



Les interactions intermoléculaires

I – Introduction

Description électrostatique des interactions intermoléculaires

II – Interactions électrostatiques

Interactions charge/charge, charge/dipôle et dipôle/dipôle (Keesom)

III – Interactions induites

Notion de polarisabilité

Interactions charge/dipôle induit et dipôle/dipôle induit (Debye)

Interactions de dispersion (London)

IV – Liaison de van der Waals

Interactions répulsives (Pauli)

Energie potentielle intermoléculaire et liaison de van der Waals

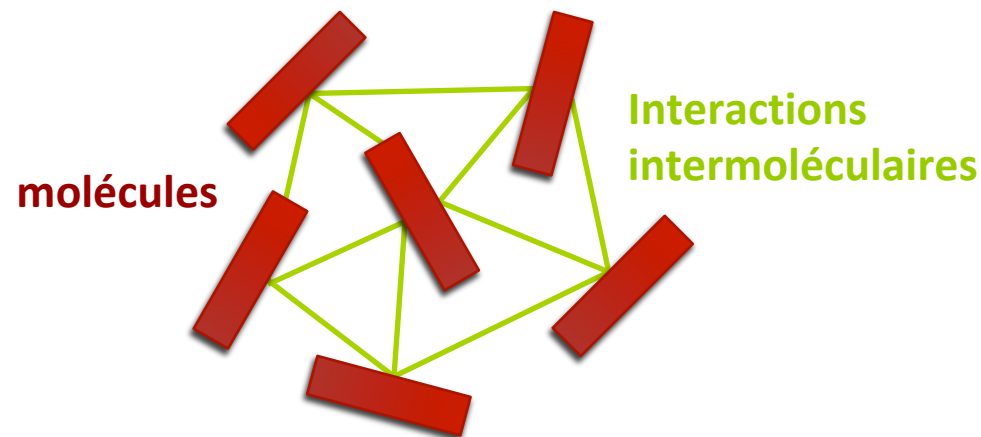
Conséquences sur les propriétés macroscopiques

V – Liaison hydrogène

Introduction

La liaison chimique, qu'elle soit covalente ou ionique, assure la cohésion des atomes au sein des édifices moléculaires.

L'assemblage de ces entités microscopiques pour former les différents états de la matière, relève de forces plus faibles qui ne modifient pas la structure intime de ces fragments.



Introduction

Les interactions intermoléculaires sont de nature **électrostatique**.

Elles proviennent de l'interaction entre les particules qui composent les molécules : noyaux chargés positivement et électrons de charge négative.

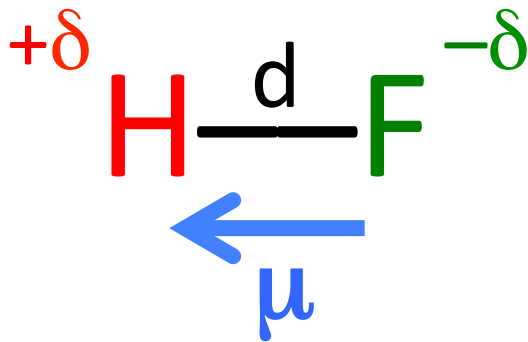
Pour analyser les différentes interactions intermoléculaires, on utilise un modèle électrostatique classique dans lequel les molécules sont décrites par un ensemble de **charges ponctuelles**.

Introduction

- ✓ Une molécule chargée peut être décrite par une charge ponctuelle égale à la charge totale de la molécule
- ✓ Une molécule neutre dipolaire peut être décrite deux charges fractionnaires de signes opposés (dipôle)
- ✓ Une molécule neutre apolaire peut être décrite par un ensemble de plusieurs charges fractionnaires (multipole) caractéristique de la géométrie de la molécule

Exemples de molécules dipolaires

Molécule HF



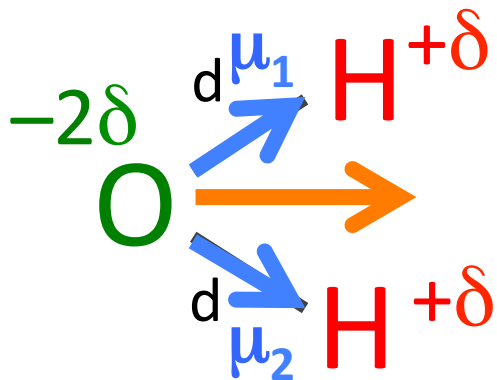
Moment dipolaire

$$\mu = (\delta e) \times d$$

Dimensions (SI) : C.m

$$1 \text{ D (Debye)} = 3,335 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$$

Molécule H₂O



Moment dipolaire total

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$$

$$\|\vec{\mu}\| = \|\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2\| = 2\|\vec{\mu}_1\| \cos(109,5/2)$$

