ACCUEIL

Frédéric Elie on ResearchGate

Liaison hydrogène et autres liaisons chimiques

Frédéric Élie

août 2004

Copyright France.com

La reproduction des articles, images ou graphiques de ce site, pour usage collectif, y compris dans le cadre des études scolaires et supérieures, est INTERDITE. Seuls sont autorisés les extraits, pour exemple ou illustration, à la seule condition de mentionner clairement l'auteur et la référence de l'article.

« Si vous de dites rien à votre brouillon, votre brouillon ne vous dira rien ! »
Jacques Breuneval, mathématicien, professeur à l'université Aix-Marseille I, 1980

Abstract : La liaison par pont hydrogène (ou liaison hydrogène) est un cas particulier des liaisons intermoléculaires de Van der Waals, qui contribue à la cohésion des liquides ou des gaz. Il est possible de la mettre en évidence par des expériences portant sur l'écart à la loi des gaz parfaits (lorsqu'il s'agit d'un gaz), ou sur l'écart à la loi de Raoult (lorsqu'il s'agit d'un liquide). Dans cet article, je décris les principes de ces expériences. C'est aussi l'occasion d'évaluer quantitativement l'énergie de la liaison hydrogène en recourant au modèle d'interaction dipolaire, et de situer ce type de liaison dans la vaste famille des liaisons chimiques (ioniques, covalentes, métalliques, de Van der Waals...)

SOMMAIRE

1 - Les différentes liaisons chimiques
1-1 - Les liaisons ioniques (ou hétéropolaires)
1-2 - Les liaisons covalentes
1-3 - Les liaisons métalliques
1-4 - Liaisons intermoléculaires ou de Van der Waals
1-5 - Récapitulatif et comparaison entre les principales forces de la matière
2 - La liaison hydrogène, cas particulier des liaisons de Van der Waals
2-1 - Origine de la formation des liaisons hydrogène
2-2 - Modélisation quantitative de l'interaction par pont hydrogène
2-3 - Mise en évidence expérimentale de la présence de la liaison hydrogène dans un liquide ou un gaz
Annexe :
A1 - Théorie des bandes et liaisons métalliques
A2 - Deux mots sur les interactions de Van der Waals
Bibliographie

1 - Les différentes liaisons chimiques

Dans les liaisons les atomes tendent à prendre une configuration électronique plus stable que celle qui existerait s'ils étaient isolés, la structure la plus stable étant celle du gaz noble qui leur est le plus proche dans la ***classification périodique des éléments de Mendeleiev***. Or, hormis l'hélium, les dernières couches saturées les plus stables contiennent 8 élec http://fred.elie.free.fr trons, ce qui justifie la ***règle de l'octet de Lewis*** (1919).
La mécanique quantique permet, en théorie, de déterminer les orbitales électroniques non saturées qui sont responsables de la liaison chimique entre atomes, en résolvant les ***équations de Schrödinger*** et les équations aux valeurs propres des opérateurs moments cinétiques, pour

une collectivité d'atomes et d'électrons soumis aux potentiels électrostatiques des noyaux et de leur environnement électronique. Et ceci aussi bien pour les structures cristallines que pour les molécules. Malheureusement, la résolution exhaustive devient très vite extrêmement complexe et elle n'est en pratique faisable que pour quelques configurations simples de base. Aussi reste-il utile de recourir à des familles de liaisons chimiques qui peuvent être traitées par des outils et des critères expérimentaux spécifiques. Cette classification énonce que les liaisons chimiques sont de l'un des types suivants: ionique (ou hétéropolaire), covalente (ou homopolaire), métallique, auxquelles il faut ajouter la famille des ***liaisons de Van der Waals*** pour les interactions entre molécules, famille à laquelle appartient la liaison hydrogène. Signalons également une classe de liaisons dites de coordinence que l'on rencontre dans les complexes (Alfred Werner, 1893). On va voir très rapidement ces différentes liaisons.

1-1 - Les liaisons ioniques (ou hétéropolaires)

Les électrons d'un atome sont transférés à un atome voisin de telle sorte que les deux atomes tendent à se rapprocher d'une configuration stable d'énergie. Comme le bilan des charges électriques n'est plus neutre pour chacun de ces atomes à l'issue de ce transfert, les atomes sont devenus des ions de charges opposées. Il apparaît alors entre eux une interaction électrostatique coulombienne qui, à elle seule, est responsable de leur cohésion. On l'appelle liaison ion-ion ou hétéropolaire. Elle a une intensité très élevée, c'est la plus forte des liaisons chimiques, de l'ordre de 6 à 20 eV/atome.
Dans ce type de liaisons il n'y a pas d'orbitales électroniques communes aux atomes: les électrons sont entièrement localisés autour de chaque noyau. Dans le cristal ionique chaque ion est entouré d'un nombre déterminé d'ions de charges opposées (ce nombre est appelé coordinence) que la théorie de la cristallographie permet de prévoir. L'ensemble des atomes liés par les liaisons ioniques forment un cristal solide, électriquement neutre, isolant à basse température, et dont la température de fusion est élevée (en effet, les liaisons étant très stables et intenses, il faut un apport important de chaleur, donc une température élevée, pour les casser). Les porteurs de charges positives sont appelés cations, et les porteurs de charges négatives les anions.
Exemple: le cristal de chlorure de sodium NaCl est constitué d'un assemblage périodique de cations sodium Na^+ et d'anions chlorure Cl^- liés par interaction ionique (cf article *liaisons ioniques*).
Pour la formation des noms des composés ioniques, consulter les ouvrages de chimie (v. références).
L'énergie de liaison ionique dans un cristal fait intervenir la ***potentiel de Coulomb*** corrigé de la ***constante de Madelung***:

$$E = \alpha\, Q^2/4\pi\, \varepsilon_0\, r$$

Q est la charge de l'ion considéré, r la distance entre ions, α la constante de Madelung. Cette constante permet de prendre en compte non seulement l'interaction avec les ions voisins, mais aussi avec les ions éloignés du cristal. Elle est donnée par:

