de la matière.

➤ CHANGEMENTS DE PHASE :

| | | | |
|-----------|---|---------|------------------------|
| • Solide | → | liquide | <i>Fusion</i> |
| • Liquide | → | solide | <i>Solidification</i> |
| • Liquide | → | gaz | <i>Vaporisation</i> |
| • Gaz | → | liquide | <i>Liquéfaction</i> |
| • Solide | → | gaz | <i>Sublimation</i> |
| • Gaz | → | solide | <i>Cristallisation</i> |

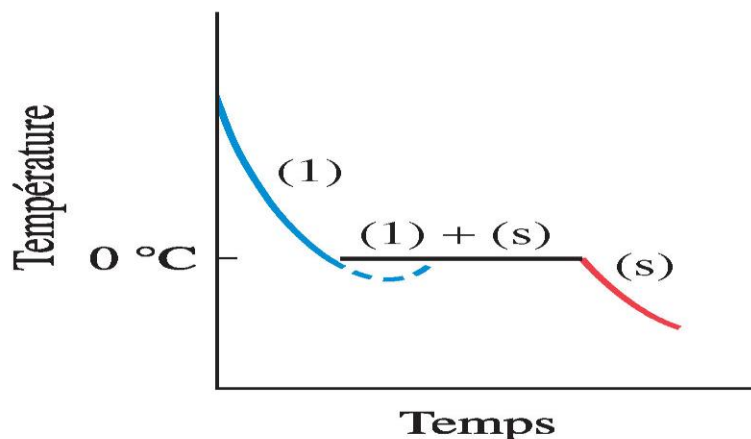
➤ La vaporisation et la pression de vapeur

- La vaporisation arrive lorsque les molécules se trouvant à la surface d'un liquide possèdent une énergie cinétique qui dépasse suffisamment l'énergie moyenne du système pour échapper aux forces d'attraction intermoléculaires exercées par leurs voisins.

➤ Les changements de phase relatifs à un solide

Fusion, point de fusion et chaleur de fusion

- Dans un solide, le mouvement des atomes/molécules qui le constituent se limite à des vibrations par rapport à un point fixe.
- En chauffant, ces vibrations deviennent plus intenses, jusqu'à ce qu'elles soient assez fortes pour que la structure ordonnée du solide soit détruite;
- On parle alors de **fusion**, qui est le passage du solide vers le liquide.
- On peut déterminer le **point de fusion** d'un solide à l'aide d'une **courbe de refroidissement** :

