

FORCES INTERMOLECULAIRES

1 DIFFÉRENTS TYPES D'INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES

Nous avons vu précédemment, que les atomes ont tendance à se lier les uns aux autres pour former des molécules. Ces liaisons mettent en jeu des forces **intramoléculaires** et sont de nature **chimique**. Ces interactions intramoléculaires sont **fortes**, mais ont un effet à **courte distance**.

Nous allons maintenant étudier les interactions **intermoléculaires**, qui lient les molécules les unes aux autres dans un échantillon de matière. Elles sont de nature **physique**, et ont des effets **faibles** mais à **longue distance**.

1.1 Interactions entre deux ions

L'interaction **coulombienne** entre deux ions de charges z_1e et z_2e , dans le vide, séparés par une distance r est :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

où e est la charge élémentaire ($=1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$) et ϵ_0 est la permittivité du vide ($=8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$).

Remarque : Si les deux ions ne sont pas dans le vide, mais plongés dans un milieu, un solvant par exemple, on introduit un nouveau paramètre : la **permittivité relative** (ou **constante diélectrique**) ϵ_r du milieu. L'interaction coulombienne devient alors :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r}$$

Exemple : Calcul de l'interaction U entre deux ions Li^+ et F^- mis au contact dans le vide. La somme des rayons ioniques est égale à $r = 210 \text{ pm}$.

1.2 Interactions entre un ion et un dipôle

L'interaction **coulombienne** entre un ion de charge ze et une molécule polaire caractérisée par un moment dipolaire μ , à la température T , dans le vide, séparés par une distance r est :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2 \mu^2}{6(4\pi\epsilon_0)^2 k T r^4}$$

où k est la constante de BOLTZMANN ($=1,38\text{e-}23\text{JK}$).

Remarque : Comme précédemment, si les deux entités ne sont pas dans le vide, mais plongés dans un milieu, on introduit la **permittivité relative** ϵ_r du milieu. L'interaction coulombienne devient alors :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2 \mu^2}{6(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 k T r^4}$$

Exemple : Calcul de l'interaction U entre une molécule d'eau ($\mu = 1,85 \text{ D}$ avec $1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$) et un ion Li^+ , dans le vide, à température ambiante ($T = 300 \text{ K}$) et distants de 300 pm .

1.3 Interactions entre molécules polaires

L'interaction de VAN DER WAALS de type KEESOM entre deux molécules polaires caractérisées par des moments dipolaires **permanents** μ_1 et μ_2 , à la température T , dans le vide, séparées par une distance r est :

$$U(r) = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k T r^6}$$

Remarque : Comme précédemment, si les deux dipôles ne sont pas dans le vide, mais plongés dans un milieu, on introduit la **permittivité relative** ϵ_r du milieu. L'interaction de KEESOM devient alors :

$$U(r) = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 k T r^6}$$

Exemple : Calcul de l'interaction U entre deux molécules ($\mu_1 = \mu_2 = 1 \text{ D } 3,33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$), dans le vide, à température ambiante ($T = 25^\circ\text{C}$) et distants de 300 pm.

1.4 Interaction entre une molécule polaire et une molécule apolaire

1.4.1 Polarisabilité et moment dipolaire induit

Les molécules polaires peuvent provoquer l'apparition d'un moment dipolaire dans une molécule naturellement apolaire (c'est à dire qui ne possède pas de moment dipolaire permanent). On parle de l'apparition d'un **moment dipolaire induit** $\vec{\mu}^*$. Ce moment dipolaire $\vec{\mu}^*$ est temporaire, et résulte de l'influence du champ électrique engendré par la molécule polaire voisine.

La molécule apolaire, dont le nuage électronique est déformé par la présence d'une molécule polaire, est dite **polarisable**. Elle est caractérisée par sa **polarisabilité** α ($\text{C} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^2$), c'est à dire la capacité qu'à le nuage électronique de la molécule à se déformer sous l'influence d'un champ électrique extérieur. La polarisabilité suit l'évolution du rayon atomique dans la classification périodique. En effet, plus les électrons sont éloignés du noyau, moins ils sont retenus par l'attraction du noyau, et plus ils sont susceptibles d'être influencés par un champ électrique extérieur à l'atome.

Remarque : On peut définir un **volume de polarisabilité** α' (m^3) défini par :

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$$

1.4.2 Interaction de DEBYE

L'interaction de VAN DER WAALS de type DEBYE entre une molécule polaire caractérisée par un moment dipolaire **permanent** μ et une molécule apolaire caractérisée par une polarisabilité α , dans le vide, séparés par une distance r est :

$$U(r) = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

Remarque : Comme précédemment, si les deux dipôles ne sont pas dans le vide, mais plongés dans un milieu, on introduit la **permittivité relative** ϵ_r du milieu. L'interaction de DEBYE devient alors :

$$U(r) = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 r^6}$$

Exemple : Calcul de l'interaction U entre une molécule polaire ($\mu_1 = \mu_2 = 1 \text{ D } 3,33 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$) et une molécule apolaire ($\alpha' = 10^{-29} \text{ m}^3$), dans le vide, à température ambiante ($T = 25^\circ\text{C}$) et distants de 300 pm.