$$\alpha = \Sigma_j \pm R/r_j$$

où R distance des ions voisins à l'ion de référence, r_j distance de l'ion n°j à l'ion de référence; R est affecté d'un signe + si les ions sont de charge positive, - s'ils sont de charge négative, pour un ion de référence négatif (anion), inversement dans le cas contraire.
Quelques valeurs de la constante de Madelung:

cristal	NaCl	CsCl	ZnS
α	1,748	1,748	1,638

1-2 - Les liaisons covalentes

La liaison covalente résulte de la mise en commun par deux atomes d'électrons par paires, ou doublets électroniques, de spins opposés. L'orbitale des électrons est rattachée autant à l'un qu'à l'autre atome et est telle qu'elle complète pour chacun d'eux l'octet du gaz noble le plus proche dans la classification périodique, pour les éléments allant de la troisième à la cinquième colonne de cette classification. La liaison covalente est dite simple ou homopolaire si seulement deux électrons sont mis en commun, et multiple dans le cas de plus de deux électrons mis en commun.
Selon les principes de la physique quantique, les orbitales électroniques de valence incomplète (ou ligands) de deux atomes voisins deviennent, par la mise en commun d'électrons, une orbitale pour laquelle la valence est maximale (orbitale liante); cette orbitale résulte du recouvrement des orbitales électroniques incomplètes (voir exemple de calcul dans l'article *molécules*). Contrairement aux liaisons ioniques, les liaisons covalentes ne sont pas isotropes: elles sont dirigées, ceci en vertu du principe de recouvrement maximal:
a) pour un atome donné, l'orbitale électronique la plus stable est celle qui peut recouvrir le mieux l'orbitale de l'atome voisin
b) si deux atomes se trouvent sur l'axe de symétrie d'une des orbitales le recouvrement maximal a lieu suivant cet axe.

On distingue deux types d'orbitales de recouvrement: les liaisons σ qui résultent du recouvrement des orbitales s-s, sp-sp, s-sp et qui vérifient le critère (b) du principe ci-dessus; et les liaisons π formées du recouvrement des orbitales p-p, dirigées perpendiculairement à l'axe de liaison. Dans une liaison covalente triple, il y a une liaison σ et deux liaisons π

Orbitales hybrides (cf. article *molécules*):

les orbitales hybrides, obtenues par combinaisons linéaires des orbitales initiales, sont également solutions des équations de la mécanique quantique (Schrödinger et moments cinétiques), et correspondent à des orbitales présentant un meilleur recouvrement que celles que l'on aurait obtenu par la seule méthode LCAO. Elles permettent donc de retrouver des orbitales stables effectivement présentes dans la nature.

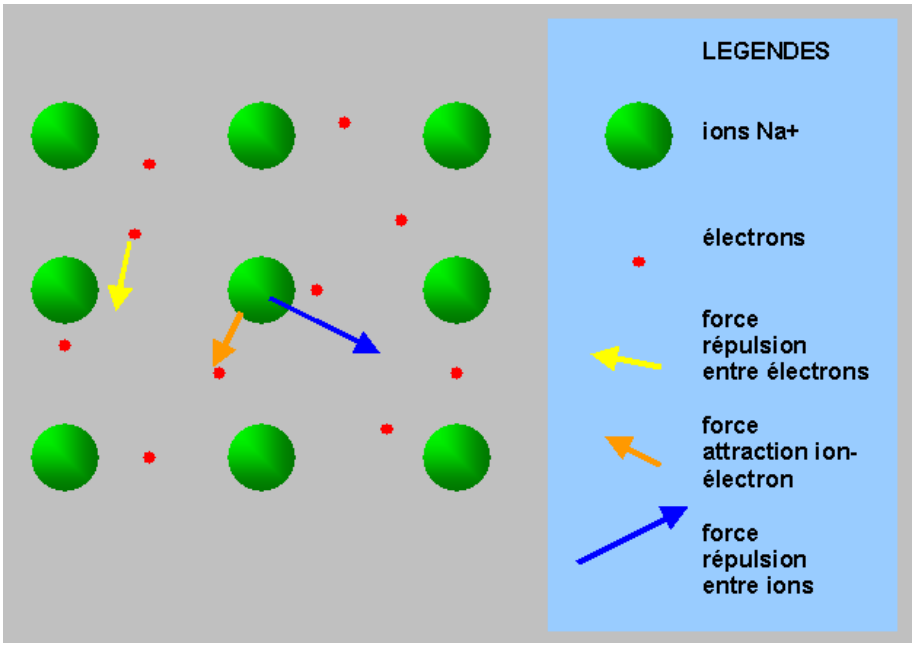
Essayons d'éclairer ceci par un exemple: la liaison de l'hydrogène et du carbone. D'une part, l'hydrogène possède une seule orbitale électronique incomplète (1s): elle ne peut donc participer qu'à une seule liaison simple (monovalent). D'autre part, le carbone, dans son état fondamental (sans liaison) a pour orbitales $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ parmi lesquelles il y a seulement deux orbitales 2p incomplètes: il ne devrait alors participer qu'à deux liaisons atomiques. Or il se trouve que, très souvent, le carbone est tétravalent, c'est-à-dire, peut être lié à quatre atomes comme en témoigne par exemple la molécule de méthane CH_4. On est alors amené à admettre que, avant la formation de la molécule, les orbitales $(2p)^2$ ont été remplacées par les orbitales $(2p)^3$ par un saut d'un électron (2s) vers (2p), de sorte que l'on a $(1s)^2(2s)^1(2p)^3$. On dispose ainsi de 4 orbitales incomplètes: l'atome de carbone est devenu tétravalent. Cette transformation, qui est plus une interprétation théorique qu'un phénomène observé, mais qui permet d'être en accord avec l'expérience, s'appelle hybridation, et dans l'exemple présent il s'agit de l'hybridation sp^3. Tout se passe comme si l'existence des liaisons C-H dans la molécule de méthane s'accompagnait d'un réarrangement des quatre orbitales initiales du carbone en quatre orbitales hybrides.

