

Fiche Van der Waals / Liaison hydrogène / Electronégativité**Van der Waals**

Le fait que les molécules ne se déplacent pas toujours librement comme elles le font à l'état gazeux mais qu'elles forment aussi des liquides et des solides, signifie qu'il existe des interactions entre elles. Ainsi, le fait que l'eau soit liquide à la température ambiante est la manifestation que les molécules d'eau adhèrent les unes aux autres. Pour faire bouillir l'eau nous devons apporter suffisamment d'énergie pour écarter les molécules les unes des autres. Les forces responsables de l'adhérence des molécules sont appelées forces de van der Waals en référence au scientifique hollandais du dix-neuvième siècle qui les étudia pour la première fois.

[...] Les molécules sont composées d'atomes eux-mêmes constitués d'un minuscule noyau central chargé positivement, entouré d'un nuage d'électrons chargé négativement. Nous devons nous imaginer que ce nuage n'est pas figé dans le temps. Au contraire, il est comme un brouillard mouvant, épais à un endroit donné à un certain instant et léger au même endroit l'instant suivant. Là où brièvement le nuage s'éclaircit, la charge positive du noyau arrive à percer. Là où brièvement le nuage s'épaissit, la charge négative des électrons surpasse la charge positive du noyau. Lorsque deux molécules sont proches, les charges résultant des fluctuations du nuage électronique interagissent ; la charge positive du noyau qui pointe par endroit est attirée par la charge négative partiellement accumulée dans la partie dense du nuage électronique. De ce fait les deux molécules adhèrent. Toutes les molécules interagissent de cette façon, toutefois la force de l'interaction est plus grande entre les molécules contenant des atomes possédant beaucoup d'électrons comme le chlore et le soufre.

« Le parfum de la fraise », Peter Atkins, Dunod

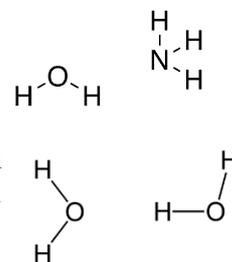
L'interaction de Van der Waals est une interaction électrique de faible intensité entre des atomes, des molécules, ou entre une molécule et un cristal. Elle est associée à des forces attractives, généralement en $1/r^7$, de très courte portée.

Les forces de Van der Waals sont d'autant plus grandes que les électrons sont nombreux et la molécule étendue. Elles peuvent résulter d'interactions existant entre des dipôles permanents de molécules polaires (on parle de forces de Keesom) mais également se manifester entre des molécules apolaires comme les gaz monoatomiques rares, les corps simples diatomiques (N_2 , O_2 , I_2 ...) ou les molécules polyatomiques symétriques (CO_2 , CCl_4 ...) (on parle alors de forces de London). Dans ce cas, ce sont les fluctuations de la densité électrique qui engendrent des dipôles instantanés induisant des dipôles dans les molécules voisines.

La Liaison Hydrogène

La liaison hydrogène est la plus forte des liaisons intermoléculaires (10 à 235 kJ/mol). C'est un cas particulier des interactions de Van der Waals.

Elle se manifeste uniquement entre une molécule qui comporte un atome d'hydrogène lié à un atome X petit et très électronégatif (N, O ou F) et un autre atome, Y, possédant un doublet non liant (F, O ou N) :

**Electronégativité d'un atome**

Il s'agit de l'aptitude d'un atome, ou d'un groupe d'atomes, d'une entité moléculaire à attirer des électrons de liaison.

H 2,1							He 0
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne 0
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar 0

Echelle d'électronégativité de PAULING pour quelques éléments chimiques
(en unité atomique de moment dipolaire : 1 u.a.m.d = 2,54 Debye)

Polarité d'une liaison ou d'une molécule

Si deux atomes impliqués dans une liaison de covalence sont d'électronégativités différentes, la répartition des charges est dissymétrique : les électrons de la liaison sont délocalisés vers l'atome le plus électronégatif, qui porte alors une charge partielle négative notée δ^- . L'autre atome de la liaison porte, quant à lui, une charge partielle positive notée δ^+ .