1.5 Interaction entre molécules apolaires

Les électrons d'une molécule sont toujours en mouvement. Ainsi à un instant donné, les électrons d'une molécule apolaire ne sont pas répartis uniformément, et il existe un dipôle **instantané**, temporaire. Ce dipôle instantané est en mesure de provoquer l'apparition d'un moment dipolaire induit chez une molécule apolaire voisine.

L'interaction de VAN DER WAALS de type LONDON entre deux molécules apolaires caractérisées par des énergies d'ionisation I_1 et I_2 et des volumes de polarisabilité α'_1 et α'_2 , dans le vide, séparées par une distance r est :

$$U(r) = -\frac{2}{3} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{1}{r^6}$$

Remarque : Comme précédemment, si les deux molécules apolaires ne sont pas dans le vide, mais plongés dans un milieu, on introduit la **permittivité relative** ϵ_r du milieu. L'interaction de LONDON devient alors (en remplaçant α' par son expression) :

$$U(r) = -\frac{2}{3} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{1}{r^6}$$

Exemple : L'interaction U entre deux molécules apolaires de méthane, dans le vide, distantes de 300 pm est estimée à $U \simeq -5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.6 Interaction d'attraction totale, interaction de répulsion

1.6.1 Importance relative des interactions de VAN DER WAALS

Considérons deux molécules en interaction, l'énergie d'**interaction totale attractive** est la somme des trois interactions de VAN DER WAALS vues précédemment (KEESOM, DEBYE, LONDON) :

$$U(r) = -\frac{C_{\text{KEESOM}}}{r^6} - \frac{C_{\text{DEBYE}}}{r^6} - \frac{C_{\text{LONDON}}}{r^6} = -\frac{C}{r^6}$$

En général, le terme prédominant est l'interaction de LONDON, qui est toujours présente, même dans le cas de l'interaction entre molécules polaires.

Contributions relatives des trois termes d'interaction de VAN DER WAALS, pour une mole de paires de molécules à 298 K.

	% KEESOM	% DEBYE	% LONDON
Ne	0	0	100
HCl	9	5	86
HI	0,1	0,5	99,4
NH ₃	34	9	57
H ₂ O	69	7	24

1.6.2 Répulsion

Les interactions de VAN DER WAALS sont attractives, elles ont donc tendance à rapprocher les molécules. Lorsque les molécules se rapprochent fortement, les répulsions entre électrons et entre noyaux deviennent plus importantes que les interactions attractives de VAN DER WAALS. Pour modéliser ces répulsions, on utilise souvent le potentiel de LENNARD-JONES qui postule un terme répulsif :

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}}$$

Ainsi l'interaction totale s'écrit, selon le potentiel de LENNARD-JONES :

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

Il apparaît alors un minimum dans fonction $U(r)$ pour une distance r_{eq} appelée **distance d'équilibre** :

$$r_{eq} = \left(\frac{2A}{C}\right)^{1/6}$$

Remarque : On définit les rayons de VAN DER WAALS r_{VDW} des molécules en supposant qu'elles sont en **contact** à la distance r_{eq} .

1.7 Liaison hydrogène

On appelle **liaison hydrogène** (ou liaison H) l'interaction attractive qui se développe entre les espèces A-H et B, où A et B sont des éléments fortement électronégatifs et où B possède un doublet d'électrons non liants.

Remarques :

- L'atome H reste lié de façon covalente à l'atome A.
- L'angle \widehat{AHB} est voisin de 180° , pour cela on dit que la liaison H est **dirigée**.
- La liaison H est une interaction stabilisante, et plus forte que les interactions de VAN DER WAALS. Elle est de l'ordre de 10 à $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- En général, la liaison H est limitée au cas où A et B sont des atomes d'azote N, d'oxygène O, ou de fluor F.

2 EFFETS DES DIFFÉRENTES INTERACTIONS INTERMOLECULAIRES

2.1 Température de fusion ou d'ébullition des corps purs

Considérons, par exemple, les gaz rares. Les températures de changement d'état augmentent lorsqu'on descend sur la dernière colonne de la classification périodique.