1-3 - Les liaisons métalliques

Dans la classification périodique de Mendeleiev les métaux correspondent aux éléments donneurs d'électrons (les non-métaux sont en général des accepteurs d'électrons et les gaz

nobles sont ni accepteurs ni donneurs car leurs orbitales sont saturées). Les atomes des métaux ont donc très peu d'électrons de valence qui leur soient rattachés. Ayant perdu ceux-ci, ils sont généralement des cations (ions positifs). Quant aux électrons de valence qui ont quitté leurs atomes, ils sont mobiles, délocalisés et plus liés à aucun noyau atomique. Ils se déplacent librement parmi les réseaux de cations, à raison d'une vitesse de l'ordre de quelques cm/h.

Exemple: le sodium. Il possède un électron de valence (colonne IA de la classification périodique). Pour avoir sa dernière couche électronique complète, chaque atome de sodium perd son électron de valence. Tous les électrons de valence des atomes de sodium sont mis en commun. Il s'ensuit que le cristal de sodium métallique peut être représenté par un réseau de cations Na+ plongé dans un nuage d'électrons libres et délocalisés. Les cations, ayant leur couche électronique extérieure complète, sont alors aussi stables que les atomes de la dernière colonne (colonne VIII ou 0) de la classification périodique (gaz noble comme le néon).
La cohésion cristalline des métaux résultent des forces d'attraction entre cations et électrons, et de répulsion entre cations et entre électrons. La structure obtenue est généralement très symétrique, compacte et assimilée à un empilement de sphères (voir schéma ci-dessous).



De façon plus précise, les liaisons métalliques peuvent être décrites à l'aide de la théorie quantique des bandes d'énergie (voir annexe):

Le rapprochement des atomes, sous l'effet combiné des forces attractives et répulsives, conduit à substituer aux niveaux énergétiques initiaux plusieurs niveaux énergétiques très voisins les uns des autres, pouvant former ainsi une bande continue dans laquelle les électrons peuvent transiter.

1-4 - Liaisons intermoléculaires ou de Van der Waals

Les liaisons de Van der Waals résultent des interactions attractives entre les molécules électriquement neutres et sont présentes dans les trois états physiques de la matière: solide, liquide, gazeux. Elles sont faibles devant les autres liaisons chimiques. Elles mettent en jeu trois types d'interactions:

- interaction dipôle-dipôle de Keesom (1921): interaction entre deux molécules polaires
- interaction entre une molécule polaire et une molécule non polaire (Debye, 1921): c'est la moins intense des trois
- interaction entre deux molécules non polaires (London, 1930): son origine est quantique et

met en jeu les orbitales moléculaires des électrons

Le potentiel des interactions de Van der Waals suivent une loi en $1/r^6$, où r est la distance entre les molécules: son rayon d'action est donc très faible. Il augmente avec le nombre d'électrons présents dans les molécules.
Une étude plus approfondie conduit à corriger les interactions de van der Waals par un potentiel répulsif en $1/r^{12}$, on obtient alors le ***potentiel de Lennard-Jones***:

$$U(r) = 4a[(c/r)^{12} - (c/r)^6]$$

où a et c sont des paramètres caractéristiques du matériau, dépendant de la température. Pour les gaz rares on a:

Gaz rare	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$a/10^{-23}$ J	14	50	167	225	320
$c/10^{-10}$ m	2,56	2,74	3,40	3,65	3,98

Voir en annexe quelques développements sur le sujet.

1-5 - Récapitulatif et comparaison entre les principales forces de la matière

Résumé dans le tableau suivant:

liaison	ionique	covalente	métallique	Van der Waals
nature de la liaison	échange d'électrons, attraction électrostatique	électrons mis en commun et localisés	mise en commun d'électrons délocalisés	attraction dipolaire permanente ou fluctuant
exemples	halogénures alcalins (NaCl...)	molécules organiques (C diamant, Si, InSb...)	métaux, alliages (Na, Cu, Ti...)	gaz rares, H_2, O_2, polymères, cristaux moléculaires, CH_4, Cl_2...
énergie de liaison (eV/atome)	6 à 20	1 à 7	1 à 5	0,01 à 0,1
température de fusion	élevée	élevée	moyenne à élevée	faible
module d'Young	élevé	élevé	moyen à élevé	faible
dilatation linéique	faible	faible	moyenne à faible	élevée
conductivité électrique	faible	faible	élevée	faible
ductilité	faible	faible	élevée	moyenne à faible
autres	déformation plastique	isolant ou semi-conducteur	conducteur thermique, réflectivité en IR et visible	transparent à l'UV lointain

2 - La liaison hydrogène, cas particulier des liaisons de Van der Waals

2-1 - Origine de la formation des liaisons hydrogène

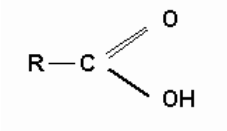
La liaison hydrogène intervient lorsque dans une molécule l'atome d'hydrogène est uni à un atome A très électronégatif (comme l'oxygène ou le fluor). Il s'ensuit que l'unique électron de l'hydrogène se déplace vers l'atome A, ce qui fait de l'hydrogène un pôle positif capable d'attirer le doublet libre d'un autre atome électronégatif B d'une molécule voisine. Cette attraction est

purement de nature électrostatique, comme on va le voir plus loin. L'atome H assure ainsi, comme un pont, la liaison entre l'atome A et l'atome B d'une autre molécule.
Les molécules contenant un atome d'hydrogène capable d'assurer une liaison de ce type avec une autre molécule sont NH_3, H_2O et HF. A la température de 0°C, pour l'eau, la liaison hydrogène s'établit entre toutes les molécules d'eau, ce qui donne la glace.
La liaison hydrogène joue un rôle important dans les solvants, et possède une énergie intermédiaire entre celle des liaisons dipôle-dipôle de Keesom, et celle des liaisons covalentes.

