

Cristaux moléculaires : liaisons intermoléculaires

1.1. Polarisation, polarisabilité, pouvoir polarisant

Liaison polarisée

C'est une liaison covalente (mise en commun d'un ou plusieurs doublets d'électrons) entre deux atomes d'électronégativités différentes. Sur l'exemple d'une liaison simple, le nuage électronique est déplacé vers l'atome le plus électronégatif, ce qui crée un décalage entre le barycentre des charges positives contenues dans les noyaux et le barycentre des charges négatives du nuage électronique.

Moment dipolaire permanent (conséquence de l'existence de liaisons polarisées)

Voir définition en physique : vecteur qui a comme direction l'axe joignant les barycentres, comme sens du \vec{p} vers le +, comme norme le produit $q \cdot d$, q valeur absolue commune des charges, d distance qui les sépare. En chimie, on choisit d'implanter les charges sur les noyaux et de chiffrer q en % de charge élémentaire. C'est le % de liaison ionique. Si la molécule est polyatomique et contient plusieurs liaisons polarisées, le moment dipolaire total est la somme vectorielle des moments dipolaires individuels des liaisons.

Molécule polarisable

Quelle possède ou non un moment dipolaire permanent, la molécule peut voir son nuage électronique se déformer sous l'effet d'un champ électrique extérieur, créé par un ion ou par le dipôle permanent d'une autre molécule. Elle acquiert alors un moment dipolaire induit, de même direction et de même sens que le champ appliqué, dont la norme est proportionnelle au champ extérieur et à une grandeur caractéristique de la molécule : la polarisabilité, notée α , exprimée avec une unité de volume (vous pouvez vérifier que le quotient d'un moment dipolaire par un champ électrique est homogène à un volume). Cette grandeur traduit la capacité du nuage à se déformer, elle est d'autant plus grande que le nuage électronique est étendu, puisque alors les électrons extérieurs sont loin du noyau, donc il est facile de les déplacer « un petit peu ». On retient que, pour des structures de même type, les grosses molécules sont plus polarisables que les petites. Et on vérifie dans le tableau ci-dessous, à la colonne α (en Angström, pas envie de le retaper en nm^3)

Tableau 1.1 : Proportion comparée des trois termes de l'interaction attractive de van der Waals.
A 298 K, 1 kT/molécule = 2.478 kJ/mole.

| Molécules | $\alpha(\text{\AA}^3)$ | $\mu(\text{D})$ | $d_w(\text{\AA})$ | %Keesom | %Debye | %London | $U_w(\text{kT/molécule})$ |
|--------------------|------------------------|-----------------|-------------------|---------|--------|---------|---------------------------|
| Ne | 0.39 | 0 | 3.1 | 0 | 0 | 100 | 0.11 |
| Ar | 1.66 | 0 | 3.7 | 0 | 0 | 100 | 0.22 |
| Xe | 4.11 | 0 | 4.3 | 0 | 0 | 100 | 0.38 |
| CO | 1.98 | 0.11 | 4.0 | 0.006 | 0.0003 | 99.99 | 0.26 |
| CH ₄ | 2.60 | 0 | 4.0 | 0 | 0 | 100 | 0.60 |
| HCl | 2.63 | 1.08 | 3.6 | 9 | 5 | 86 | 1.38 |
| HBr | 3.61 | 0.78 | 3.8 | 2 | 2 | 96 | 1.53 |
| HI | 5.44 | 0.38 | 4.2 | 0.1 | 0.5 | 99.4 | 1.64 |
| CH ₃ Cl | 4.56 | 1.87 | 4.3 | 24 | 8 | 68 | 1.60 |
| NH ₃ | 2.26 | 1.47 | 3.2 | 34 | 9 | 57 | 2.51 |
| H ₂ O | 1.48 | 1.85 | 2.8 | 69 | 7 | 24 | 7.0 |

Pouvoir polarisant des cations

Ça cœst pour les cristaux ioniques, ça consiste à comparer les champs à la pœriphœrie des cations : en q/r^2 , donc dœautant plus fort que le cation est petit et/ou chargœ.

1.2. Liaison de Van der Waals

1.2.1. Interactions attractives à courte distance : Keesom, Debye, London.

Keesom : entre dipœles permanents qui sœalignent et sœattirent. Il faut donc fournir de lœnergie pour les sœparer, cette œnergie est donnœe dans la 4^{œme}

| | | | |
|---|----------------|---------------------------|--|
|  | < kT Faible | $\frac{1}{r^6}$ Courte | <i>Keesom</i> $\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3 (4\pi\epsilon_0)^2 kT r^6}$ |
|---|----------------|---------------------------|--|

colonne du tableau prœcœdent. Elle est dœautant plus grande que les moments dipolaires sont grands, mais elle est en $1/T$, souvent nœgligeable à T ambiante. Dans le tableau, r dœsigne la distance entre les deux particules qui interagissent.