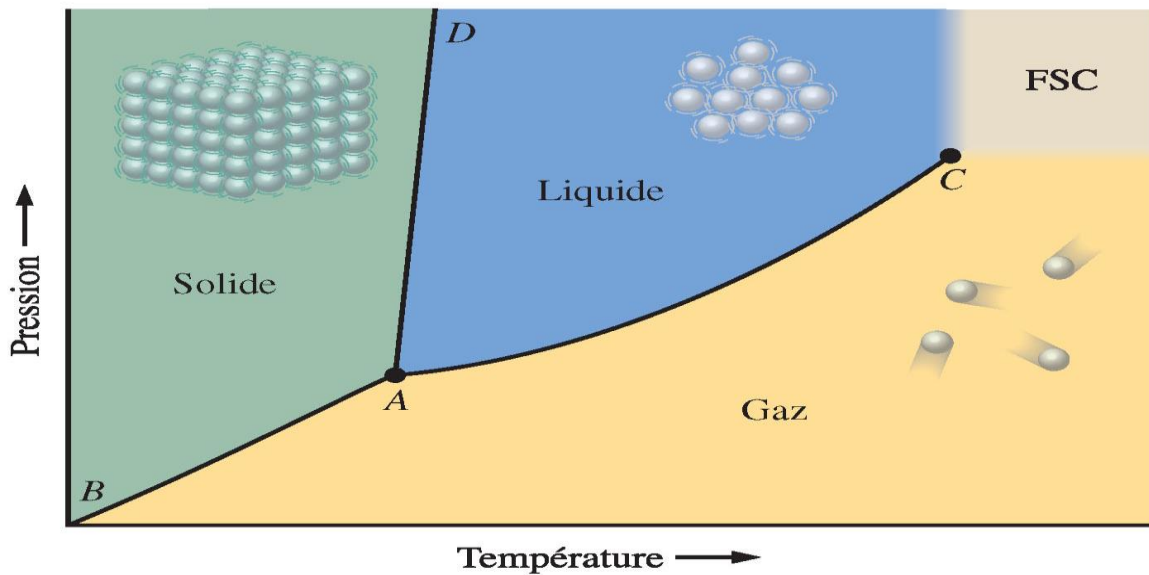


▲ **Figure 8.7** Courbe de refroidissement de l'eau
© ÉDITIONS DU RENOUVEAU PÉDAGOGIQUE

- On remarque que lorsque les 2 phases sont présentes simultanément (lors de la formation du solide), la température du système ne change pas;
- La partie pointillée représente la **surfusion**, qui se produit notamment lorsqu'on refroidit rapidement un liquide. Les atomes/molécules n'ont alors pas le temps de se structurer en solide, et la température peut momentanément baisser sous le point de fusion attendu.

➤ **Le point triple**

- Il existe un état où une substance peut exister simultanément en phase gazeuse, liquide et solide;
- Cet état est appelé le **point triple**.
- Pour l'eau, le point triple se situe à 0,0098°C et à 0,611 kPa.



▲ **Figure 8.10 Exemple de diagramme de phases représentant les températures, les pressions et les états physiques d'une substance**
 © ÉDITIONS DU NOUVEAU PÉDAGOGIQUE

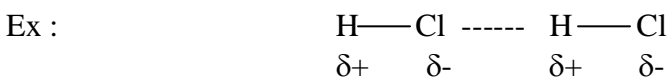
- Sur le graphique :
 - A-B: courbe de sublimation (s + g)
 - A-C: courbe de pression de vapeur (l + g)
 - A-D: courbe de fusion (s + l)
 - A: point triple (s + l + g)
 - C: point critique
 - FSC: fluide supercritique

➤ **Les forces de Van der Waals**

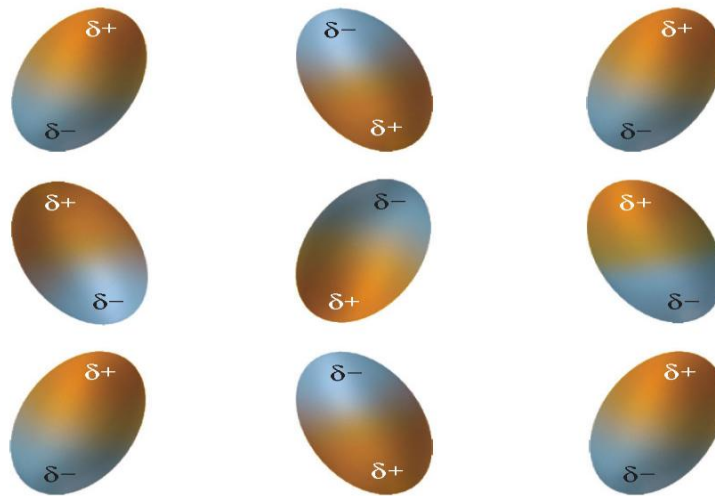
- Les particules dans les liquides et les solides sont retenues proches les unes des autres par des forces d'attraction de divers types.
- Dans les liquides et les solides covalents, ces forces sont appelées **forces intermoléculaires**.
- Ces forces influencent :
 - Les points de fusion et d'ébullition
 - La structure 3D de grosses molécules (ADN, protéines)
 - La solubilité des gaz, liquides et solides dans différents solvants

1- Interaction dipôle – dipôle, ou de Keesom

- Keesom: attraction entre **dipôles permanents**, i.e. entre 2 molécules polaires.



- Cl est plus électronégatif que H ;
- Les molécules orientent leurs pôles et s'attirent entre elles.



