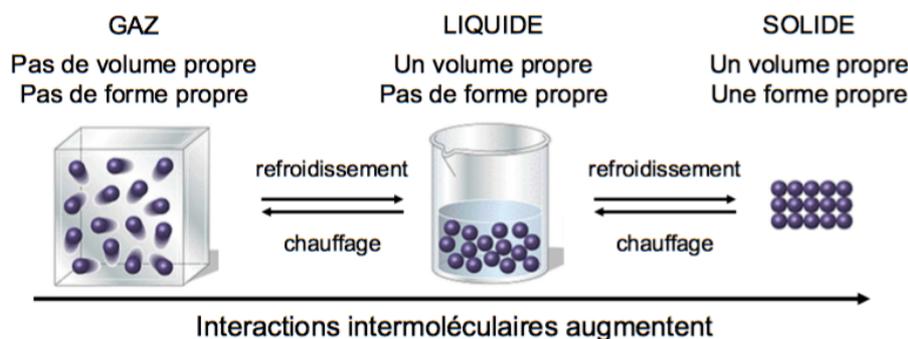


Les interactions faibles (Les liaisons faibles)

La liaison covalente possède une énergie de l'ordre de plusieurs centaines de KJ/mol (liaison forte) Les molécules obtenues n'ont pas une existence individuelle. La cohésion de phases solide ou liquide, les interactions en phase gazeuse nécessitent l'existence de forces d'interactions moléculaires.

Les liaisons faibles sont jusqu'à 20 fois plus faibles que les liaisons fortes (covalentes), leurs énergies E de dissociation varient entre 1 et 40 KJ/mol. Ces liaisons sont dues à des forces entre molécules où les possibilités de liaisons fortes sont déjà saturées

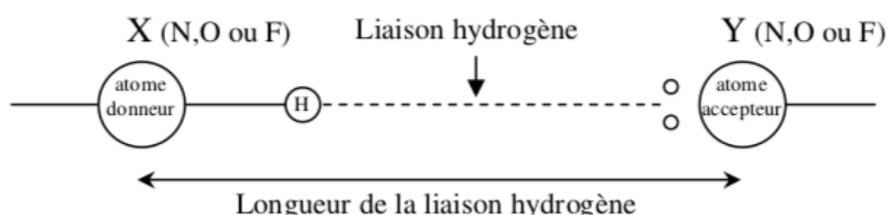


Si les molécules d'un corps **A** forment entre elles des interactions plus fortes que celles que forment les molécules d'un corps **B**, alors le corps **A** aura des températures de changement d'état plus élevées que celles du corps **B**.

Il existe deux types de liaisons faibles : - Liaisons hydrogène : 10 et 30 KJ/mol.
 - Liaisons Van Der Waals : 1 et 20 KJ/mol.

I- La liaison hydrogène

- La liaison hydrogène se produit entre un atome d'hydrogène déjà lié à un atome donneur fortement électro-négatif tels que le fluor ($X = 4$), l'oxygène ($X = 3,5$) et l'azote ($X = 3$), et un autre atome accepteur similaire qui est, lui aussi, déjà engagé dans une molécule.

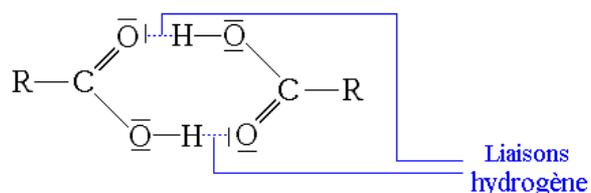


X: est un atome électronégatif habituellement O, N, F...

Y: est une molécule possédant un atome avec doublet libre (O, N, F) ou un anion **B⁻**.

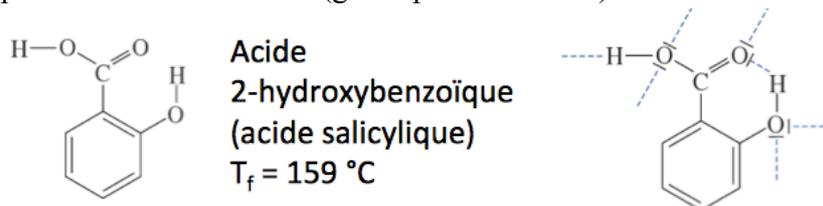
une interaction de type dipôle-dipôle, comme c'est le cas pour les liaisons de Van der Waals. L'atome donneur X (N, O ou F) fortement électronégatif et la tendance qu'a l'hydrogène de se polariser positivement, favorise la délocalisation des électrons de la liaison vers l'atome donneur.