Introduction

Les interactions intermoléculaires les plus importantes sont de type :

charge / charge

Entre deux molécules chargées positivement ou négativement

charge / dipôle

Entre une molécule chargée et une molécule neutre dipolaire

dipôle / dipôle

Entre deux molécules neutres dipolaires

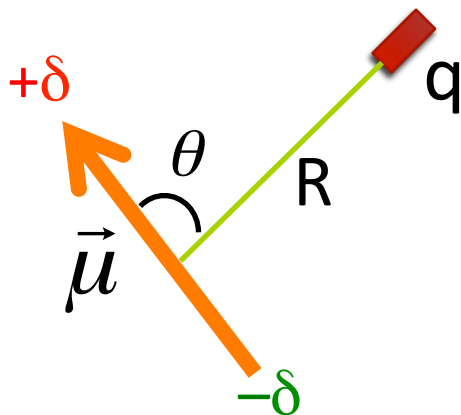
Classification des interactions

1. Interactions charge/charge



$$V_{cc}(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{R}$$

2. Interactions charge/dipôle



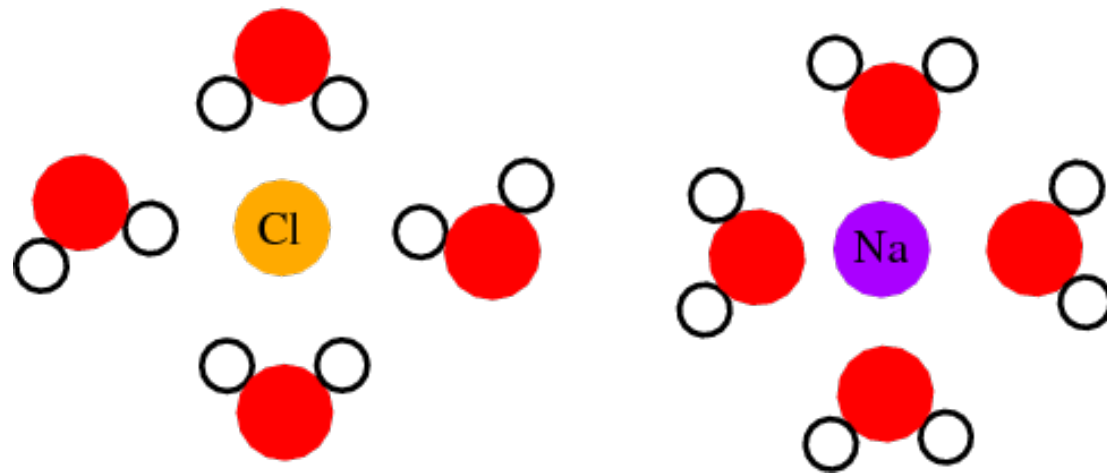
$$V_{cd}(R) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q\mu \cos\theta}{R^2}$$

Interactions attractives : $V < 0$

Interactions répulsives : $V > 0$

Classification des interactions

Les interactions charge/dipôle sont à l'origine de la **solvation des composés ioniques dans les solvants polaires** tels que l'eau, l'ammoniac, les alcools. Ainsi par exemple, lors de la dissolution du chlorure de sodium dans l'eau, les cations Na^+ se séparent des anions Cl^- pour se positionner respectivement du côté négatif et positif des dipôles des molécules d'eau.



Classification des interactions

Dans les gaz et les liquides, la mobilité des molécules due à l'agitation thermique conduit à faire une moyenne des interactions sur toutes les orientations possibles. On trouve alors une expression qui dépend de la température :

$$V_{cd}(R, T) = - \left(\frac{q\mu}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{6kTR^4}$$

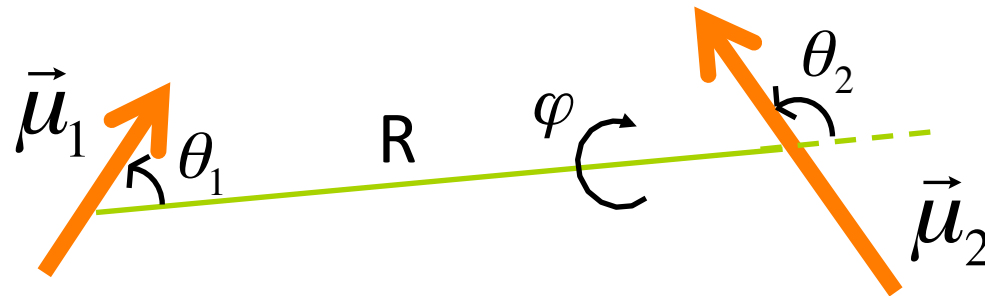
T est la température absolue (en Kelvin)

k est la constante de Boltzmann ($k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

Classification des interactions

3. Interactions dipôle/dipôle

L'interaction entre deux dipôles dépend de leur orientation relative.



