

## AT5 : LES FORCES INTERMOLECULAIRES

- L'énergie d'une liaison **Intramoléculaire** est de 60 à 1000 kJ/mol

Exemples :

Liaison	Li-Li	I-I	C-C	C-H	O-H	N≡N
E(kJ/mol)	60	151	344	415	463	946

- Pourquoi un composé est plutôt gazeux, liquide ou solide à température et pression donnée ? Qu'est qui assure la cohésion de la matière ?

### Les interactions INTERmoléculaires

Ces interactions intermoléculaires ou forces intermoléculaires sont des forces qui se manifestent entre les molécules. Elles sont essentiellement de nature électrostatique.

## I. Interactions électrostatiques

### I.1. Interactions entre deux ions

- Soit deux ions A portant la charge  $q_A$  et B portant la charge  $q_B$ . S'ils sont séparés d'une distance  $r$  alors l'énergie potentielle d'interaction entre les deux ions est donnée par :

$$U_{\text{ion}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_A \cdot q_B}{r} \text{ dans le vide}$$

$$U_{\text{ion}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_r \epsilon_0} \cdot \frac{q_A \cdot q_B}{r} \text{ dans un milieu donné}$$

Exemple : pour deux ions monovalents  $F^-$  et  $Li^+$  dans le vide à une distance de 210 pm (somme des rayons ioniques)  $U = -10,9 \cdot 10^{-19} \text{ J}$  soit pour une mole  $U_{\text{ion}} = -656 \text{ kJ/mol}$

- Ce sont des interactions intenses à longues portées.
- Elles sont responsables de la cohésion des cristaux (Par exemple NaCl association de  $Na^+$  et  $Cl^-$ )

### I.2. Interactions entre un ion et un dipôle

- Pour un dipôle fixe

L'ion de charge  $q$  crée dans l'espace un champ électrostatique  $\vec{E}$ , il exerce sur le dipôle  $\vec{\mu}$  une interaction dont l'énergie potentielle est donnée par  $U = \vec{E} \cdot \vec{\mu} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q}{r^2} \mu \cos\theta$

- Pour un dipôle mobile.

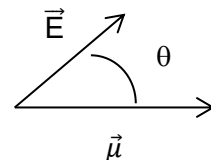
Dans le cas où la molécule polaire n'est pas fixe mais reste en état de rotation thermique naturelle à la température  $T$  (l'énergie thermique est suffisante pour faire tourner la molécule autour de son centre d'inertie)

L'énergie potentielle d'interaction dans le vide est donnée par :

$$U = -\frac{1}{6} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{q^2 \cdot \mu^2}{kTr^4}$$

dans un milieu donnée  $U = -\frac{1}{6} \frac{1}{(4\pi\epsilon_r \epsilon_0)^2} \cdot \frac{q^2 \cdot \mu^2}{kTr^4}$

$k$  est la constante de Boltzmann ( $k = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$ )



Exemple : pour un ion  $Li^+$  et une molécule d'eau  $\mu = 1.85 \text{ D}$  espacée de 300 pm à une température de 300 K on obtient  $U = -235 \text{ kJ/mol}$ .

Cette énergie est suffisante pour orienter et lier la molécule d'eau au cation, c'est le phénomène de solvation que nous verrons plus tard.

## II. Interactions de Van der Waals

### II.1 Interaction entre molécules polaires

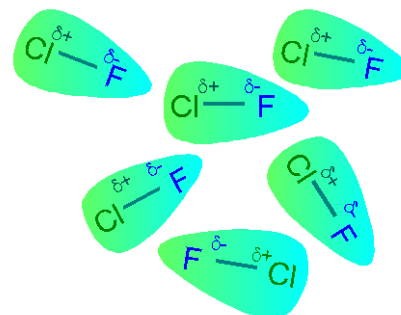
On parle de force d'orientation ou de Keesom. En effet les deux dipôles tendent à s'aligner sous leur action respective.

Lorsque deux molécules polaires sont en présence, l'énergie potentielle d'interaction dans le vide est donnée par :

$$U_{\text{Kee}} = -\frac{1}{3} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{kTr^6}$$

dans un milieu donnée  $U_{\text{Kee}} = -\frac{1}{3} \frac{1}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{kTr^6}$

Où  $\mu_1$  et  $\mu_2$  sont les moments dipolaires permanents de chacune des molécules, T la température, k la constante de Boltzmann et r la distance entre les deux molécules.