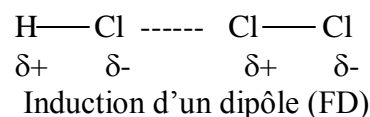
▲ **Figure 8.19 Interactions dipôle-dipôle**
© ÉDITIONS DU RENOUVEAU PÉDAGOGIQUE

- Il en résulte un réseau moléculaire ordonné, créant ainsi une force de cohésion qui retient les molécules ensemble.
- Les forces d'attraction s'additionnent dans les 3 dimensions.

2- Interaction dipôle – dipôle induit, ou de Debye

- Debye: attraction entre **un dipôle permanent et un dipôle induit**, i.e. entre une molécule polaire et une molécule non polaire.

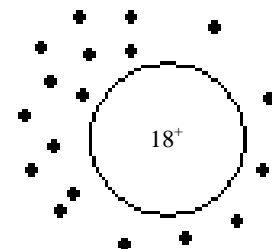
- Ex: H-Cl et Cl-Cl



- Cl₂ est plus près de Cl^{δ-} que de H^{δ+};
- Les e⁻ de Cl₂ sont repoussés par Cl^{δ-} plus fortement qu'ils ne sont attirés par H^{δ+}.
- Le nuage électronique de Cl₂ s'éloigne de HCl.
- Il y a apparition d'un dipôle induit.

3- Forces de dispersion de London

- London: attraction entre **dipôle instantané et dipôle induit**.
- Dipôle instantané?
 - En moyenne les e⁻ sont répartis symétriquement autour du noyau.
 - À un instant donné (clic photo!!) :
- Les charges ne sont pas réparties symétriquement (momentanément);
- Formation d'un dipôle instantané par surplus de charges d'un côté.



- Les molécules (ou atomes) voisins subissent l'action de se dipôle; il s'ensuit un dipôle induit.
- Ce phénomène se produit en continu, pour tous les atomes/molécules de la substance;
- **Par conséquent, les forces de London sont souvent prédominantes entre les atomes/molécules.**

➤ Polarisabilité

- Polarisabilité: facilité avec laquelle le nuage électronique peut être déformé;
- Dépend surtout du nombre d'électrons.
- Reflète la facilité avec laquelle un dipôle est induit dans un atome ou une molécule.

| | | | | | | |
|-----------|----|----|----|----|----|----|
| Ex: | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
| nb d'e- : | 2 | 10 | 18 | 36 | 54 | 86 |

- Le nombre d'électrons ↑ de He à Rn
- La polarisabilité ↑ " " " "
- Le moment dipolaire ↑ " " " "
- L'intensité des F_{London} ↑ " " " "
- Il est plus difficile de séparer des atomes de Rn que des atomes de He
- T_f et T_{eb} ↑ de He à Rn

Ex : polarisabilité et point d'ébullition

- Plus la polarisabilité est grande, plus le point d'ébullition (et de fusion) va être élevé.
- Ex:

| | | | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|------|-----|
| | He | Ne | Ar | Kr | Xe | Rn |
| T_{eb} : | -269 | -246 | -186 | -152 | -107 | -62 |
| | | | | | | °C |
- On peut faire le même raisonnement avec les molécules F_2 , Cl_2 , Br_2 et I_2 .
- **Donc, plus la polarisabilité des atomes / molécules est grande, plus les forces intermoléculaires entre eux / elles sont grandes.**

Forces intermoléculaires et forme de la molécule

- Les forces de dispersion (London) sont plus grandes si les molécules ont une grande masse molaire et/ou sont de forme allongée.
- Ex: les chaînes de carbone (alcanes)
 - CH_4 (gazeux)
 - CH_3CH_3 (gazeux)
 - $CH_3CH_2CH_3$ (gazeux)
 - $CH_3CH_2CH_2CH_3$ (gazeux)
 - $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$ (liquide)
 - $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ (liquide)
- Plus la molécule est longue, plus les forces de London sont importantes; on passe de gazeux à liquide.
- Les ramifications sur les chaînes ont également un effet sur les forces de London
- On constate également que les forces intermoléculaires sont généralement plus grandes dans une substance polaire que dans une substance non polaire de masse molaire comparable.
- Ex: CH_3CH_3 est gazeux, CH_3CH_2OH est liquide.