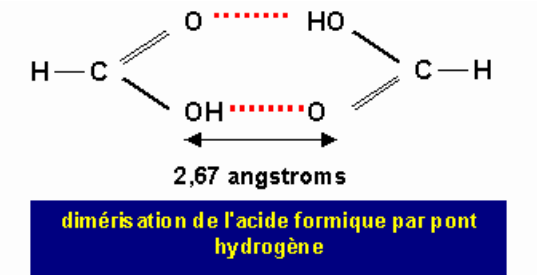
Le tableau suivant donne quelques valeurs de cette énergie pour les molécules dont un atome d'oxygène, d'azote ou de fluor interagit avec l'hydrogène:

liaison	Énergie (kJ/mol)
OH...O	24
CH...O	11
NH...O	10
OH...N	20
NH...N	25
NH...F	21

Les liaisons hydrogène ont été observées par diffraction des rayons X ainsi que par les spectres d'absorption infrarouge. Elles existent dans les trois états classiques de la matière: solide, liquide et gazeux, principalement pour les cristaux moléculaires ou les liquides organiques.
Dans les composés organiques la liaison hydrogène intervient de façon très marquée entre les monoacides carboxyliques de formule

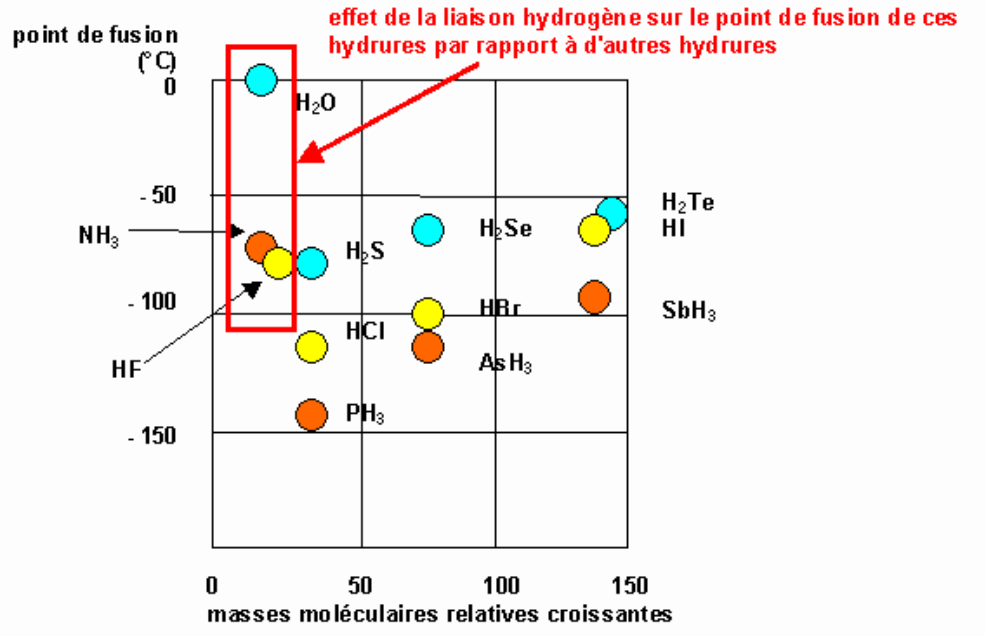


tels que l'acide formique H-COOH, l'acide acétique CH_3-COOH, l'acide benzoïque C_6H_5-COOH, l'acide oxalique HOOC-COOH, etc, pour former des dimères stables aux états solides, liquides voire gazeux. Il en est de même pour les alcools R-OH... On rencontre également les liaisons hydrogène à l'intérieur même de certaines molécules, entre deux groupements en position ortho l'un par rapport à l'autre (cas de dérivés substitués du benzène), propriété appelée la chélation.



dimérisation de l'acide formique par pont hydrogène

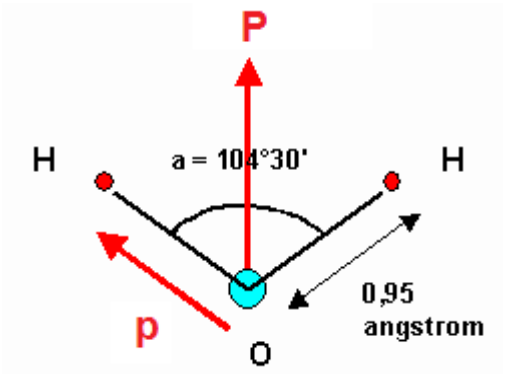
Les liaisons hydrogène conduisent à une élévation des points de fusion et d'ébullition, ainsi que des chaleurs de vaporisation, en comparaison des valeurs auxquelles on s'attendrait compte tenu des masses moléculaires des hydrures non métalliques. Ceci est dû au fait que, à la fusion, les liaisons hydrogène ne sont rompues que partiellement et qu'une partie subsiste à l'état liquide; à la vaporisation elles finissent par être toutes rompues au prix d'un apport de chaleur et d'une température plus élevés.



2-2 - Modélisation quantitative de l'interaction par pont hydrogène

Dans le cas de l'eau le moment dipolaire **p** de la liaison OH polarise l'oxygène d'une molécule voisine et crée un second moment dipolaire **p'**. Si "a" est l'angle H-O-H (a = 104°30') de la molécule d'eau le moment dipolaire de celle-ci **P** se déduit du moment dipolaire **p** de la liaison O-H par:

$$\mathbf{P} = 2\mathbf{p} \cos(a/2) = 0{,}627.10^{-29} \text{ C.m (puisque } p = 0{,}513.10^{-29} \text{ C.m)}$$