- Ainsi les acides carboxyliques ont tendance à se dimériser via des liaisons hydrogène **intermoléculaires** :



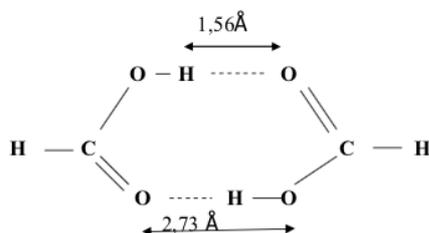
Il existe aussi des liaisons H **intramoléculaires** :

- Les dérivés du phénol possédant en ortho un groupement tel que « carbonyle », donnent lieu au phénomène de chélation (grec : pince de crabe) :



Pour caractériser la liaison hydrogène, plusieurs techniques d'analyses ont été utilisées :

Les méthodes de diffraction des rayons X, des électrons et des neutrons ont permis d'étudier divers assemblages, de mesurer angles et distances interatomiques et de prouver l'existence de la liaison hydrogène.

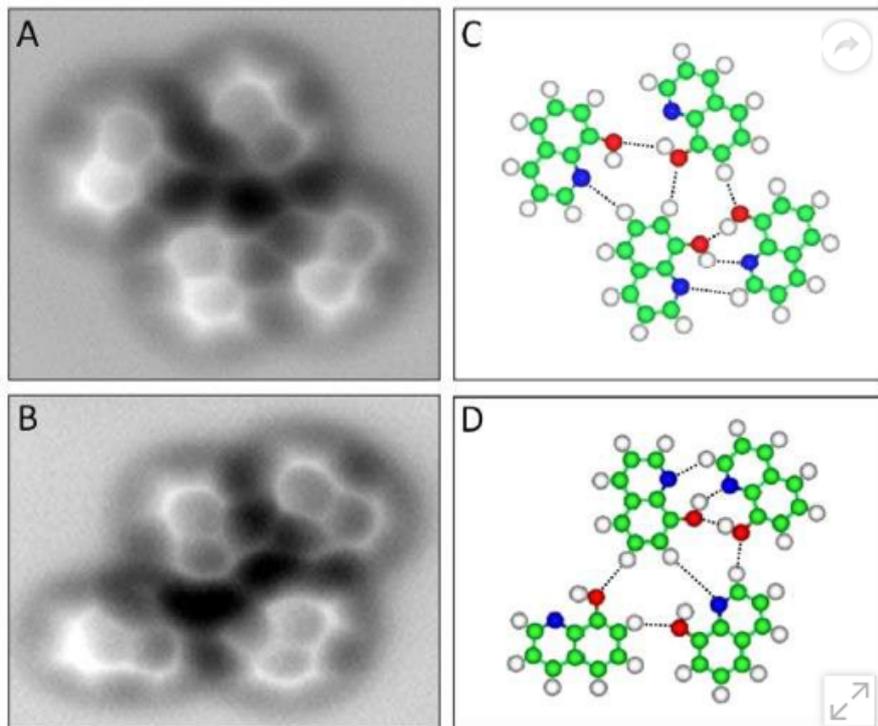


Méthodes spectroscopiques : elles permettent de détecter la formation de liaisons hydrogène.

Par exemple en spectroscopie infrarouge, la liaison O-H a une fréquence de vibration correspondant à un nombre d'onde de 3600 cm⁻¹ quand cette liaison est libre.

La formation d'une liaison hydrogène affaiblit la liaison O-H et se traduit par une diminution de la fréquence jusqu'à 3300 cm⁻¹.