Intensité relative des forces intermoléculaires

- Attractions entre :
 - molécules polaire et polaire : L, K, D
 - molécules polaire et non polaire : L, D
 - molécules non polaire et non polaire : L

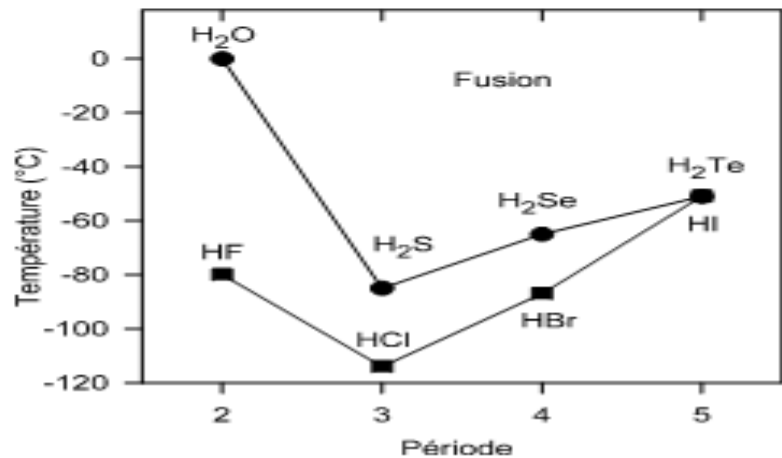
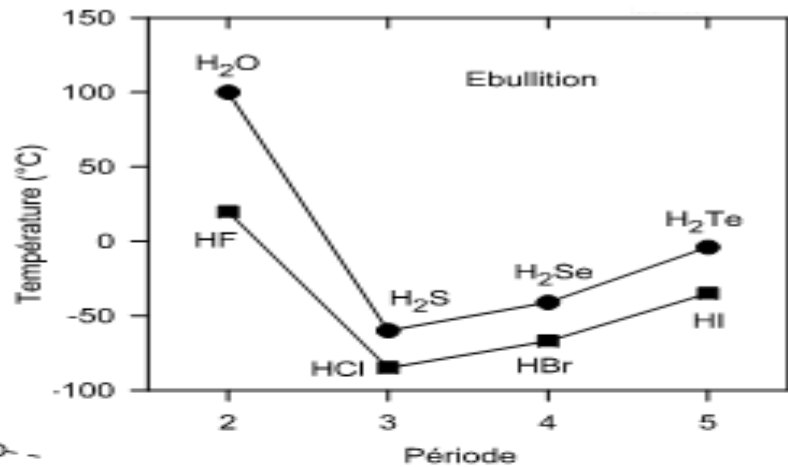
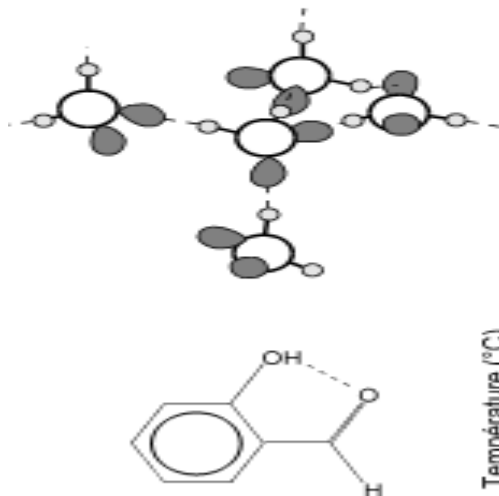
- Intensité relative : $F_L > F_K > F_D$

Ex:

| | $T_{\text{éb}} (^{\circ}\text{C})$ |
|---------------|------------------------------------|
| H_2 | -252,8 |
| Br_2 | 58,78 |
| ICl | 97,4 |