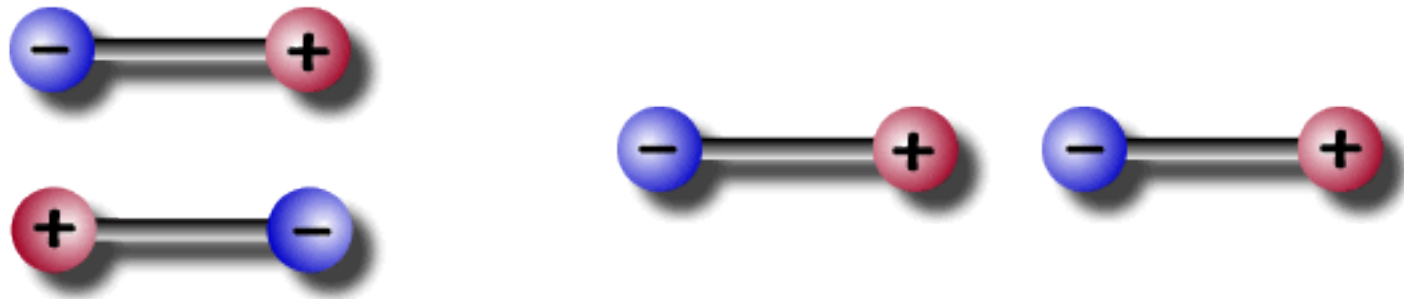
$$V_{dd}(R) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mu_1\mu_2}{R^3} (2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\varphi)$$

Dipôles coplanaires: $\varphi = 0$

Classification des interactions

Les interactions dipôle-dipôle, appelées aussi *interactions de Keesom*, se produisent entre molécules possédant un moment dipolaire électrique permanent.

Les arrangements les plus favorables :



Classification des interactions

Dans les gaz et les liquides, l'agitation thermique conduit à faire une moyenne sur les orientations relatives des dipôles. Pour deux molécules :

$$V_{Keesom} = V_{dd}(R, T) = - \left(\frac{\mu_1 \mu_2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{3kTR^6}$$

μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires des deux molécules

T est la température absolue (en Kelvin)

k est la constante de Boltzmann ($k = 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

Interactions induites

Notion de polarisabilité

Le nuage électronique des molécules est sensible à la présence d'un champ électrique externe. On dit qu'il est **polarisable**.

La présence d'une charge q près d'une molécule neutre non polaire crée un champ électrique polarisant (\mathbf{E}). La molécule placée dans ce champ électrique voit alors son nuage se déformer sous l'action du champ.

Un **moment dipolaire induit** apparaît.



*Moment
dipolaire induit*

$$\vec{\mu}_i = \alpha \vec{E}$$

μ_i : moment dipolaire induit (C.m)

E : champ électrique créé par la charge q (V.m⁻¹)

α : polarisabilité de la molécule (C.m².V⁻¹)

Interactions induites

1. Interactions charge/dipôle induit

L'interaction entre la charge et le moment dipolaire induit est attractive. Dans un liquide ou un gaz l'énergie d'interaction prend la forme suivante:

$$V_{cdi}(R) = - \left(\frac{q}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\alpha}{2R^4}$$

Cette interaction est un effet dit "***d'induction***".

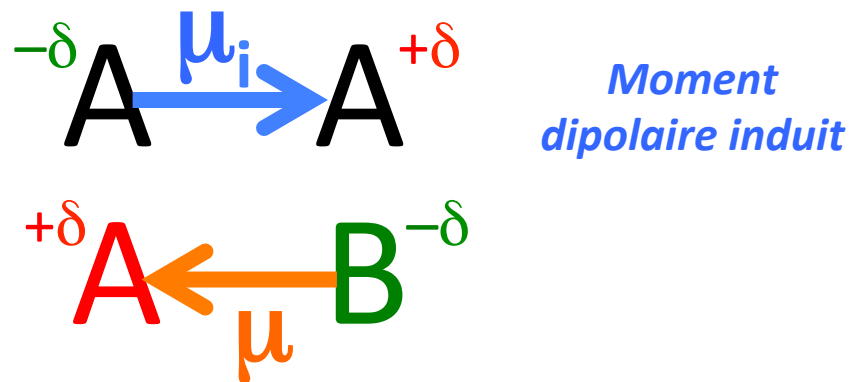
Elle existe aussi pour les molécules polaires.

Interactions induites

2. Interactions dipôle/dipôle induit

Les interactions d'induction de type dipôle-dipôle induit, également appelées *interaction de Debye*, existent entre une molécule neutre polaire et une molécule neutre non polaire.

Le dipôle permanent de la première molécule crée un champ électrique local sur l'autre molécule. Cette dernière se polarise et le moment induit interagit avec le moment permanent de la première molécule.



Interactions induites

2. Interactions dipôle/dipôle induit

Dans un gaz ou un liquide, l'énergie d'induction de Debye dépend du moment dipolaire de la molécule polarisante (1) et de la polarisabilité de la molécule polarisée (2).

$$V_{Debye} = V_{ddi}(R) = - \left(\frac{\mu_1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{\alpha_2}{R^6}$$

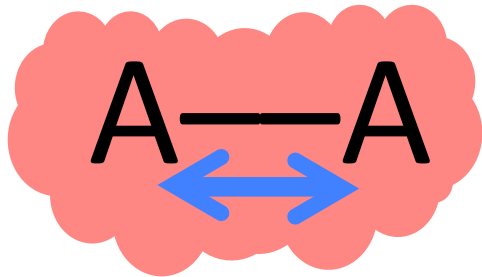
Entre deux molécules polaires il faut prendre en compte le fait que 1 crée un dipôle induit dans 2 et que simultanément 2 crée un dipôle induit dans 1.

$$V_{Debye} = V_{ddi}(R) = - \left[\frac{\mu_1^2 \alpha_2 + \mu_2^2 \alpha_1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \right] \frac{1}{R^6}$$

Interactions induites

3. Interactions de dispersion

Les nuages électroniques des atomes et molécules ne sont pas strictement assimilables à des distributions de charges continues et statiques. L'absence de moment dipolaire permanent n'est qu'un effet de moyenne.