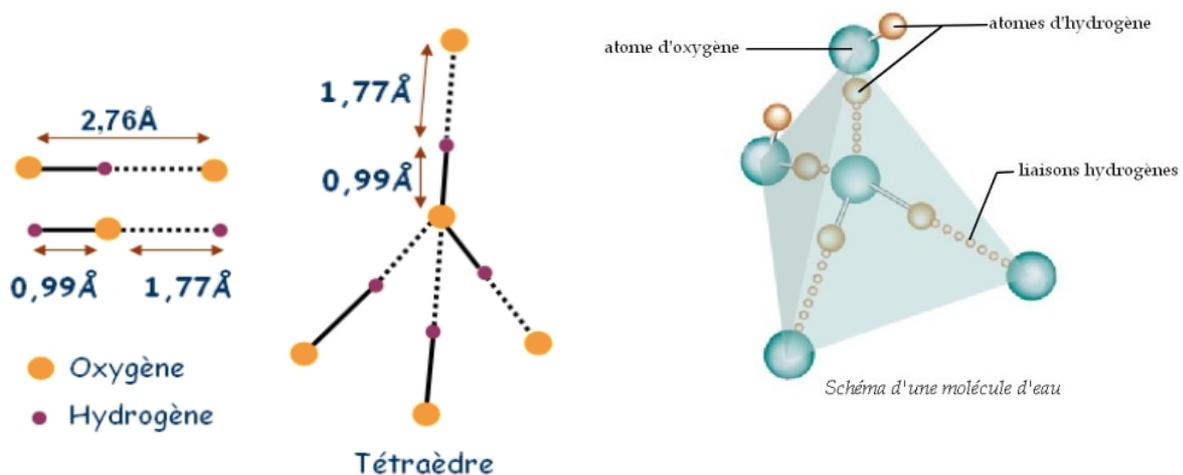
Microscope à force atomique (AFM) : permet d'observer les interactions entre les molécules :



Des molécules de 8-hydroxyquinoléine. Sur les images de droite : C (carbone) = vert, H (hydrogène) = blanc, O (oxygène) = rouge, N (azote) = bleu, et les liaisons hydrogène sont représentées en pointillés. Ces molécules, sur une surface de cuivre, peuvent se retrouver liées par des liaisons hydrogène à basse température. C'est ce que l'on constate sur les deux images à gauche prises avec un microscope à force atomique. © Science, AAAS

Structure de l'eau :

La variété stable de l'eau solide est la glace, son étude a mis en évidence deux types de liaison. Chaque oxygène est au centre d'un tétraèdre régulier de quatre autres oxygènes. Chaque oxygène est au centre d'un tétraèdre régulier de quatre hydrogènes.



Influence de la liaison hydrogène sur les propriétés physico-chimiques :

1- Augmentation des constantes physiques : le passage solide-liquide puis liquide-gaz nécessite la rupture de ces liaisons H :

La présence de ces interactions a été constatée par observation des T_{eb} de quelques composés : Dans une série homologue, on devrait constater une croissance régulière des constantes physiques avec la masse molaire. Si nous prenons l'exemple des composés hydrogénés de la colonne 14, c'est effectivement le cas :

Période	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄
	n=2	n=3	n=4	n=5
	-161,5	-112	-88,5	-52 (°C)

t_{eb}

t_f



Croissance quasi linéaire.

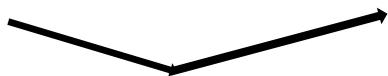
Lorsque nous passons aux colonnes 15, 16 et 17, le premier terme de la série (n=2) présente un comportement anormal.

Exemple :

Colonne 15	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Période	n=2	n=3	n=4	n=5
	100	-61	-41	-4 (°C)

t_{eb}

t_f



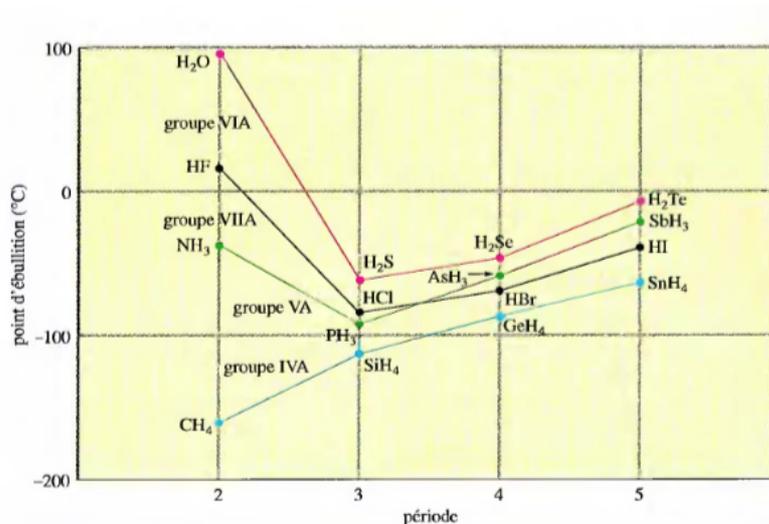
Comportement anormal de l'eau

L'extrapolation des constantes physiques à partir des composés homologues conduirait à :