L'oxygène de la molécule voisine se trouve dans le champ **E** créé par le dipôle **p** de OH et donc est le siège d'un nouveau dipôle:

$$\mathbf{p'} = \alpha\, \mathbf{E}$$

où α est la polarisabilité de l'oxygène ($\alpha = 3{,}5.10^{-40}$ $C^2s^2N^{-1}$). Le champ **E** a pour module:

$$E = 2p/4\pi\, \varepsilon_0 r^3$$

r étant la distance entre les centres du dipôle O-H et l'oxygène de la molécule voisine. La force exercée sur le dipôle de moment **p'** via le champ **E** est alors en module:

$$f = -\, p'\, \partial E/\partial r = 3\alpha\, p^2/4\pi\, ^2\varepsilon\, ^2_0 r^7$$

qui suit une loi en $1/r^7$ comme toute interaction de Van der Waals. L'énergie de cette interaction est le travail de cette force depuis le rayon R de l'atome d'oxygène jusqu'à l'infini:

$$U(R) = \int_{R \leq r \leq \infty} f.dr = \alpha\, p^2/8\pi\, ^2\varepsilon\, ^2{}_0R^6$$

Pour exprimer U(R) en kcal/mol multiplier l'expression précédente par $N/4{,}18.10^3$, où N est le ***nombre d'Avogadro*** (nombre d'atomes dans une mole). Pour l'eau on a U = 5,18 kcal/mol. L'énergie de la liaison hydrogène dépend en $1/R^6$ de la taille des atomes des molécules autres que H. Ceci montre que pour les molécules contenant des atomes plus lourds que l'oxygène (H_2S, H_2Se, ...) les liaisons par pont hydrogène sont quasi inexistantes.

2-3 - Mise en évidence expérimentale de la présence de la liaison hydrogène dans un liquide ou un gaz

Il est possible, de manière assez simple, de vérifier si un composé est le siège d'interactions par pont hydrogène, lorsqu'il s'agit d'un gaz ou d'un liquide. Dans le cas du gaz, une simple mesure de densité permet d'évaluer l'écart à la loi des gaz parfaits, écart que l'on peut relier à l'existence de liaison hydrogène. Dans le cas du liquide, une simple mesure de la température de congélation permet d'évaluer l'écart à la ***loi de cryoscopie de Raoult***, (voir article « *états de l'eau* »), cet écart pouvant être également relié à la présence de liaison hydrogène dans le liquide. Ces principes sont abordés ci-après.

Écart à la loi des gaz parfaits d'un gaz en présence de liaison hydrogène:

En présence de liaisons hydrogène entre les molécules du gaz la loi des gaz parfaits PV = nRT est modifiée (P pression, V volume du gaz, n nombre de moles, R constante des gaz parfaits, T température absolue). On adopte les hypothèses suivantes:

a) il ne peut exister dans le gaz que des monomères (molécules simples M) et des dimères (molécules M_2) formées par liaison hydrogène (exemple: le monomère M est une molécule d'acide formique, le dimère M_2 deux molécules d'acide formique reliées par pont hydrogène, cf. plus haut). Les dimères et les monomères sont en équilibre thermodynamique et vérifient donc la loi d'action de masse:

$$2M \Leftrightarrow M_2$$

constante d'équilibre à la température T: $K = [M_2]/[M]^2$ (où les [ ] désignent les concentrations)

b) la concentration du gaz en dimères est faible:
s'il y a 1 mole de M dans le volume V à l'instant initial (avant la formation de dimères), au cours de la réaction il se forme n' = x moles de dimères M_2 et il reste donc n = (1 - 2x) moles de monomères M. Or les concentrations sont définies par:

$$[M_2] = n'/V = x/V \text{ et } [M] = n/V = (1 - 2x)/V$$

d'où la constante d'équilibre pour x moles de dimères formées:

$$K = xV/(1 - 2x)^2 \approx xV \text{ puisque selon l'hypothèse (b) on a } x << 1$$

On peut alors calculer les pressions partielles des dimères et des monomères:

$$p = nRT/V = (1 - 2x)\, RT/V$$

$$p' = n'RT/V = xRT/V$$

et en déduire la pression totale du gaz, somme des pressions partielles (***loi de Dalton***), que l'on peut exprimer à l'aide de la constante d'équilibre K:

$$P = p + p' = (1 - x)\, RT/V \approx RT/V - KRT/V^2$$

On obtient bien un écart à la loi des gaz parfaits P = RT/V pour une mole, d'autant plus important que K, donc que la proportion x de dimères formés est élevée. De cet écart découle un écart à la loi donnant la densité d'une mole de gaz parfait. En effet on sait que pour un gaz parfait la densité relative à l'air s'exprime très simplement par:

$$d = m/29$$

m étant la masse d'une mole de gaz exprimée en grammes (rappel: 29 = masse en grammes d'une mole d'air). Au cours de la formation des dimères, le nombre de moles du gaz n'est plus égal à 1 et est devenu: n + n' = x + (1 - 2x) = 1 - x, et la masse m du gaz est restée inchangée, donc la densité molaire relative a changé puisque cette fois on a:

$$d' = d/(n + n') = (m/29)/(1 - x)$$

En conclusion, la mesure de la densité du gaz permet d'évaluer le pourcentage de moles de dimères qu'il contient.

Écart à la loi de cryoscopie de Raoult d'un liquide en présence de liaisons hydrogène:

Pour un liquide constitué d'un soluté en dissolution dans un solvant, en l'absence de processus de dissociation ou d'association de molécules de soluté, la loi de Raoult est applicable. Elle énonce que l'abaissement du point de congélation ΔT (en °C) d'une solution liquide est d'autant plus important que la quantité de soluté dissout est élevée:

$$\Delta T = kM$$

où k est la constante cryométrique du solvant, *M* la molalité: c'est le nombre de moles de soluté dissout dans 1000g de solvant. Par exemple, la dissolution de sel (soluté) dans l'eau (solvant) a pour effet d'abaisser le point de congélation du solvant (l'eau) au-dessous de 0°C (c'est ce principe qui est mis en œuvre dans le salage des routes lorsqu'il y a risque de verglas).
Si des liaisons hydrogène se forment entre molécules du soluté, celui-ci se sépare en composés dimères A_2 et monomères A, en équilibre thermodynamique mutuel:

$$2A \Leftrightarrow A_2$$

en moles: $M(1 - 2x)$ de monomères A $\Leftrightarrow$ Mx de dimères A_2

Il s'ensuit que la nouvelle molalité est $M' = M[(1 - 2x) + x] = M(1 - x)$ moles dissoutes pour 1000g de solvant. D'où l'écart à la loi de Raoult:

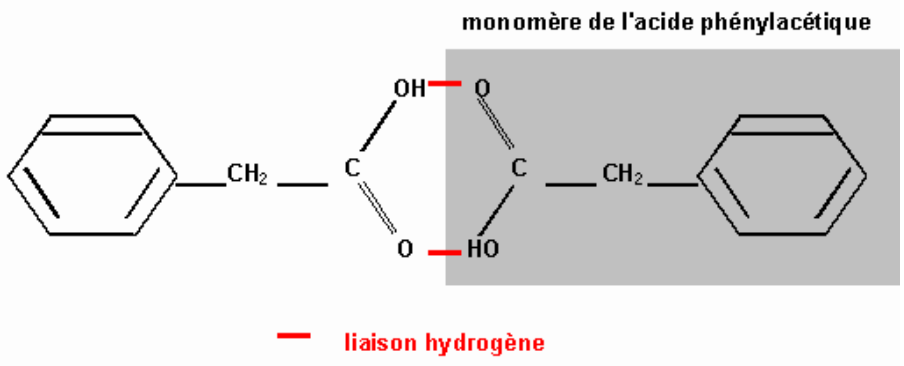
$$\Delta T' = kM' = kM(1 - x)$$

qui permet de déterminer la fraction de mole dimérisée du soluté dues aux liaisons hydrogène.
Application: ce principe est facile à mettre en œuvre à condition d'employer des solutions dans lesquelles les liaisons hydrogène apparaissent volontiers. Il va de soit qu'il est hors de question de tenter l'expérience avec des solutions comme de l'eau salée puisque le soluté ne peut être le siège de telles liaisons! On a vu plus haut que les monoacides carboxyliques s'y prêtent bien et

on a intérêt à les employer ici comme solutés. Comme exemple on peut dissoudre *M* mole de monomères d'acide phénylacétique dans 1000g de nitrobenzène et observer les abaissements de point de congélation suivants (constante cryométrique du nitrobenzène k = 7):

M	0,082	0,304	0,380	0,567	0,721	0,897
ΔT'(°C)	0,363	1,242	1,557	2,323	2,913	3,655
(1-x)M= ΔT/k	0,052	0,177	0,222	0,332	0,416	0,522
Degré de dissociation 1/(1-x)	1,58	1,72	1,72	1,72	1,73	1,72

ci-après la dimérisation du soluté acide phénylacétique:



Annexe

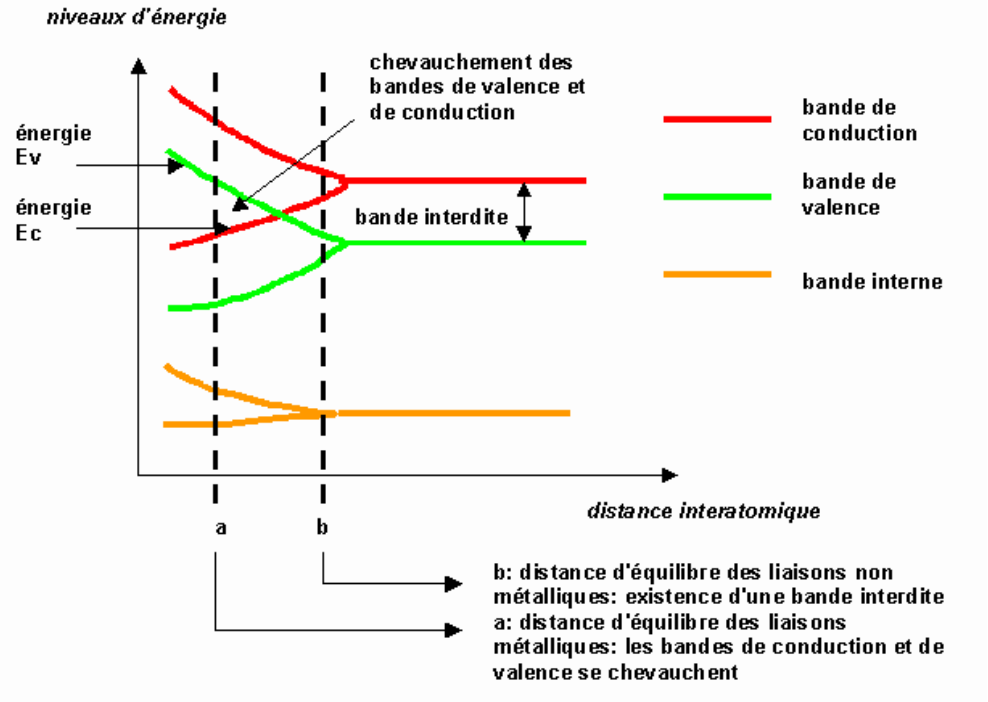
A1 - Théorie des bandes et liaisons métalliques

Pour un atome isolé les électrons occupent des niveaux d'énergie quantifiés, obéissant au ***principe d'exclusion de Pauli***. Mais lorsque les atomes se rapprochent, comme c'est le cas dans un solide, leurs orbitales interagissent et se recouvrent. Ceci a pour effet d'élargir les niveaux d'énergie des électrons en des bandes constituées de niveaux discrets permis. Le nombre total des niveaux d'énergie au sein des bandes est égal au nombre total des électrons du solide. Chaque bande d'énergie contient un nombre très élevé de niveaux discrets très rapprochés. A une certaine distance entre atomes dans les solides, dite distance d'équilibre, les bandes d'énergie des électrons se répartissent en trois types:

- les bandes internes: bandes étroites des couches électroniques proches des noyaux. Aucun électron de ces bandes ne peut se libérer de l'atome
- les bandes de valence: niveaux d'énergie des couches externes. Elles sont plus larges que les bandes internes, et ne peuvent pas être occupées par les électrons des bandes internes
- les bandes de conduction: bandes des électrons des couches de valence dans un état excité.