Plus les charges sont réparties de façon asymétrique, plus une liaison ou molécule sera **polaire** (elle peut être assimilée à un **dipôle électrostatique**), et *a contrario*, si les charges sont réparties de façon totalement symétrique, elle sera **apolaire**, c'est-à-dire non polaire.

La polarité des molécules influe sur un certain nombre de caractéristiques physiques (températures de fusion et d'ébullition, solubilité, tension superficielle) ou chimiques (réactivité).

Propriétés particulières de l'eau dues à la liaison hydrogène

La liaison hydrogène est beaucoup moins solide et rigide que la liaison covalente.

D'aucuns diront d'ailleurs que ce n'est pas une vraie liaison et l'appelleront plutôt « pont hydrogène ». Mais même si ce « pont » est faible, sa présence « attache » d'une certaine manière les molécules entre elles et procure ainsi à l'eau des propriétés extraordinaires, parfois qualifiées d'anomalies.

Citons-en quelques-unes :

- les températures de changement d'état de l'eau par exemple sont particulièrement élevées. On peut dire que les liaisons hydrogène rendent l'eau très « cohésive » :

L'eau est à l'état liquide à température ambiante, alors que des molécules de masse molaire proche (comme par exemple le méthane) sont à l'état gazeux.

- pour vaporiser 1 gramme d'eau à la température ambiante, il faut lui fournir 2,26 kJ.

Cette énergie appelée chaleur de vaporisation est considérable, bien supérieure à celle nécessaire dans le cas d'un liquide ordinaire (c'est-à-dire sans liaisons hydrogène), ce supplément d'énergie servant à briser les liaisons hydrogène existant entre les molécules d'eau. De même, l'énergie nécessaire pour élever de 1°C la température d'un gramme d'eau liquide, que l'on appelle chaleur spécifique, est très importante ($4,18 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{C}^{-1}$, soit presque deux fois celle de l'éthanol contenu dans les boissons alcoolisées) encore une fois à cause de l'existence des liaisons covalentes qu'il faut briser.

- autre propriété particulière de l'eau : la densité de la glace est inférieure à celle de l'eau liquide, ce qui explique qu'un glaçon flotte à la surface d'un verre d'eau ou que les glaces dérivent sur les océans. Or, pour la quasi-totalité des substances sur Terre, l'état solide est plus dense que l'état liquide, et donc généralement le solide d'une substance coule au fond du liquide de la même substance. La présence de liaisons hydrogène explique également cette propriété « anormale » de l'eau. Comme la molécule d'eau peut développer 4 liaisons hydrogène, elle se retrouve au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par quatre autres molécules d'eau. Dans la phase liquide, cette structure n'est pas stable du fait de l'agitation thermique des molécules. Des liaisons hydrogène se cassent donc en permanence (tandis que d'autres s'établissent au même moment), permettant aux molécules d'eau de se rapprocher les unes des autres. Mais lorsqu'on abaisse la température de l'eau en deca de la température de solidification, l'agitation des molécules diminue et les liaisons hydrogène deviennent beaucoup plus stables. Chaque molécule d'eau dans la glace est donc réellement impliquée dans un tétraèdre stable avec ses voisines. Les liaisons hydrogènes existant entre elles les empêchent de se rapprocher plus les unes des autres, créant ainsi des espaces vides.

C'est ce qui explique la faible densité de la glace.

Lorsque la glace fond, une partie du réseau des liaisons hydrogène se disloque et les espaces vides peuvent alors se retrouver occupés par des molécules d'eau, ce qui provoque une augmentation de la densité (le maximum de densité étant atteint à une température de 4°C).

Au-delà de 4°C, l'agitation thermique reprend le dessus, éloignant les molécules de plus en plus les unes des autres au fur et à mesure de l'augmentation de la température : la densité de l'eau liquide se remet alors à diminuer.

Si la température augmente encore et que l'on dépasse la température d'ébullition de l'eau, les molécules de la vapeur d'eau formée s'éloignent considérablement les unes des autres à cause de l'agitation thermique là encore : il n'y a plus d'interaction entre elles, plus de liaisons hydrogène.