$$t_{eb} = -75 \text{ °C au lieu de } +100 \text{ °C}$$

$$\text{H}_2\text{O} \quad t_f = -120 \text{ °C au lieu de } 0 \text{ °C.}$$

Dans l'eau, même liquide, il y a un véritable réseau de liaisons H, ce qui explique la température de fusion anormalement élevée de la glace, et la température d'ébullition anormalement élevée de l'eau liquide comparée à celle de H₂S ou H₂Se, à cause des très fortes liaisons hydrogène qui existent entre les plus petites molécules pour lesquelles les liaisons X-H sont plus polaires. Il faut donc fournir une quantité d'énergie anormalement élevée pour rompre ces interactions entre les molécules qui gagnent en liberté passant à l'état gazeux. On retrouve la même irrégularité pour NH₃ et HF.



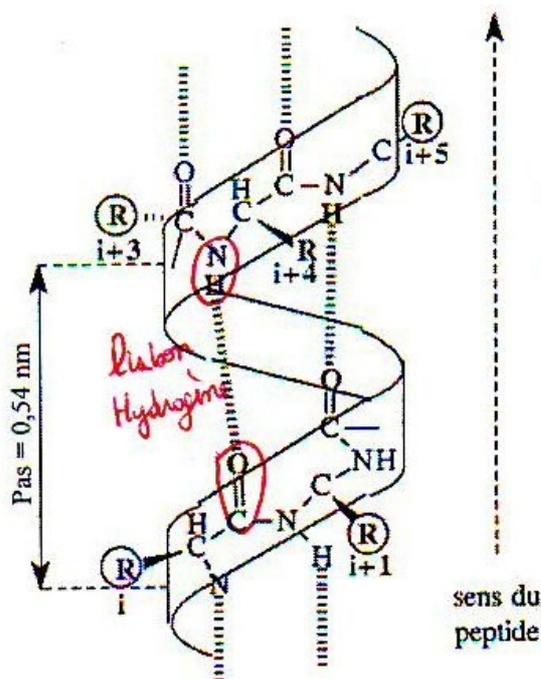
Point d'ébullition des hydrures covalents des éléments des groupes IVA, VA, VIA et VIIA.

2- -Bonne solubilité dans les solvants polaires : tels que H₂O et NH₃ liquide. Les composés susceptibles de se dissoudre doivent pouvoir former des liaisons hydrogène avec le solvant.

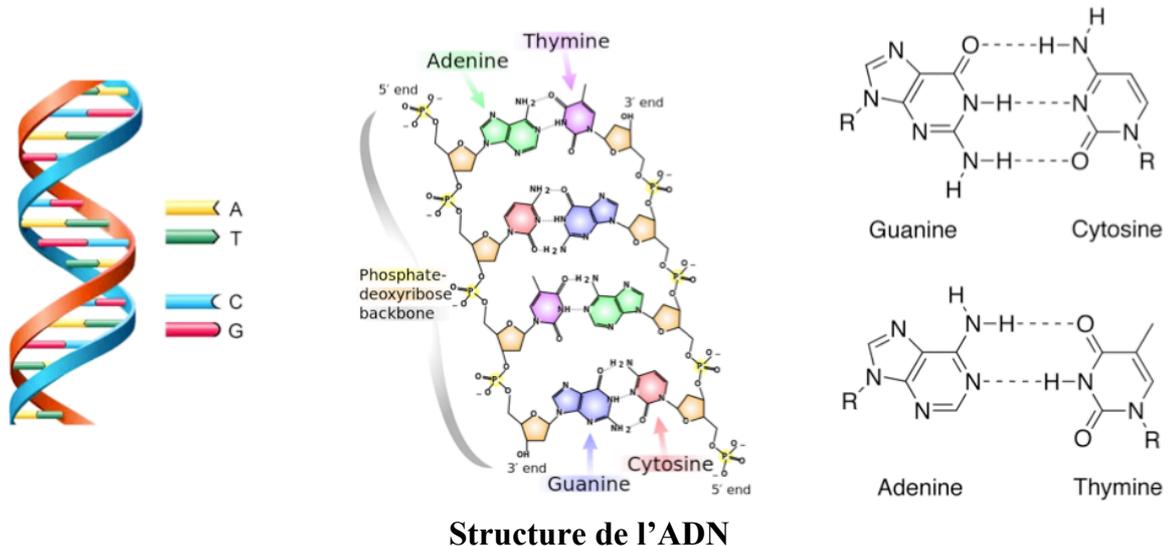
3- -Absence de solubilité dans les solvants non polaires tels que CH₂Cl₂, Hexane... Plus les molécules d'un soluté (composé à dissoudre) forment d'interactions intermoléculaires avec celles d'un solvant, plus ce soluté est soluble dans le solvant considéré.