Exemple : pour deux molécules de moment dipolaire 1D, espacée de 300 pm à une température de 298 K on obtient  $U_{\text{Kee}} = -0.7\text{kJ/mol}$ .

L'ordre de grandeur de cette énergie d'interaction est de quelques kJ/mol.

Elle est d'autant plus forte que les moments dipolaires mises en jeu sont élevés et que la température est basse.

Cependant cette énergie est bien inférieure aux énergies de liaison.

### II.2. Interaction entre molécules polaires et non polaires

#### II.2.1. Moment dipolaire induit et polarisabilité

Placée dans un champ électrique  $\vec{E}$ , des forces opposées s'exercent sur les noyaux et les électrons de la molécule.

⇒ les barycentres des charges positives et des charges négatives sont déplacés par rapport à leur position initiale

⇒ il y a apparition d'un moment dipolaire induit temporaire  $\vec{\mu}^*$

La molécule apolaire qui voit sa distribution de charge perturbée est dite polarisable. Dans une modélisation simple, le moment dipolaire induit est colinéaire au champ électrique qui lui a donné naissance :  $\vec{\mu}^* = \alpha \vec{E}$  avec  $\alpha > 0$ .

$\alpha$  est appelée polarisabilité de la molécule. Elle s'exprime en  $\text{C.V}^{-1}.\text{m}^2$

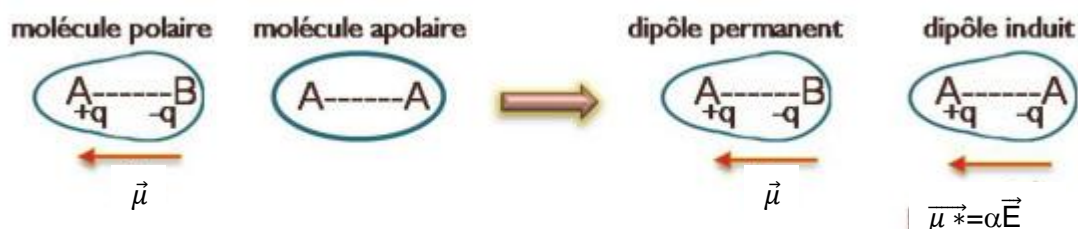
Elle est d'autant plus importante que la molécule contient de gros atomes.

On convertit la polarisabilité en volume de polarisabilité  $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$  en  $\text{m}^3$

Exemples : pour  $\text{H}_2$   $\alpha' = 0.819 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$   
pour  $\text{CCl}_4$   $\alpha' = 10.5 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$

#### II.2.2. Interaction de Debye

Le champ électrique  $\vec{E}$  peut-être dû à la présence d'une molécule polaire de moment dipolaire permanent  $\vec{\mu}$ . Ainsi la molécule polaire polarise la molécule polarisable.



Lorsque une molécule polaire est en présence d'une molécule polarisable, l'énergie potentielle d'interaction dans le vide est donnée par :

$$U_{\text{Deb}} = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\alpha\mu^2}{r^6}$$

dans un milieu donnée  $U_{\text{Deb}} = - \frac{1}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2} \cdot \frac{\alpha\mu^2}{r^6}$

Où  $\mu$  est le moment dipolaire permanent de la molécule polaire,  $\alpha$  la polarisabilité de la deuxième et  $r$  la distance entre les deux molécules.

Exemple : pour une molécule de moment dipolaire 1D, espacée de 300 pm d'une molécule polarisable telle que  $\alpha' = 10^{-29} \text{ m}^3$  on obtient  $U_{\text{Deb}} = -0.8 \text{ kJ/mol}$ .

L'ordre de grandeur de cette énergie d'interaction est de quelques kJ/mol.

Elle est d'autant plus forte que le moment dipolaire est élevés et que la polarisabilité de la molécule est élevée

Cependant cette énergie est bien inférieure aux énergies de liaison.