Debye : entre un dipœle permanent et un dipœle induit.

| | | | |
|--|-----------------|---------------------------|--|
| <ul style="list-style-type: none"> Dipœle mobile-molœcule non polaire  | < kT Faible | $\frac{1}{r^6}$ Courte | <i>Debye</i> $\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^2}$ |
| <p><i>Dispersion</i></p> <ul style="list-style-type: none"> Deux molœcules non polaires  | ~ kT Moyenne | $\frac{1}{r^6}$ Courte | <i>London</i> $\frac{3}{4} \frac{h\nu\alpha^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$ |

London : entre dipœles instantanœs (oscillations des nuages, qui interagissent entre eux, donc oscillent en phase)

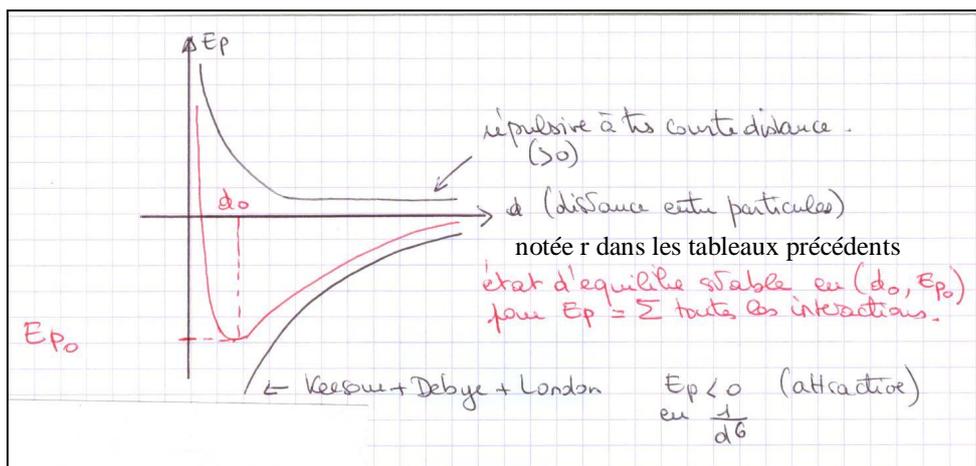
Ces deux sortes ne varient pas avec la tempœrature, et sont souvent prœdominantes à tempœrature ambiante. Cf. 1^{œr} tableau. Ővidemment, pour les molœcules qui nœont pas de moment dipolaire permanent, lœinteraction de London est seule et reprœsente 100% du total.

Donc pour comparer la soliditœ des associations, regarder dœabord la polarisabilitœ.

1.2.2. Interaction rœpulsive : à trœs courte distance

Si seules les interactions de Keesom, Debye et London se manifestaient (attractives), les particules sœcraseraient les une contre les autres. Mais quand les nuages commencent à se toucher, il apparaœt une rœpulsion à trœs courte distance. Lœinteraction de Van der Waals est la somme de toutes ces interactions attractives et rœpulsive.

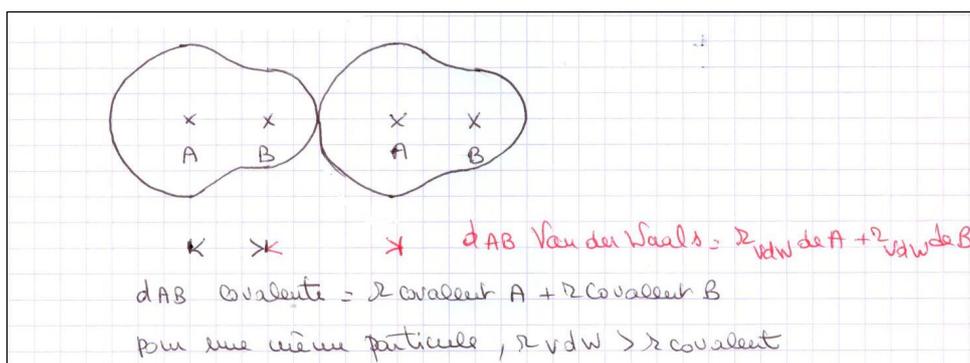
| Origine | Intensitœ | Portœe | Expression |
|---|--------------|---|-------------------------------------|
| <i>Rœpulsive</i>  | Trœs intense | $\frac{1}{r^9}$ à $\frac{1}{r^{16}}$ Trœs courte | $Ae^{-r/\lambda}$ $(\sigma/r)^n$ |



1.2.3. Bilan global : la liaison de Van der Waals, énergie et longueur.

Tout ça fait que globalement les particules se stabilisent à une distance d'équilibre, notée d_0 ci-dessus, que l'on déclare égale à la somme des rayons de Van der Waals. (Comme on a défini les rayons covalents, métalliques, ioniques).