La liaison hydrogène en biologie :

Ces liaisons jouent un rôle capital en biochimie. Ces liaisons déterminent la structure et les propriétés de beaucoup de macromolécules biologiques, exemple : les protéines sont des enchaînements d'acides aminés stabilisés par des liaisons hydrogène comme l'hélice α montrée sur la figure ci-dessous :



Ainsi, les deux chaînes polymériques hélicoïdales (double hélice) formant la molécule géante de l'ADN (acide désoxyribonucléique) sont liés entre eux par de très nombreuses liaisons hydrogène (avec l'oxygène et l'azote)



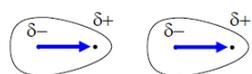
II- Les interactions van der Waals

Les interactions de van der Waals sont en général très faibles mais peuvent parfois être fortes (exemple : iode I_2 solide). Ce sont elles qui sont la cause de la condensation en liquide ou en solide de toutes les molécules ou atomes à basse température, lorsqu'il n'y a pas d'autres liaisons plus fortes à l'œuvre : les « gaz » inertes (exemples : He, Ne, Ar), H_2 , N_2 , Cl_2 , etc. se condensent grâce aux liaisons de Van der Waals entre les atomes ou molécules.

Les liaisons de van der Waals proviennent de l'attraction entre dipôles électriques permanents (pour les molécules polaires) ou induits dans les atomes ou molécules apolaires. Les liaisons de van der Waals recouvrent trois types de liaisons.

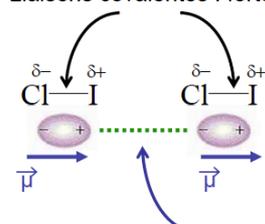
1. les attractions entre molécules polaires, dues à des attractions entre dipôles permanents, étudiées en détail par Keesom

Interactions entre deux dipôles permanents
i.e. entre deux molécules polaires



ou « forces d'orientation »
ou interaction de **Keesom**

Liaisons covalentes : fortes

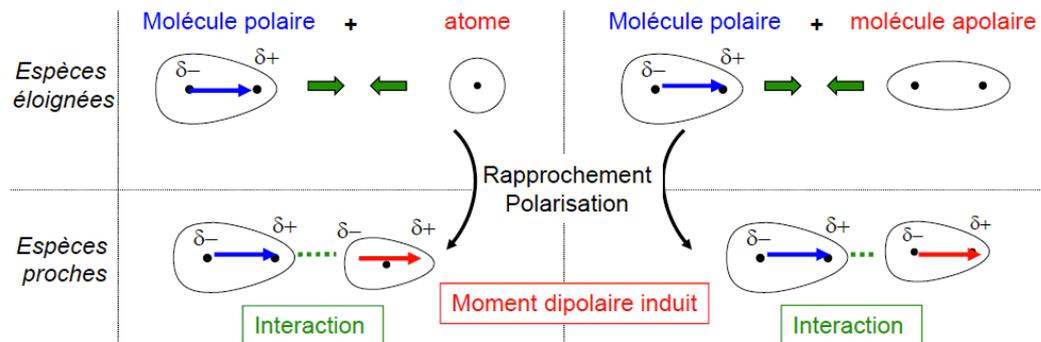


Interaction dipôle - dipôle : faible

Les interactions dipôle-dipôle sont d'autant plus fortes que les moments dipolaires sont élevés et que la température est basse.

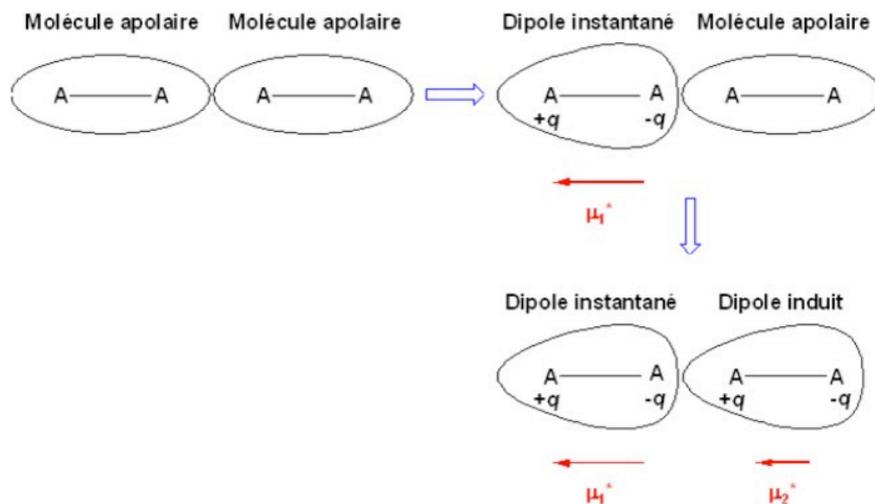
2. **les attractions entre molécules polaires et non polaires**, dues aux dipôles électriques induits dans ces dernières par les molécules polaires proches, proposées par Debye