Moment dipolaire permanent (moyen) = 0
Fluctuations du nuage électronique
→ Moment dipolaire instantané $\mu(t) \neq 0$



Interaction avec une autre molécule
→ Moment dipolaire induit $\mu_i(t) \neq 0$

La dispersion est une interaction de type dipôle instantané-dipôle induit.

Interactions induites

3. Interactions de dispersion

Les interactions de dispersion sont également appelées *interaction de London*.

L'énergie de dispersion entre deux molécules 1 et 2 dépend de la polarisabilité des deux molécules et de leur énergie d'ionisation :

$$V_{London} = V_{didi}(R) = -\frac{3}{2} \left(\frac{EI_1 \times EI_2}{EI_1 + EI_2} \right) \cdot \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{1}{R^6}$$

Les interactions de London s'ajoutent aux interactions de Keesom et de Debye dans le cas de molécules polaires.

Ordres de grandeur

espèce	E_K	E_D	E_L
Cl ₂	0	0	49,5
CH ₄	0	0	17,2
Ar	0	0	8,5
CO	≈ 0	0,01	8,7
HI	0,03	0,11	25,8
HBr	0,7	0,50	21,9
HCl	3,3	1,0	16,8
NH ₃	13,3	1,5	14,7
H ₂ O	36,3	1,9	9,0

Energies de Keesom, Debye et London en kJ/mole pour quelques espèces à température ambiante.

Dans les molécules très polaires comme H₂O, les interactions dipolaires de Keesom sont prépondérantes.

Dans les molécules non polaires ainsi que dans les gaz rares, c'est la dispersion seule qui assure la cohésion des molécules.

Energie potentielle d'attraction

En phase liquide, toute molécule interagit avec ses voisines. L'énergie potentielle d'attraction entre deux molécules, également appelée **énergie de van der Waals**, est la somme des énergies de Keesom, Debye et London :

$$V_{VdW} = V_{Keesom} + V_{Debye} + V_{London} \propto -\frac{K_A}{R^6}$$

Une force d'attraction intermoléculaire, dite **force de van der Waals**, dérive de cette énergie potentielle ; elle varie en $1/R^7$.

Les interactions de van der Waals sont des interactions à très courte portée.

Interactions répulsives

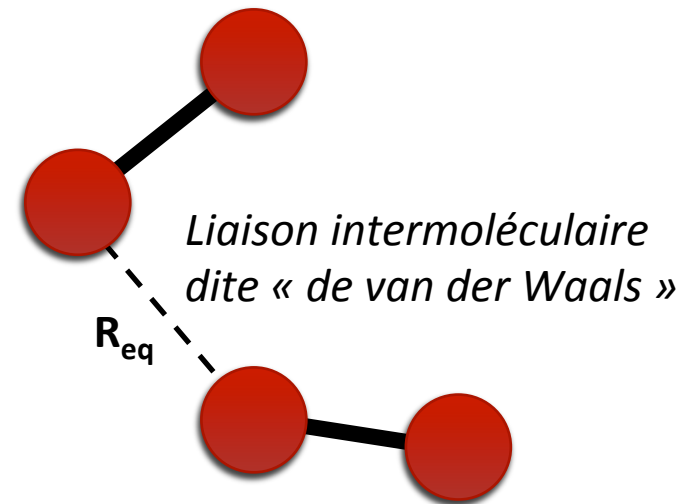
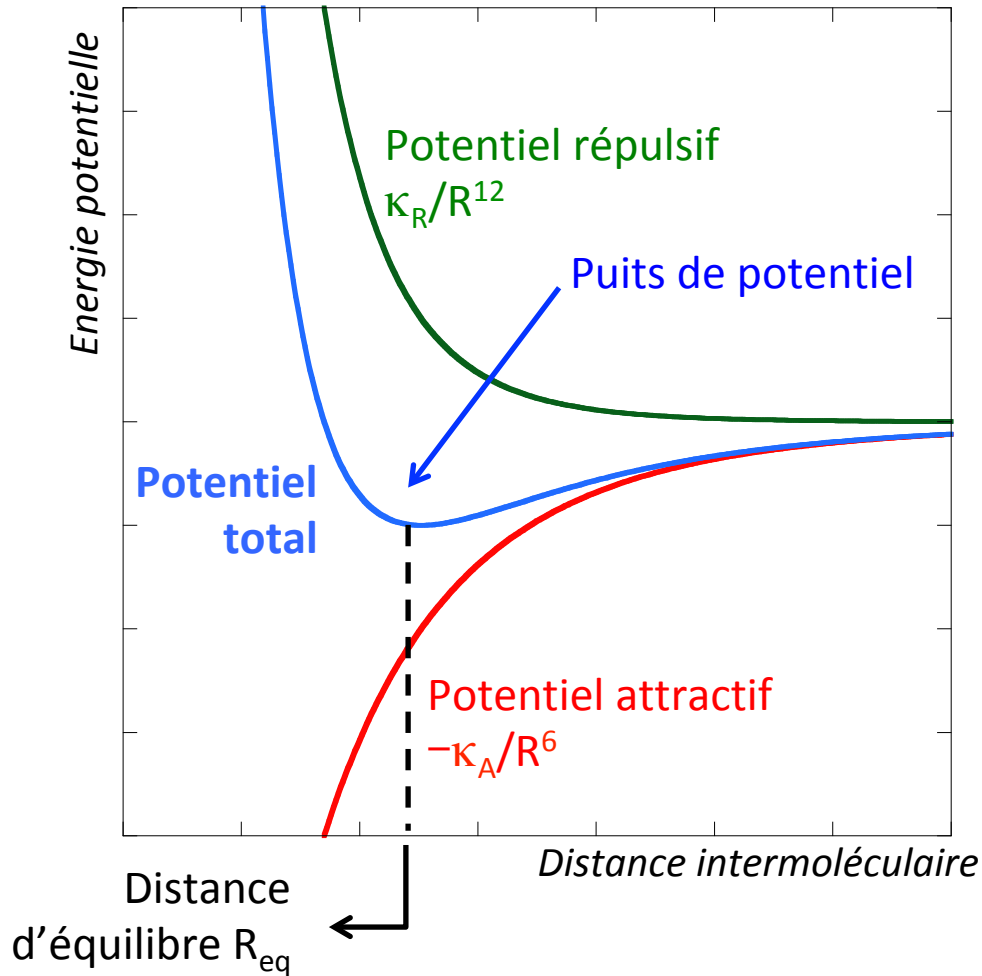
Lorsque deux molécules se rapprochent à très courte distance, les forces répulsives entre noyaux atomiques d'une part et entre nuages électroniques d'autre part l'emportent alors largement sur les forces d'attraction de van der Waals. L'énergie potentielle d'interaction associée à ces forces répulsives est appelée *énergie de Pauli* et s'écrit :