### II.3. Interaction de dispersion

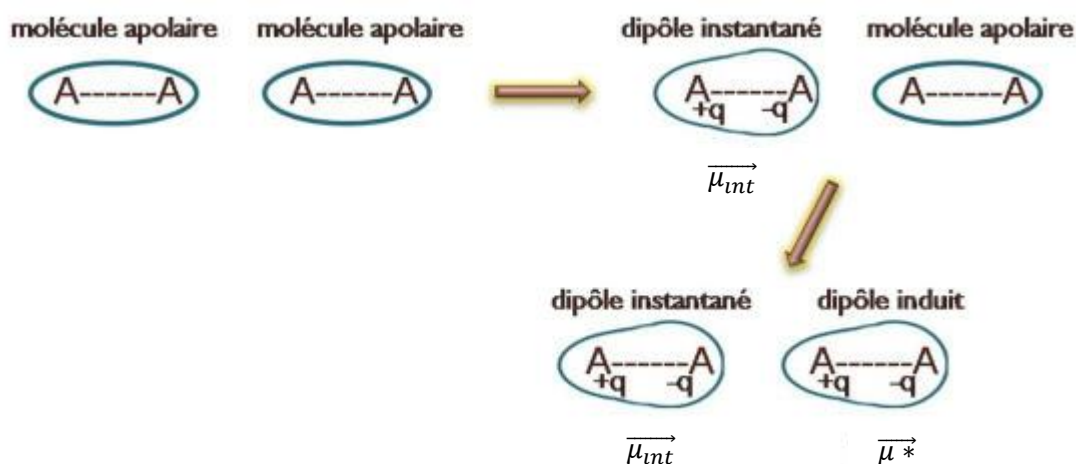
Lorsque les molécules ne sont pas polaires qu'est-ce qui assure la cohésion du liquide ou du solide ? Il est à noter que lorsqu'on parle de molécule non polaire il s'agit de la moyenne temporelle de son moment dipolaire qui est nulle.

Cependant :

⇒ la fluctuation du nuage électronique peut entraîner à un instant donné l'apparition dans la molécule d'un dipôle électrique instantané.

⇒ le dipôle instantané engendre alors un champ électrique ce qui provoque la polarisation des molécules voisines avec création dans celles-ci d'un dipôle induit

⇒ Interaction entre le dipôle instantané et le dipôle induit.



L'énergie d'interaction entre le dipôle instantané et le dipôle induit est donnée par l'énergie de London :

$$U_{\text{Lon}} = - \frac{2}{3} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{E_{i1} E_{i2}}{E_{i1} + E_{i2}} \cdot \frac{1}{r^6}$$

où  $\alpha'_i$  est le volume de polarisabilité de la molécule  $i$ ,  $E_{ii}$  l'énergie d'ionisation de la molécule  $i$  et  $r$  la distance entre les deux molécules.

Exemple : pour deux molécules de méthane ( $\alpha' = 2.6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ ) séparée de 300 pm on estime  $U_{\text{Lon}} = -5 \text{ kJ/mol}$

L'ordre de grandeur de cette énergie d'interaction est de quelques kJ/mol.

## II.4. Interaction totale : interaction de van Der Waals

Le bilan des trois interactions étudiées précédemment correspond à l'interaction de Van der Waals :

$$U(r) = \frac{C_{Kee}}{r^6} - \frac{C_{Deb}}{r^6} - \frac{C_{Lon}}{r^6} = -\frac{C}{r^6}$$

Il faut noter que l'interaction la plus importante est celle de London qui est toujours présente.

Résultats à 298 K

Molécules	M g/mol	$\mu$ D	$\alpha'$ m <sup>3</sup>	% Keesom	% Debye	% London	U(r) kJ/mol
Ne	20.1	0	$0.39 \cdot 10^{-30}$	0	0	100	0.267
Ar	40	0	$1.66 \cdot 10^{-30}$	0	0	100	0.545
HCl	36.5	1.08	$2.63 \cdot 10^{-30}$	9	5	86	3.42
HBr	81	0.8	$3.61 \cdot 10^{-30}$	2	2	96	3.79
HI	128	0.38	$5.44 \cdot 10^{-30}$	0.1	0.5	99.4	4.06
NH <sub>3</sub>	17	1.47	$2.26 \cdot 10^{-30}$	34	9	57	6.22
H <sub>2</sub> O	18	1.85	$1.48 \cdot 10^{-30}$	69	7	24	17.3

### • Existence de répulsion

On note que l'interaction de van der Waals est de type attractive, ainsi les molécules vont tendre à se rapprocher. On lorsqu'elles seront très proches les répulsions entre les électrons d'une part et les noyaux d'autre part vont l'emporter sur les interactions attractives.