Soit E_c la valeur *inférieure* de l'énergie de la bande de conduction, et E_v la valeur *supérieure* de l'énergie de la bande de valence. Dans les solides à liaisons ioniques ou à liaisons covalentes, l'écart entre les bandes de valence et les bandes de conduction n'est pas nul: $E_g = E_c - E_v$ est strictement positive. Dans ce cas il existe, entre les bandes de valence et de conduction, une bande interdite qu'aucun électron ne peut franchir sous l'action d'un champ électrique d'énergie inférieure à E_g (en général on a $E_g > 4$ eV, la bande interdite est large). Par contre, dans une liaison métallique, les bandes de conduction et de valence se chevauchent ($E_g < 0$): il en résulte que les électrons de valence, sous l'action d'un champ électrique même très faible, peuvent passer dans la bande de conduction, et ainsi se libérer pour se mouvoir librement dans l'ensemble des réseaux cristallins. C'est le phénomène de ***conduction*** dans les matériaux

conducteurs de l'électricité.



Les électrons sont des fermions, c'est-à-dire des particules qui, lorsqu'elles sont considérées dans leur ensemble (comme le gaz d'électrons dans les réseaux) se répartissent entre les divers états possibles selon une distribution statistique qui obéit à la statistique de Fermi-Dirac. On démontre, en physique statistique quantique, que pour de telles particules il existe toujours une énergie maximale pouvant être occupée par elles à la température du zéro absolu T = 0 K, appelée ***énergie de Fermi*** E_F. Si l'énergie de Fermi est comprise entre E_c et E_v (dans la bande interdite), il est clair qu'aucun électron de la bande de valence ne peut sauter dans la bande de conduction sans l'apport d'une énergie supplémentaire au moins égale à E_g: le solide est alors un isolant. Si l'énergie de Fermi est située dans la bande de conduction et si celle-ci chevauche la bande de valence (cas d'un métal), alors un électron ne pourra pas s'échapper et se mouvoir librement dans le réseau, s'il est trop loin du niveau de Fermi et sans apport d'énergie supplémentaire. L'énergie de Fermi est très élevée: 3 à 7 eV.

Mais lorsque le solide n'est pas au zéro absolu, les électrons possèdent une énergie cinétique due à l'agitation thermique, et occupent des niveaux d'énergies dont la densité dépend fortement de la température. Les électrons dont l'énergie est inférieure mais très proche du niveau de Fermi peuvent alors, par l'énergie cinétique thermique, franchir ce niveau et se retrouver dans un état libre dans le solide (à condition bien sûr que l'on ait affaire à une liaison métallique). Pour prédire la possibilité d'un solide à conduire les charges électriques il est donc nécessaire de connaître la répartition des électrons dans les niveaux d'énergie en fonction de la température. Cela est possible par la statistique de Fermi-Dirac applicable aux fermions que sont les électrons. Soit E l'énergie d'un état électronique, f(E,T) la distribution de la probabilité de trouver cet état dans un gaz d'électrons à la température T, on a:

$$f(E,T) = 1/(\exp (E - E_F)/kT + 1) \qquad \text{(fonction de Fermi)}$$

La densité d'états D(E) est le nombre d'états d'énergie par unité de volume et par intervalle d'énergie:

$$D(E) = 1/V.dN(E)/dE \text{ (unités: } m^{-3}.J^{-1})$$

Si, pour un solide, D est élevée pour des énergies proches de son énergie de Fermi, il sera un

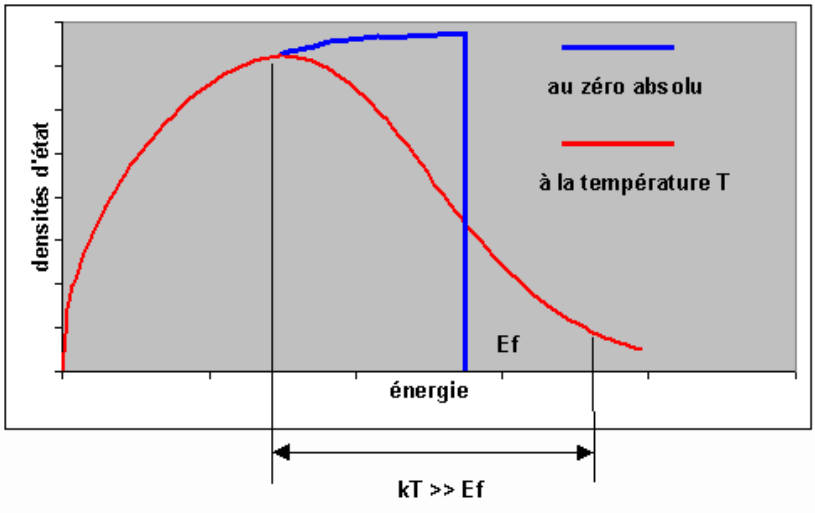
bon conducteur. Or, au zéro absolu, Sommerfeld a montré que cette densité suit la loi:

$$D_0(E) = A\sqrt{E}$$

où $A = \pi/2.(8m/h^2)^{3/2}$, h étant la constante de Planck, m la masse de l'électron. A une température T > 0, la densité d'états est alors:

$$D(E) = D_0(E)f(E,T) = A\sqrt{E}/(\exp(E - E_F)/kT + 1)$$

dont la courbe a l'allure suivante:



On s'aperçoit qu'une augmentation de la température de 0 à T génère une excitation des électrons et peut les faire transiter des états situés au-dessous du niveau de Fermi vers des états situés au-dessus (E_F + kT).