$$V_{\text{Rep}} \propto \frac{K_R}{R^{12}}$$

L'énergie potentielle d'interaction entre deux molécules est la somme des énergies potentielles attractives et répulsives :

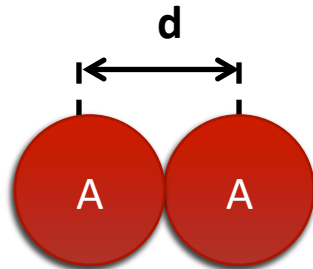
$$V_{\text{Total}} \propto \frac{K_R}{R^{12}} - \frac{K_A}{R^6}$$

Energie potentielle intermoléculaire, liaison de van der Waals



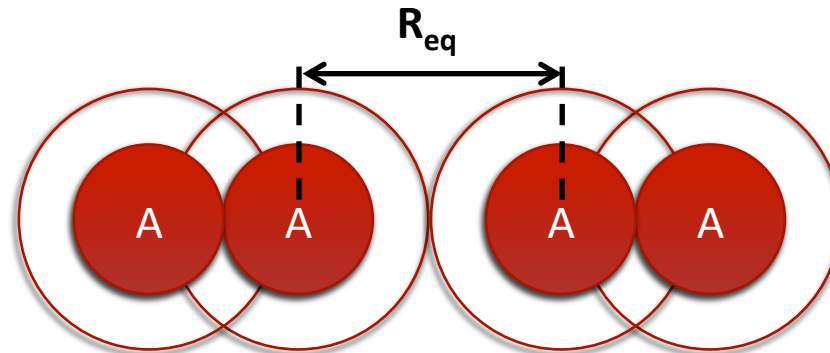
Rayon de van der Waals

Longueur de liaison

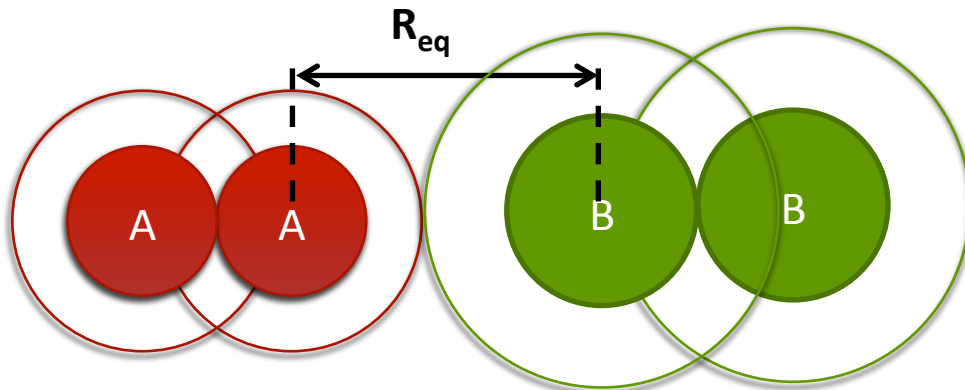


Rayon covalent
 $r_c(A) = d(AA)/2$

Distance d'équilibre



Rayon de van der Waals
 $R_{vdW}(A) = R_{eq}/2$



Pour deux atomes non liés, la distance internucléaire minimale est la somme de leurs rayons de vdW:

$$R_{eq} = R_{vdW}(A) + R_{vdW}(B)$$

Rayon de van der Waals

*Rayons covalents et rayons de van der Waals
pour quelques atomes*

atome	R_{cov} (pm)	R_{vdW} (pm)
H	37	120
N	75	155
O	73	150
F	71	155
Cl	99	180
Br	114	190
I	133	195