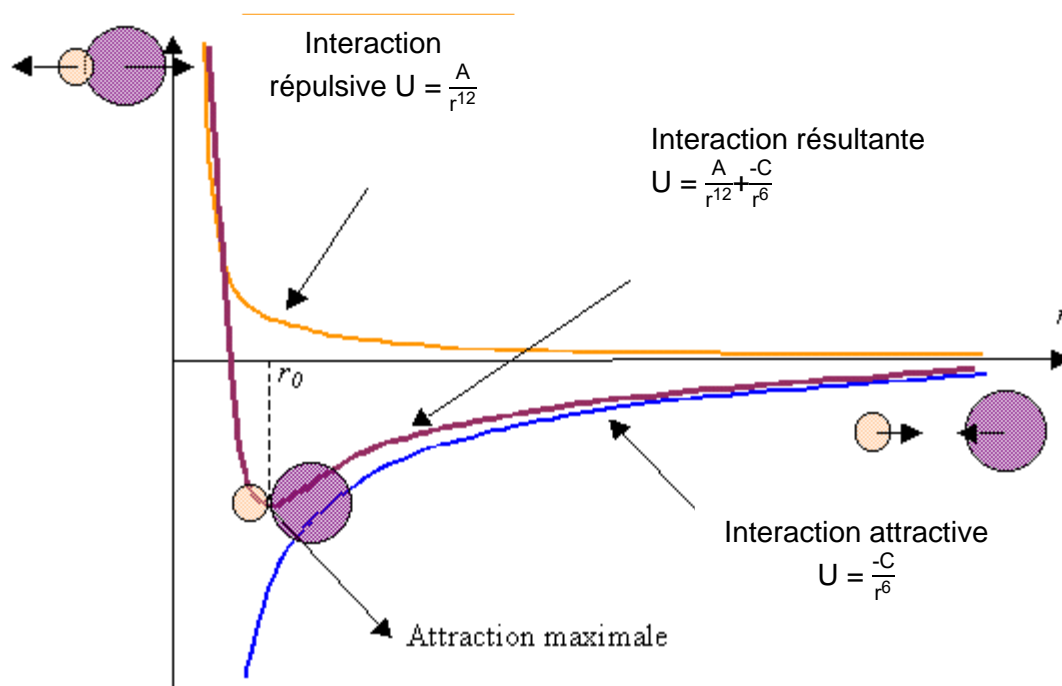
On utilise le modèle de Lennard-Jones pour estimer cette interaction répulsive à courte distance :

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

où A est une constante positive pour un couple de molécules donné.

L'énergie globale d'interaction s'écrit alors :  $U = \frac{A}{r^{12}} + \frac{-C}{r^6}$

On peut donner le graphe résultant de ces deux interactions



Il apparaît un minimum de l'énergie d'interaction bilan  $r_{eq} = (2A/C)^{1/6}$ .

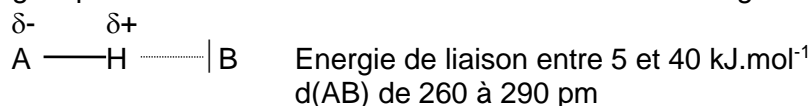
Cette distance représente la distance d'équilibre à laquelle les deux molécules interagissant vont se positionner.

### III. La liaison hydrogène

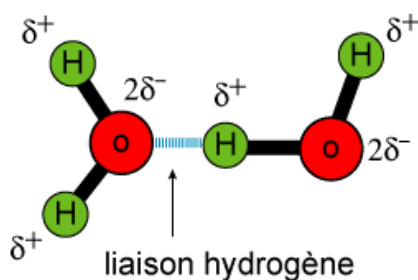
• Expérimentalement on se rend compte que certains composés hydrogènes ont des forces d'interaction que seuls les moments dipolaires ne suffisent pas à expliquer. Ils présentent donc par rapport aux composés hydrogènes de leur groupe un nouveau type de liaison : **La liaison hydrogène**.