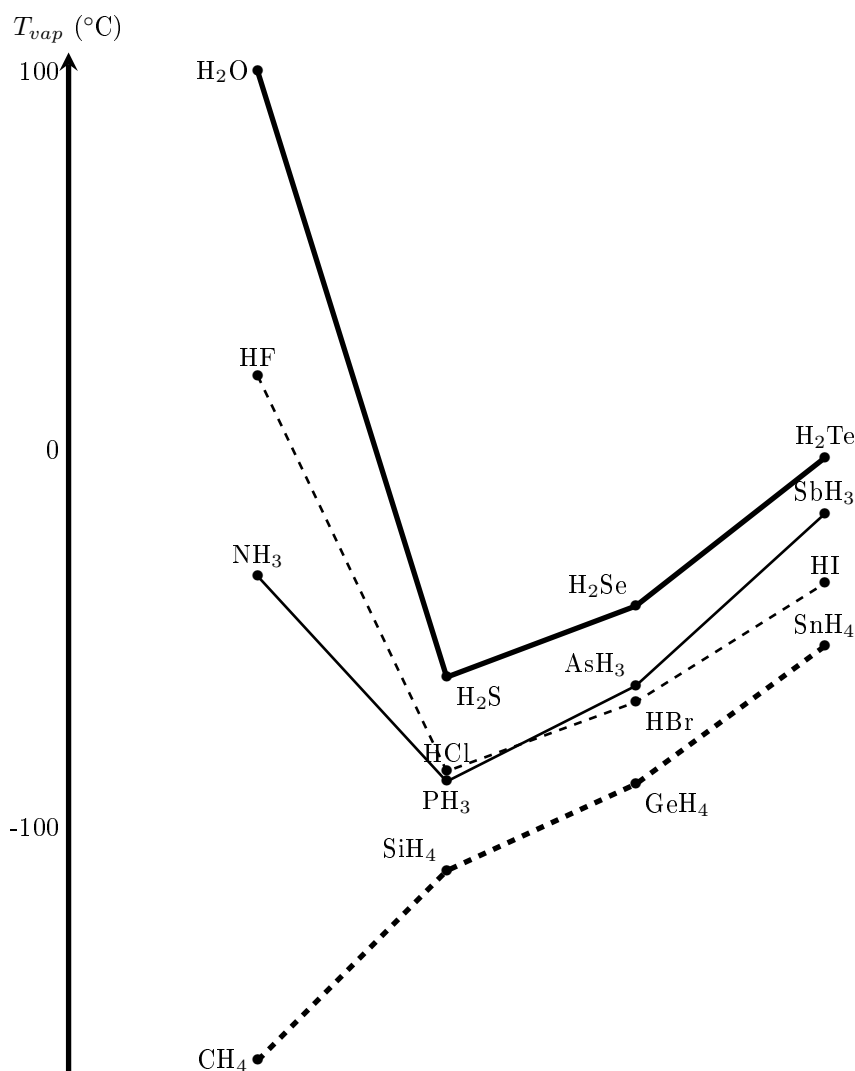
Températures de fusion et d'ébullition des gaz rares

Gaz rare	He	Ne	Ar	Kr	Xe
T_{fus} (K)	3	24	84	117	161
T_{vap} (K)	4	27	87	120	165

Comme nous l'avons vu précédemment, pour les gaz rares, et en général pour de très nombreux composés, l'interaction principale à considérer est l'interaction de LONDON. Cette interaction est d'autant plus importante que la polarisabilité α est grande. L'augmentation des températures de changement d'états sur une colonne est donc liée à l'augmentation de la polarisabilité : les interactions attractives de LONDON sont plus importantes, et il faut fournir plus d'énergie (augmenter la température) pour réaliser un changement d'état.

Températures d'ébullition des corps purs

Corps pur	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃	HF	HCl	HBr	HI
T_{vap} (°C)	-33,5	-87,8	-62,5	-17,0	19,5	-85,1	-66,8	-35,4
Corps pur	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
T_{vap} (°C)	-161,6	-111,4	-88,5	-52,0	100,0	-60,2	-41,4	-2,2



Évolution des températures d'ébullition des corps purs selon différentes colonnes.

Trois composés, l'eau (H₂O), l'acide fluorhydrique (HF) et l'ammoniac (NH₃) constituent des anomalies : leur température d'ébullition particulièrement élevée ne peut être expliquée par les interactions de type VAN DER WAALS. Ces molécules mettent en jeu des fortes interactions attractives de type liaison hydrogène.

2.2 Température de fusion ou d'ébullition et liaisons hydrogène intramoléculaires

Dans certains cas, la liaison hydrogène peut s'établir au sein d'une même molécule : on parle de **liaison hydrogène intramoléculaire**. Lorsqu'il est possible, ce phénomène est privilégié par rapport à la formation de **liaisons hydrogènes intermoléculaires**, c'est à dire entre deux molécules voisines.

Les liaisons hydrogènes intermoléculaires étant stabilisantes (températures de changement d'état plus élevées) ; les liaisons hydrogènes intramoléculaires qui les empêchent de se former ont un effet déstabilisant : la température de changement d'état est moins élevée qu'on pourrait s'y attendre du fait de la présence possible de liaisons hydrogène intermoléculaires.