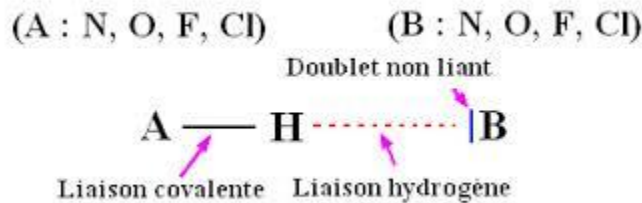
- H_2 et Br_2 : non polaire donc F_L seulement
- F_L de $\text{Br}_2 > F_L$ de H_2 ; $T_{\text{éb}}$ de $\text{Br}_2 > T_{\text{éb}}$ de H_2 .
- Br_2 et ICl : même nb d'e- donc F_L de $\text{Br}_2 = F_L$ de ICl
- ICl est polaire: $F_L + F_K + F_D$
- Attractions dans $\text{Br}_2 <$ attractions dans ICl
- $T_{\text{éb}}$ de $\text{ICl} > T_{\text{éb}}$ de Br_2 .

➤ Les liaisons hydrogène : Mise en évidence :

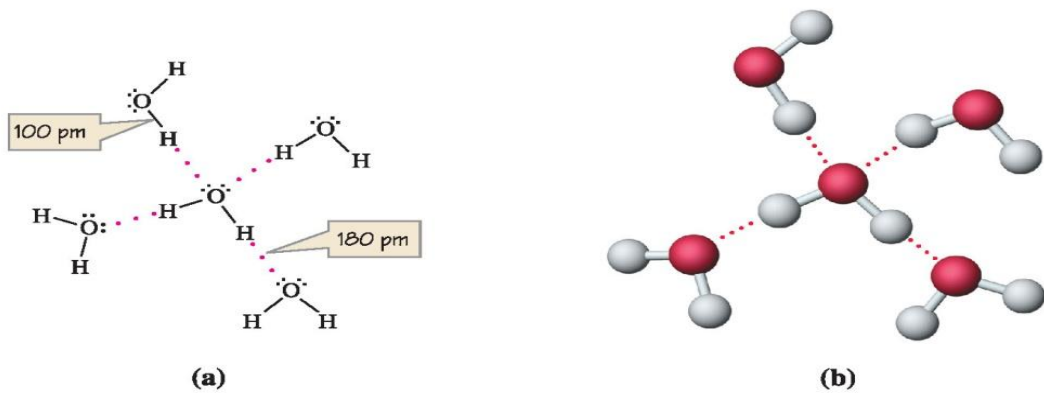


Les représentations graphiques montrent que les composés H₂O et HF présentent des températures de changement d'état anormalement élevée par rapport à leurs homologues de la même colonne de la classification périodique. Ainsi sans les fortes interactions de Keesom l'eau devrait être gazeuse à température ambiante ce qui n'aurait pas permis à la vie de se développer sur terre. Une autre implication importante des liaisons Hydrogène est qu'elles sont responsables de la structure tridimensionnelle en hélice des brins d'ADN.

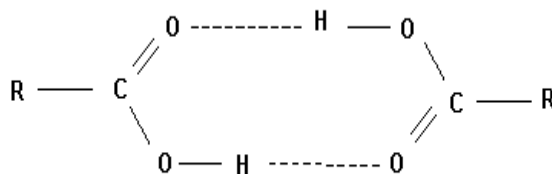
Définition : La **liaison hydrogène** ou **pont hydrogène** est une **force intermoléculaire** impliquant un **atome d'hydrogène** et un atome électronégatif comme l'**oxygène**, l'**azote** et le **fluor**. L'intensité d'une liaison hydrogène est intermédiaire entre celle d'une **liaison covalente** et celle des **forces de van der Waals**.



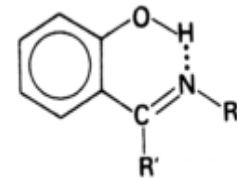
- Ce sont des interactions **entre 2 molécules distinctes, ou à l'intérieur de la même molécule**.



▲ **Figure 8.20 Liaisons hydrogène de l'eau**
© ÉDITIONS DU RENOUVEAU PÉDAGOGIQUE



Exemple de dimère dans les acides carboxyliques



- **Intensité relative: liaison H \gg $F_L > F_K > F_D$**
- Ces forces expliquent pourquoi l'eau bout à 100°C (présence de liaisons hydrogène) et que le méthane est gazeux (absence de liaisons hydrogène).
- Ces interactions jouent un rôle important dans la structure des protéines.