• Il s'agit d'une liaison intermoléculaire de type électrostatique, relativement énergétique, quelques dizaines de  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

La liaison hydrogène résulte d'une interaction entre un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif et un atome électronégatif porteur d'un doublet libre. Ces trois atomes sont alignés.



• Exemple :  $\text{H}_2\text{O}$



• Quelques valeurs

Interaction	$\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3-\text{NH}_3$	$\text{HF}-\text{HF}$	$\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_3$
Energie ( $\text{kJ/mol}$ )	20 à 30	25	30	30

Interaction	OHO	OHN	NHO	FHF
Longueur de liaison (pm)	270 à 280	280 à 290	280 à 290	260 à 270

### IV. Effet des différentes interactions intermoléculaires

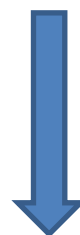
#### IV.I. Résumé des interactions

Interaction	Force	Énergie ( $\text{kJ/mol}$ )	Portée
Covalente	Très forte	100 à 500	longue
Ionique	$1/r^2$	100 à 500	longue
Ion-dipôle	$1/r^3$	15 à 40	Courte
Dipôle-dipôle	$1/r^7$ (liquide)	0,5 à 3 (sauf H)	Très courte
Liaison hydrogène	$1/r^7$	5 à 30	Très courte
Dipôle-dipôle induit	$1/r^7$	0,02 à 0,5	Très courte
Dipôle instantané- Dipôle induit	$1/r^7$	0,5 à 10	Très courte

## IV.2. Température de fusion ou d'ébullition

### • Cas des gaz rares

Gaz Noble	$T_{\text{Ebullition}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{Fusion}} (^{\circ}\text{C})$
He	-269	-270
Ne	-246	-249
Ar	-186	-186
Kr	-153	-157
Xe	-108	-112

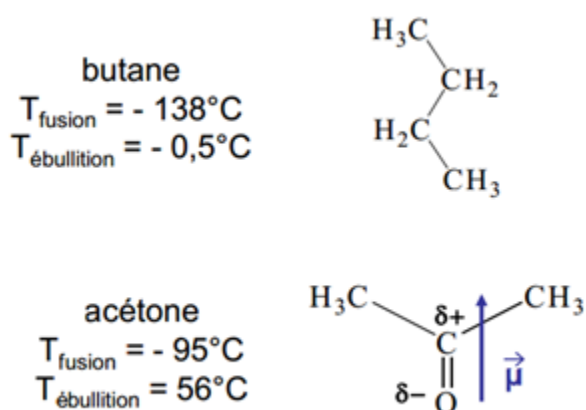


Le rayon des atomes augmente

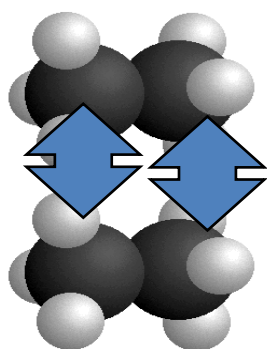
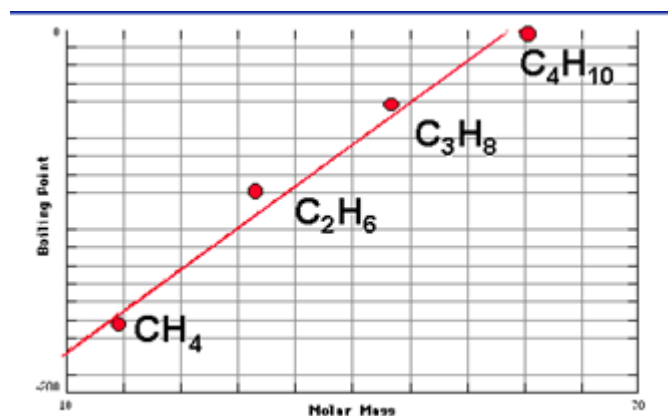
L'augmentation du volume des atomes lorsqu'on passe de l'hélium au xénon se traduit par une augmentation de la polarisabilité et donc par une intensification des interactions attractives de Van der Waals (type London). Ainsi il est nécessaire d'apporter plus d'énergie (par une température plus élevée) pour réaliser un changement d'état.