interaction entre une espèce polaire et une espèce apolaire



ou « forces d'induction »
ou interaction de **Debye**

3. **les attractions entre molécules non polaires**, dues uniquement à la polarisabilité des molécules ou des atomes, introduites par London



Cette dernière interaction est la plus fondamentale des trois car elle existe toujours, même entre atomes ou entre molécules non polaires.

Même si les molécules ou les atomes ne sont pas polaires, les dipôles induits existent toujours à cause de la polarisabilité des atomes ou des molécules, c'est-à-dire la déformation de la distribution de leurs charges électriques. Cette polarisabilité vient de ce que le nuage électronique est déformable par influence électrique. Ainsi, deux molécules, même non polaires comme I₂ ou O₂, lorsqu'elles sont suffisamment proches, influencent mutuellement leurs distributions de charges, et les déforment, créant ainsi de petits dipôles instantanés qui vont s'attirer faiblement.

Exemples de conséquences de l'existence des interactions de Van der Waals :

1- Influence sur les températures de changement d'état.

Exemple 1. Implication sur les températures de changement d'état des gaz nobles

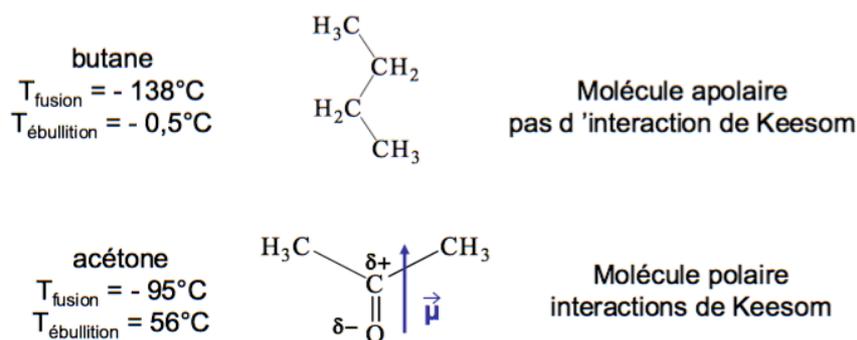
Gaz noble	T _{ébullition} (°C)	T _{fusion} (°C)
He	-269	-270
Ne	-246	-249
Ar	-186	-189
Kr	-153	-157
Xe	-108	-112

Le rayon des atomes donc la polarisabilité augmente

Effet des interactions de London uniquement, On retrouve la même influence sur les halogènes : F₂ T_{eb} : -188,33°C ; Cl₂ : -33,88°C ; Br₂ : 59,44°C ; I₂ : 185°C.

T_f : -220 °C ; -102,4 °C ; -7,3 °C 113,7

Exemple 2 : composés de volumes comparables Butane et acétone, composés de masse molaire 58 g.mol⁻¹



2- Influence sur la solubilité

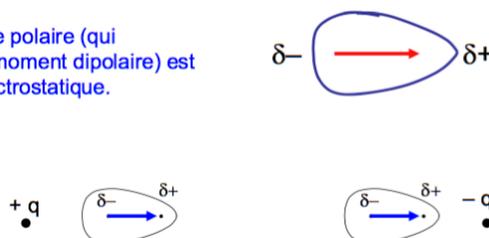
I-Cl est une molécule polaire : soluble dans l'eau (interactions de Keesom)

I₂ est une molécule apolaire, est très peu soluble dans l'eau : Mais solubilité est non nulle du fait d'interactions de Debye

Interactions électrostatiques

Interaction ion - dipôle

Une molécule polaire (qui possède un moment dipolaire) est un dipôle électrostatique.



Les ions ont beaucoup d'affinité avec l'eau, solvant polaire.