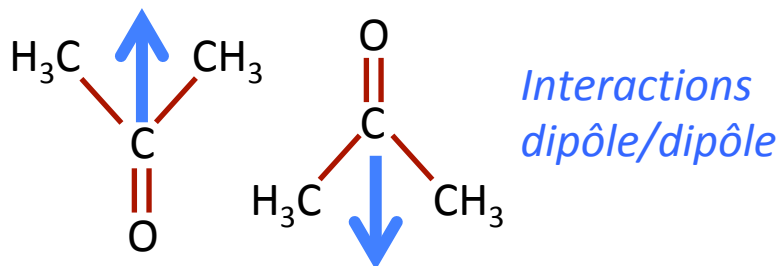
Conséquences macroscopiques de l'existence des liaisons de van der Waals

Les températures de fusion, d'ébullition ou de sublimation résultent des forces intermoléculaires qu'il faut vaincre pour passer de l'état solide (courtes distances, interactions fortes) au liquide (interactions plus faibles) puis au gaz (grandes distances, interactions très faibles).

Exemple 1: influence des interactions de Keesom

Butane: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ $T_{\text{eb}} = -0.5 \text{ }^\circ\text{C}$

Acétone: $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ $T_{\text{eb}} = 56 \text{ }^\circ\text{C}$



Il faut fournir plus d'énergie (chaleur) pour passer du solide au liquide dans l'acétone car il faut rompre les interactions de Keesom






Conséquences macroscopiques de l'existence des liaisons de van der Waals

Exemple 2: influence de la polarisabilité

Plus une molécule est volumineuse, plus elle est polarisable.

Atome A	RvdW (pm)	Molécule A ₂
F	155	gazeux
Cl	180	gazeux
Br	190	liquide
I	195	solide

Volume ↗
Polarisabilité ↗
Interactions de London ↗

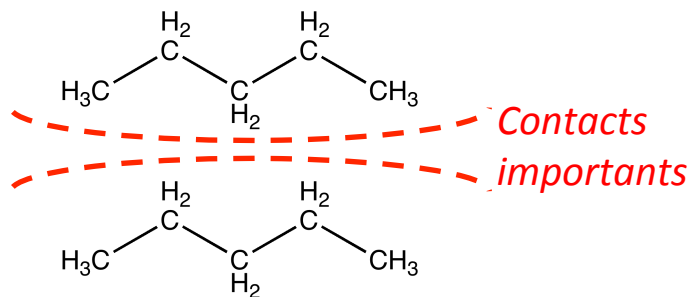
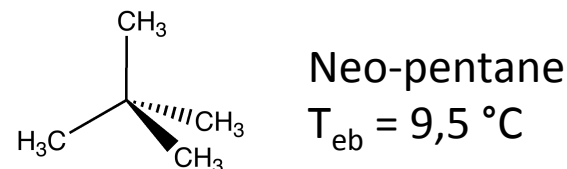
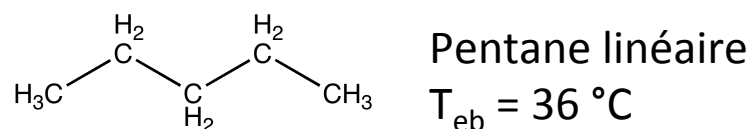
alcane	formule topologique	$\theta_{\text{éb}}$ (°C)
C ₄ H ₁₀		-0,5
C ₅ H ₁₂		36,1
C ₆ H ₁₄		68,7
C ₇ H ₁₆		98,4
C ₈ H ₁₈		126

Volume ↗
Polarisabilité ↗
Interactions de London ↗

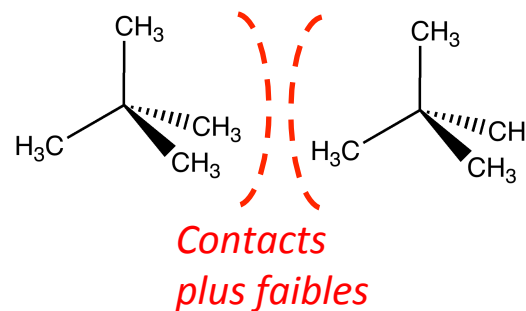
Conséquences macroscopiques de l'existence des liaisons de van der Waals

Exemple 2: influence de la polarisabilité

La présence de ramifications dans une molécule diminue l'intensité des forces intermoléculaires en diminuant les contacts intermoléculaires.