### • Cas des molécules organiques

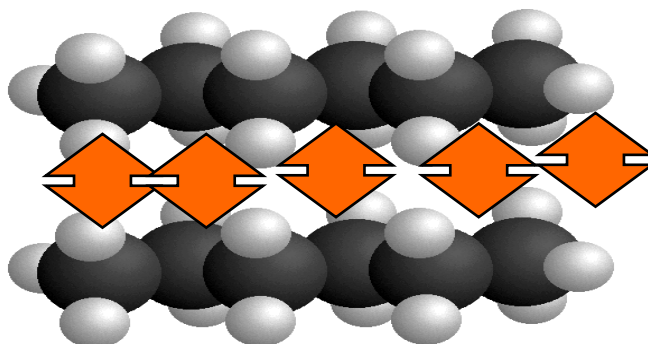
→ Butane et acétone : composé de masse molaire 58 g/mol



→ Les hydrocarbures sont apolaires : les liaisons intermoléculaires dans les liquides sont du type «dipôle instantané-dipôle induit». Ces liaisons sont d'autant plus fortes que les molécules sont polarisables, c'est à dire longues et riches en électrons. Dans la série linéaire des alcanes, la température d'ébullition croît donc avec la longueur de chaîne. De plus, pour les chaînes longues, l'imbrication des molécules est plus importante que pour les chaînes courtes. Enfin, l'agitation thermique donne aux molécules une même énergie cinétique moyenne : les plus lourdes sont alors les plus lentes et les moins aptes à quitter le liquide.