L'énergie nécessaire pour séparer deux particules ($-E_{p0}$) est de l'ordre de quelques kJ/mol, c'est très faible, c'est l'énergie de la liaison de Van der Waals.



1.3. Liaison hydrogène

1.3.1. Interaction attractive coulombienne

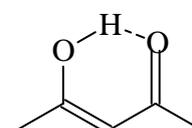
Même principe que Van der Waals, mais plus forte, et indépendante de la température. C'est une interaction entre charges et non entre dipôles.

1.3.2. Interaction répulsive à très courte distance

Exactement la même que dans la description de van des Waals

1.3.3. Bilan global : la liaison hydrogène, énergie et longueur

La superposition des deux interactions, attractive et répulsive, conduit à une distance d'équilibre, plus courte que Van der Waals et à une énergie de liaison, plus forte que Van der Waals (quelques dizaines de kJ/mol). Noter que la liaison hydrogène peut s'établir entre deux sites d'une même molécule (ex entre le OH et le O=C de la forme énolique de l'acétoacétate d'éthyle représenté ci-contre)



1.4. Liaisons intermoléculaires et cohésion des cristaux

1.4.1. Mesure de la cohésion

Par l'enthalpie de sublimation, qui se détermine par calorimétrie ou par l'équation de Van't Hoff ou Clapeyron simplifiée dans le cas d'une transition avec un état gazeux. On peut aussi avoir une idée du classement en comparant les températures de changement d'état.

1.4.2. Phénomènes en compétition

Si la liaison H est présente, elle « écrase » la liaison de Van der Waals. Or la liaison H n'existe que si on a un atome très électronégatif (en haut de la classification périodique) lié à un atome d'hydrogène. Sinon, la liaison de Van der Waals, qui existe toujours, est d'autant plus intense que l'atome mis en jeu est bas dans la classification périodique.

D'où les courbes suivantes, qui montrent les « anomalies » observées dans la tendance générale de l'évolution des températures de changement d'état (ébullition, ici, mais on a la même évolution pour la fusion). L'élément de la première ligne donne une substance particulièrement associée (liaison H), puis à partir de la deuxième ligne, la croissance est due à l'évolution des liaisons de Van der Waals.

Ce phénomène ne se produit pas dans la colonne du carbone, qui n'est pas assez électronégatif pour polariser sa liaison avec H.

1.5. Autres effets des liaisons intermoléculaires.

1.5.1. Miscibilité et solubilité : classification des solvants.

D'une façon générale, les substances associées par le même type de liaisons sont miscibles : les solvants associés par liaisons H, comme l'eau, dissolvent les substances présentant beaucoup de groupes OH, comme les sucres. Les solvants ne présentant pas de liaisons H, comme les hydrocarbures ou les hydrocarbures, dissolvent les substances associées par Van der Waals comme le diiode. Évidemment, si le soluté présente une partie de type hydrocarbure et une partie de type OH, il y a compétition et il faut regarder l'importance relative des deux parties. On peut avoir une miscibilité partielle (un peu de l'un dans l'autre ou un peu de l'autre dans l'un) avec le solvant. C'est le cas du phénol avec l'eau.

1.5.2. Influence sur les propriétés chimiques

La liaison H est stabilisante, elle stabilise donc les espèces qui la renferment. Par exemple, la forme énol de certains corps (cf. ex ci-dessus de liaison H intramoléculaire) ou bien certaines