A2 - Deux mots sur les interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont dues à trois effets distincts (dipôle-dipôle, dipôle induit et effet de dispersion) et peuvent être comprises fondamentalement à l'aide de la modélisation quantique d'oscillateurs:

Théorie quantique des interactions de Van der Waals (théorie de London):

Dans cette théorie, on suppose que l'interaction provient d'oscillations de deux dipôles électriques en vibration séparés d'une distance R, les charges négatives -e vibrant autour d'une position d'équilibre. Soient r et r' la position de chacun des oscillateurs; on admet que le potentiel de ces oscillateurs est de la forme de celui d'un oscillateur harmonique: $U(r) = e^2/a.r^2$ et $U(r') = e^2/a.r'^2$. D'autre part les deux oscillateurs interagissent par le champ électrostatique de ***potentiel de Coulomb***:

$$V(R, r, r') = (1/4\pi\varepsilon_0)\,[e^2/R + e^2/(R + r + r') - e^2(R + r) - e^2/(R + r')]$$

qui se réduit, si R >> r et r', au potentiel approché:

$$V(R, r, r') = (1/4\pi\varepsilon_0)\,2\,e^2\,rr'/R^3$$

L'énergie totale des deux oscillateurs est donc:

$$W(R, r, r') = \text{énergie cinétique} + U(r) + U(r') + V(R, r, r')$$
$$= (p^2 + p'^2)/2m + e^2/2a.(r^2 + r'^2) + (1/4\pi\varepsilon_0)\, 2\, e^2\, rr'/R^3$$

Cette énergie peut être mise sous la forme de la somme d'énergies de deux oscillateurs non couplés, l'un symétrique, l'autre antisymétrique:

$$W = W_s + W_a$$

avec: terme symétrique $W_s = p^2_s/2m + (e^2/2a + (1/4\pi\varepsilon_0)e^2/R^3)r^2_s$ et terme antisymétrique $W_a = p^2_a/2m + (e^2/2a - (1/4\pi\varepsilon_0)e^2/R^3)r^2_a$ avec $r_s = (r + r')/\sqrt{2}$, $r_a = (r - r')/\sqrt{2}$, $p_s = (p + p')/\sqrt{2}$ et $p_a = (p - p')/\sqrt{2}$. On montre alors, en physique quantique, que l'énergie de deux oscillateurs non couplés est associée à deux fréquences ν_s et ν_a telles que:

$$\nu_s = 1/2\pi .[e^2/m.(1/a + 2/4\pi\varepsilon_0 R^3)]^{1/2} \text{ et } \nu_a = 1/2\pi .[e^2/m.(1/a - 2/4\pi\varepsilon_0 R^3)]^{1/2}$$

$$W = h\nu_s (n_s + 1/2) + h\nu_a (n_a + 1/2)$$

où les n sont des entiers 0, 1, 2, ... A l'état fondamental (n = 0), l'énergie zéro des deux oscillateurs est:

$$W = W_{00} = h\nu_s/2 + h\nu_a/2 \approx h/2\pi \sqrt{(e^2/ma)}\,(1 - a^2/8\pi\varepsilon_0 R^6 + ...)$$

où s'introduit, dans la partie potentiel, une interaction de potentiel en $1/R^6$: les oscillateurs moléculaires s'attirent dons selon une force en $1/R^7$ (le gradient). Cette force dépend des charges e et du paramètre a qui mesure la déformation de la molécule au cours de son oscillation. L'application de ces considérations élémentaires à un système atomique quelconque conduit à un résultat de la même forme.

Interaction dipôle-dipôle (Keesom):

La force de Keesom s'exerce entre molécules dotées d'un moment dipolaire permanent $\underline{p}$ (je rappelle que les quantités soulignées sont vectorielles). De telles molécules sont non symétriques comme les halogénures d'hydrogène (HCl, etc...). La force dépend de l'orientation des dipôles et se traduit toujours par une force attractive. Or l'orientation des dipôles dépend de l'agitation thermique des molécules, par suite la force de Keesom dépend de la température (elle diminue quend la température augmente). Son module est:

$$f = -\,4p^4/kTr^7 \text{ (en unités CGS)}$$

(T température, k constante de Boltzmann, r distance entre molécules).

Interaction par dipôle induit (Debye):

On l'appelle encore force de polarisation. Elle s'exerce entre une molécule polaire et une molécule non polaire (toute molécule symétrique comme par exemple le dioxyde de carbone CO_2) et est attractive. L'origine de cette force réside dans la polarisation de la molécule non polaire par le champ de la molécule polaire. Si α désigne la polarisabilité de la molécule initialement non polaire, le moment dipolaire induit par le champ électrique **E** de la molécule polaire est:

$$\mathbf{p'} = \alpha\,\mathbf{E}$$

On montre alors que la force de Debye exercée entre la molécule polarisante et la molécule polarisée a pour module:

$$f = -30\,\alpha\,p^2/r^7 \text{ (unités CGS)}$$

où p est le moment électrique de la molécule polarisante. Cette force est indépendante de la température.

Interaction de dispersion (London):

Elle intervient pour les molécules non polaires. A priori celles-ci ne devraient pas exercer d'interaction mutuelle d'origine électrique. Cependant, le comportement quantique des orbitales électroniques est tel qu'apparaissent des fluctuations de moments dipolaires à chaque instant, avec une fréquence ν (cette fréquence caractérise l'absorption par la molécule d'une radiation électromagnétique incidente). Il s'ensuit qu'à chaque instant cette fluctuation engendre des forces attractives de type dipôle induit dont le module est:

$$f = -9/2.\,h\nu\,\alpha^2/r^7 \text{ (unités CGS)}$$

où h est la constante de Planck.
La force de Van der Waals qui s'exerce entre les molécules polaires ou non est la somme des forces identifiées ci-dessus et varie comme $1/r^7$ (donc dérive d'un potentiel en $1/r^6$). Elle est corrigée par la force de Lennard-Jones dont l'exposé de l'origine sort du cadre de cet article.

Bibliographie

Maurice Ravaille: *Chimie générale*, éd. Baillière, Paris, 1968

Jean-Marie Dorlot, Jean-Paul Bailon, Jacques Masounave: *Des matériaux*, éd. Ecole Polytechnique de Montréal, diffusion Tecdoc-Lavoisier, 1986

Rémi Hakim: *Introduction à la mécanique statistique*, Masson, Paris, 1996

Max Born: *Structure atomique de la matière, introduction à la physique quantique*; Armand Colin, Paris, 1971