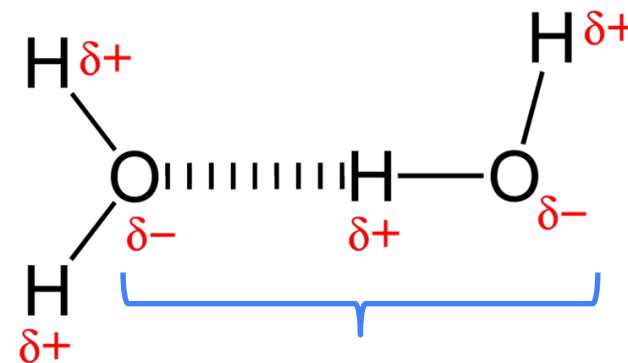
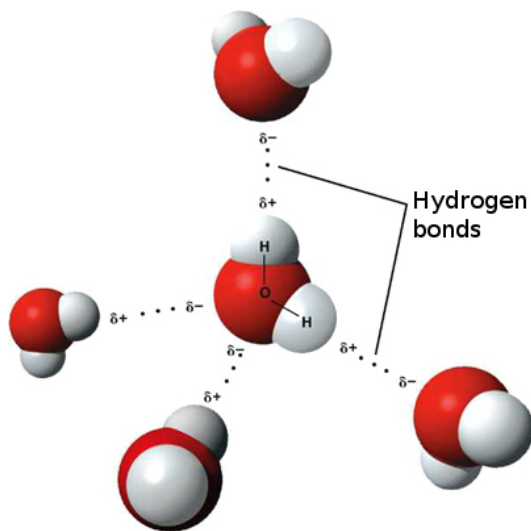
Interactions de London ↗



La liaison hydrogène

La liaison hydrogène est la plus forte des interactions intermoléculaires. Elle joue un grand rôle dans la cohésion des phases condensées solides et liquides. Elle est aussi responsable de la formation d'agrégats dans la phase gaz. Elle se rencontre principalement dans les composés comportant une liaison F-H, O-H ou N-H.

Exemple: l'eau



Les trois atomes impliqués dans la liaison hydrogène sont alignés.
La liaison est dite « *directionnelle* ».

La liaison hydrogène

La liaison hydrogène A...H est environ **deux fois plus longue que la liaison covalente A–H**. Elle est inférieure à la somme des rayons de van der Waals des atomes A et H.

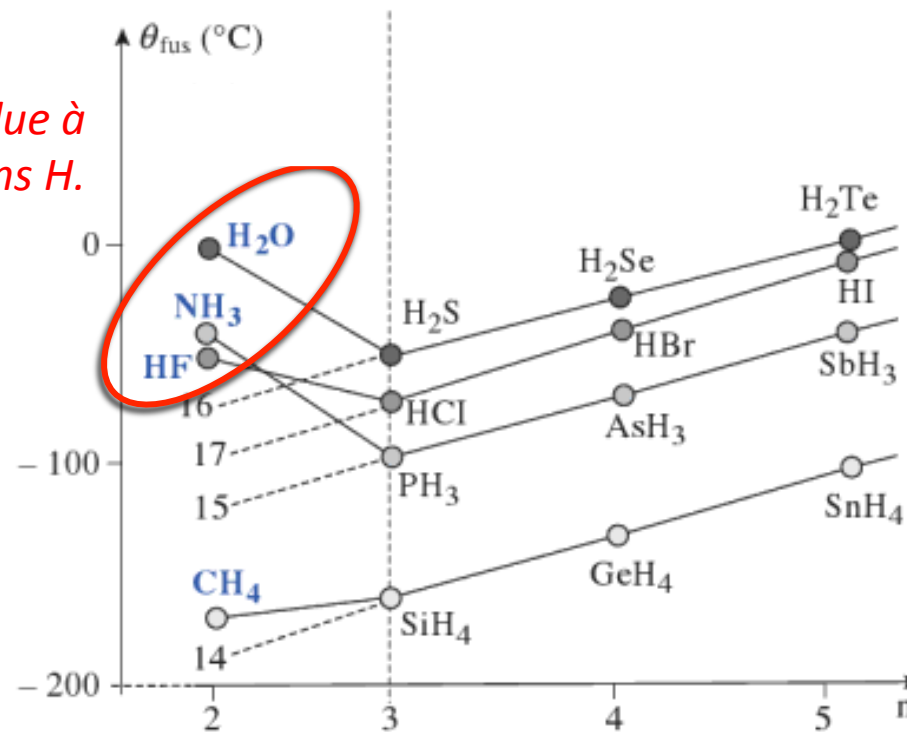
L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de quelques dizaines de kJ/Mol, soit environ **dix fois moins intense que celle d'une liaison covalente**. Elle est supérieure à celle d'une liaison de van der Waals.

Liaison	Matériau	Etat	d covalent (pm)	R liaison-H (pm)	En. liaison-H (kJ/mol)
F-H.....F	HF	liquide	92	163	29
O-H.....O	H ₂ O	cristal	100	180	25
O-H.....O	(CH ₃ CO ₂ H) ₂	liquide	96	180	33
N-H.....N	NH ₃	cristal	101	239	5

La liaison hydrogène

Evolution des températures de fusion de composés hydrogénés.