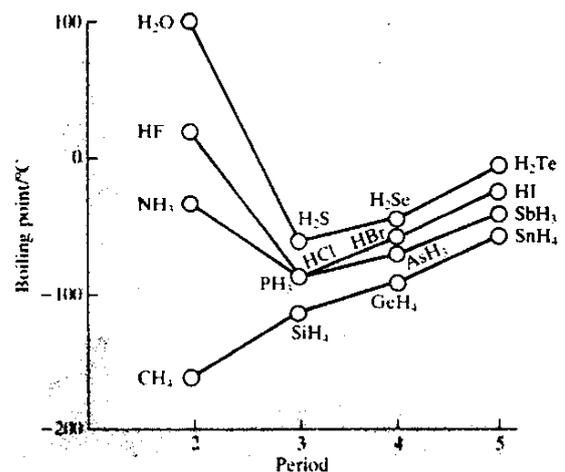
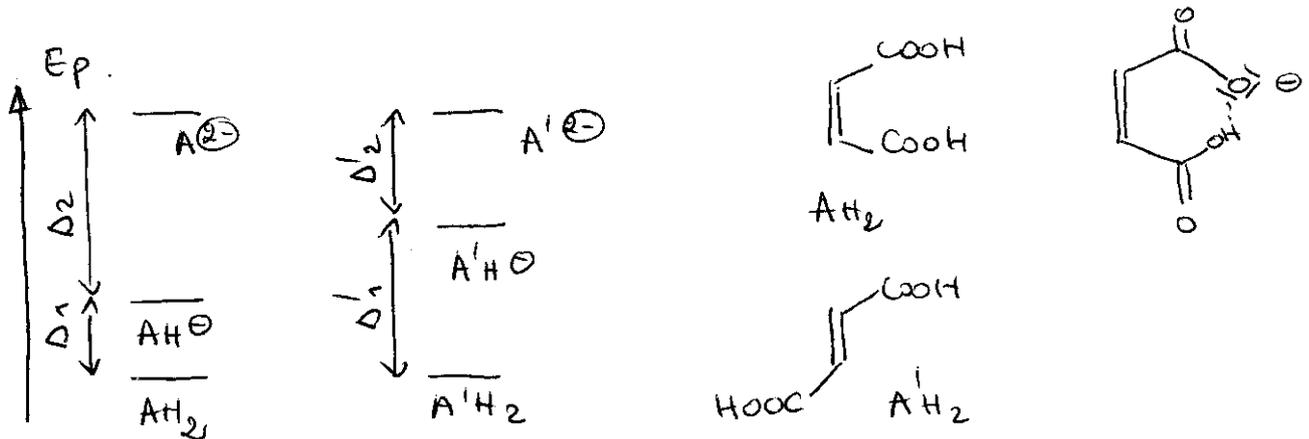


Fig. 9.7 Normal boiling points of p-block binary hydrogen compounds.

conformations (cf. conformation du diacide à la fin de la synthèse malonique, au moment de la décarboxylation)

On interprète aussi de cette façon les différences entre les pKa de diacides de structure voisine, avec dans l'un une monobase stabilisée par liaison H intramoléculaire et dans l'autre pas.

Ex : les pKa de l'acide maléique (isomère Z de l'acide butènedioïque) 1,8 et 6,1 et de l'acide fumarique (isomère E) 3,0 et 4,4. On voit qu'il est plus facile d'arracher le premier H⁺, et plus difficile d'arracher le 2^{ème} si la première base est stabilisée par liaison H, comme c'est le cas dans l'acide maléique. Dans la 1^{ère} base de l'acide fumarique, les sites concernés sont trop loin pour que la liaison H s'établisse.



1.5.3. Influence sur les propriétés spectroscopiques

En IR, les alcools présentent une bande large autour de 3500 cm⁻¹ quand ils sont purs ou en solution concentrée (O-H lié) et une bande fine à 3600 cm⁻¹ en solution diluée dans un solvant non protogène (O-H libre, plus forte que la liaison O-H liée, affaiblie par l'existence simultanée de la liaison hydrogène).

1.5.4. Autres associations

Hydrates et clathrates : solides moléculaires contenant plusieurs espèces, liées les unes aux autres par des liaisons de Van der Waals ou hydrogène.

Ex : hydrates de méthane (existent naturellement au fond des mers, réserve possible de hydrocarbures exploitables, ça brûle comme on voit sur la photo) ou glaces mixtes eau-ammoniac, détectées dans l'espace.

Définitions précises :

Clathrate, n.m.

Définition : Composé d'inclusion dans lequel la molécule incluse est enfermée dans une cage formée par la molécule hôte ou par un réseau de molécules hôtes.

Note : Du grec klathron, ôfermetureö.

Voir aussi : composé d'inclusion.

Composé d'inclusion

Définition : Composé dont l'un des composants forme une cavité de taille limitée ou un réseau cristallin dans lesquels sont logés la ou les entités moléculaires d'une seconde espèce chimique.

Note : L'attraction entre l'hôte et la ou les molécules incluses étant due à des forces de Van der Waals, il n'y a pas de liaisons chimiques fortes entre ces espèces.

Ci-contre : structure et combustion de l'hydrate de méthane.