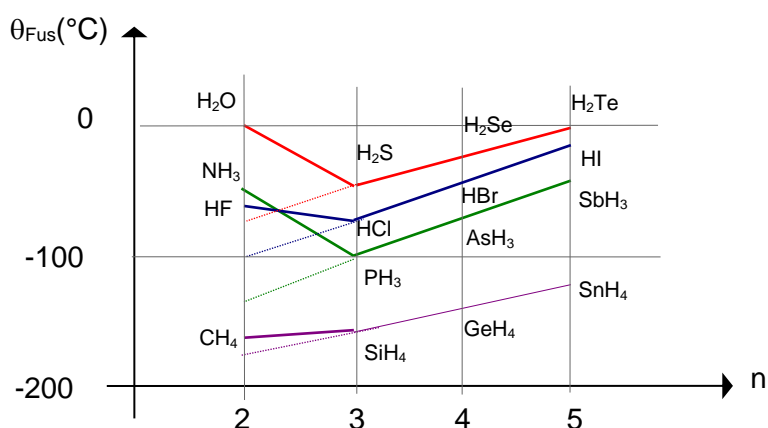
$T_{\text{eb}} = -89^{\circ}\text{C}$



$T_{\text{eb}} = 69^{\circ}\text{C}$

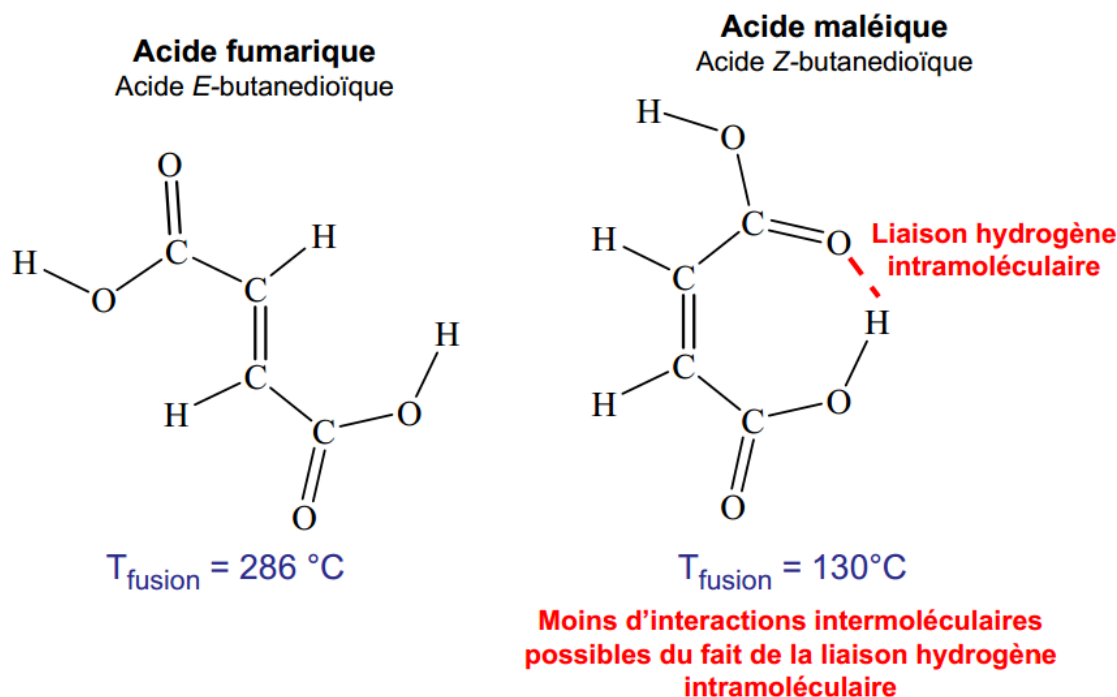
- Cas de la liaison hydrogène

→ Evolution selon les composés



Pour l'eau, l'ammoniac et le fluorure d'hydrogène on note un comportement « anormal » par rapport à leurs homologues. Ces molécules ont une température d'ébullition considérablement élevées. C'est dû à la liaison hydrogène qui demande une énergie supplémentaire pour un changement d'état.

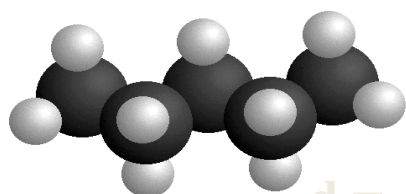
→ Cas de liaison intramoléculaire



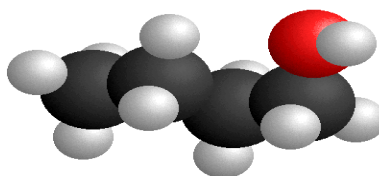
### IV.3. Conséquence sur la densité des liquides

De quoi dépend la densité des liquides ? Du volume des molécules elles-mêmes, mais surtout des espaces intermoléculaires. Or ces espaces entre molécules sont d'autant plus faibles que les interactions qui lient les molécules entre elles sont fortes.

Le butanol et le pentane ont à peu près le même volume moléculaire mais dans le butanol les « liaisons hydrogène » contractent l'espace intermoléculaire. La densité croît. Elle est de 0.63 pour le pentane contre 0.81 pour le butanol.



Pentane



Butanol

<b><u>I. Interactions électrostatiques</u></b> .....	<b><u>1</u></b>
<u>I.1. Interactions entre deux ions</u> .....	<u>1</u>
<u>I.2. Interactions entre un ion et un dipôle</u> .....	<u>1</u>
<b><u>II. Interactions de Van der Waals</u></b> .....	<b><u>2</u></b>
<u>II.1 Interaction entre molécules polaires</u> .....	<u>2</u>
<u>II.2. Interaction entre molécules polaires et non polaires</u> .....	<u>2</u>
II.2.1. Moment dipolaire induit et polarisabilité .....	2
II.2.2. Interaction de Debye .....	2
<u>II.3. Interaction de dispersion</u> .....	<u>3</u>
<u>II.4. Interaction totale : interaction de van Der Waals</u> .....	<u>4</u>
<b><u>III. La liaison hydrogène</u></b> .....	<b><u>5</u></b>
<b><u>IV. Effet des différentes interactions intermoléculaires</u></b> .....	<b><u>5</u></b>
<u>IV.I. Résumé des interactions</u> .....	<u>5</u>
<u>IV.2. Température de fusion ou d'ébullition</u> .....	<u>6</u>
<u>IV.3. Conséquence sur la densité des liquides</u> .....	<u>7</u>