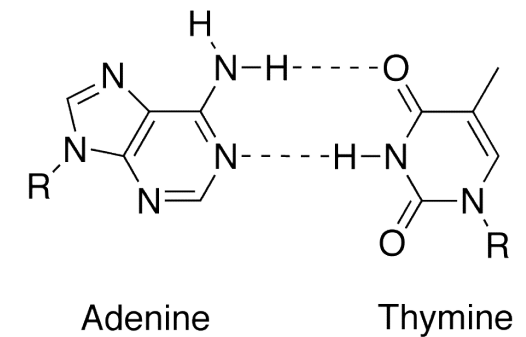
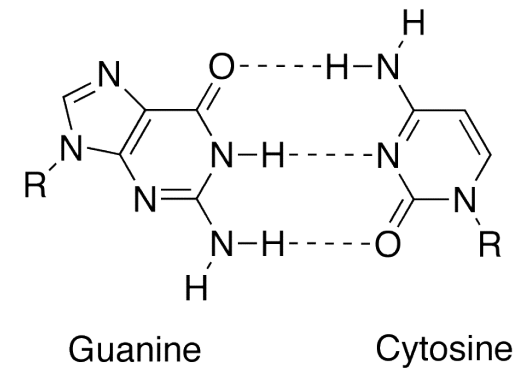
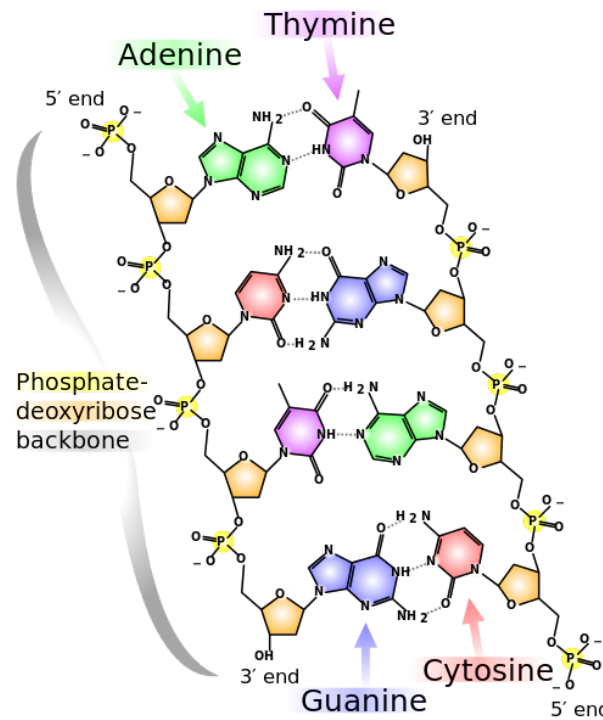
Discontinuité due à l'existence de liaisons H.



*Variation linéaire.
T_f augmente avec le volume (la polarisabilité) des molécules.*

La liaison hydrogène

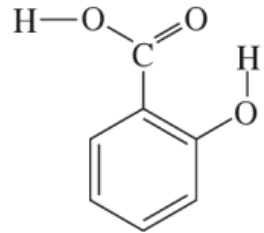
La liaison hydrogène est d'une très grande importance dans les systèmes biologiques. *Exemple: la double hélice de l'ADN*



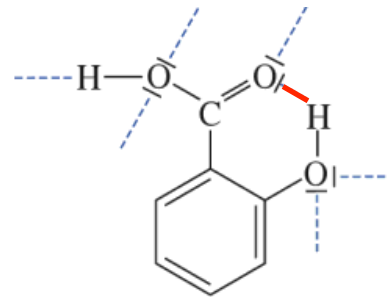
La liaison hydrogène

Il existe des liaisons hydrogènes intramoléculaires

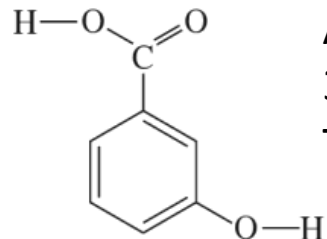
Exemple: acide hydroxy-benzoïque



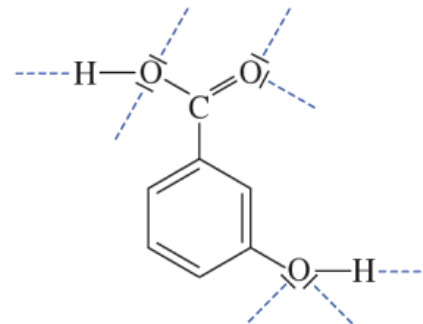
Acide
2-hydroxybenzoïque
(acide salicylique)
 $T_f = 159\text{ °C}$



Liaisons-H intermoléculaires
Liaison H intramoléculaire



Acide
3-hydroxybenzoïque
 $T_f = 203\text{ °C}$



Plus de possibilités de liaisons-H intermoléculaires

Les molécules sont plus liées entre elles