
ARCHITECTURE DE LA MATIÈRE

PARTIE 2

CHARLES TUCHENDLER



MPSI 4 – LYCÉE SAINT-LOUIS

ANNÉE 2019/2020

Table des matières

CHAPITRE VII	FORCES INTERMOLECULAIRES	2
I	Interactions ion-ion ou ion-dipôle	3
I.1	Interaction entre ions	3
I.2	Interaction ion-dipôle	4
II	Interactions dipôle-dipôle	5
II.1	Interaction entre dipôles	5
II.2	Différents types d'interaction dipôle-dipôle	5
II.3	Forces de Van der Waals	7
II.4	Liaison de Van der Waals	7
III	Liaison hydrogène	8
IV	Conséquences sur les propriétés physico-chimiques	9

CHAPITRE VII

FORCES INTERMOLECULAIRES

Sommaire

I Interactions ion-ion ou ion-dipôle	3
I.1 Interaction entre ions	3
I.2 Interaction ion-dipôle	4
II Interactions dipôle-dipôle	5
II.1 Interaction entre dipôles	5
II.2 Différents types d'interaction dipôle-dipôle	5
II.3 Forces de Van der Waals	7
II.4 Liaison de Van der Waals	7
III Liaison hydrogène	8
IV Conséquences sur les propriétés physico-chimiques	9

I Interactions ion-ion ou ion-dipôle

I.1 Interaction entre ions

Propriété VII.1 – Rappel - Interaction coulombienne dans le vide

- ★ Deux particules (électron, proton, **ion**, ...) chargées M_1 et M_2 , de charge respective q_1 et q_2 , immobiles à une distance r (ou se déplaçant très lentement) dans le vide sont en interaction coulombienne. La force associée à cette interaction est conservative et on peut donc lui associer une énergie potentielle :

$$E_p(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{dans le vide}$$

- ★ La force associée, en $1/r^2$, est répulsive pour deux ions de même signe ($q_1 q_2 > 0$) et attractive pour deux ions de signe opposé ($q_1 q_2 < 0$). Elle peut donc se mettre sous la forme suivante :

$$\vec{F}(r) = \frac{C_2}{r^2} \vec{u}_r \quad \text{avec} \quad \begin{cases} C_2 < 0 & \text{si } q_1 q_2 < 0 \\ C_2 > 0 & \text{si } q_1 q_2 > 0 \end{cases}$$

Propriété VII.2 – Interaction coulombienne dans un milieu matériel quelconque

- ★ L'intensité de la force d'interaction coulombienne est plus élevée dans le vide que dans un milieu matériel quelconque.
- ★ Dans un milieu quelconque, la l'énergie potentielle s'écrit :

$$E_p(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 r} \quad \text{dans un milieu quelconque}$$

où ϵ_r est la **permittivité relative** du milieu.

- ★ La force de Coulomb se met toujours sous la forme :

$$\vec{F}(r) = \frac{C'_2}{r^2} \vec{u}_r \quad \begin{cases} C'_2 < 0 & \text{si } q_1 q_2 < 0 \\ C'_2 > 0 & \text{si } q_1 q_2 > 0 \end{cases}$$

- ★ $\epsilon_r = 1$ pour le vide et $\epsilon_r > 1$ pour un milieu quelconque.
- ★ L'intensité de cette force est plus élevée dans le vide que dans un milieu matériel quelconque.

Exemple : pour l'eau de permittivité relative $\epsilon_r = 80$, on a $\|\vec{F}_{\text{eau}}\|/\|\vec{F}_{\text{vide}}\| = 1/80$.

I.2 Interaction ion-dipôle

Définition VII.1 – Interaction ion-dipôle

De la même manière qu'il existe une force d'interaction électrostatique entre deux particules chargées, il existe une force d'interaction coulombienne entre un ion et un ensemble de charges pouvant être décrit comme un dipôle ^a, c'est-à-dire présentant un moment dipolaire permanent non nul.

On fait référence à cette interaction sous le terme **d'interaction ion-dipôle**.

^a. Se reporter au cours sur la structure des molécules et la notion de barycentre de charges et de moment dipolaire.

Propriété VII.3 – Force et énergie potentielle associées à l'interaction ion-dipôle

★ Cette interaction est moins intense que celle s'exerçant entre deux ions.

★ L'interaction ion-dipôle se traduit par :

$$\vec{F}(r) = -\frac{C_5}{r^5} \vec{u}_r \quad \text{et} \quad E_p(r) = -\frac{D_4}{r^4} \quad \text{avec} \quad C_5 > 0 ; D_4 > 0$$

★ **La force d'interaction ion-dipôle est donc toujours attractive.**

★ Un ion attire ainsi toujours les molécules de son environnement proche présentant un moment dipolaire. Cette propriété permet d'expliquer le phénomène de solvation que nous détaillerons ultérieurement.

Exercice 1 – Etablir l'équation reliant D_4 à C_5 dans le cas de l'interaction ion-dipôle

Comme l'énergie potentielle ne dépend que de r , on cherche la force d'interaction sous la forme $\vec{F} = F(r)\vec{u}_r$ où \vec{u}_r un vecteur unitaire pointant de la particule qui exerce vers celle qui subit la force. Pour déterminer $F(r)$, on exploite le caractère conservatif de la force :

$$\delta W(\vec{F}) = \vec{F} \cdot d\vec{OM} = F(r)\vec{u}_r \cdot (dr\vec{u}_r + \dots) = F(r)dr = -dE_p$$

On en déduit :

$$F(r) = -\frac{dE_p}{dr} = -\frac{4D_4}{r^5}$$

d'où :

$$\vec{F} = -\frac{4D_4}{r^5} \vec{u}_r \quad \text{et} \quad C_5 = 4D_4$$

Remarque : de façon générale, pour : $E_p(r) = -\frac{D_n}{r^n}$, avec $n > 1$, on aura toujours $F(r) = -\frac{C_{n+1}}{r^{n+1}}$ avec :

$$C_{n+1} = nD_n$$

II Interactions dipôle-dipôle

II.1 Interaction entre dipôles

Définition VII.2 – Interaction dipôle-dipôle

De la même manière qu'il existe une force d'interaction électrostatique entre deux particules chargées, il existe une force d'interaction coulombienne entre un ensemble de charges pouvant être décrite comme un dipôle et un autre ensemble de charges pouvant être décrit comme un dipôle.

On fait référence à cette interaction sous le terme *d'interaction dipôle-dipôle*.

Propriété VII.4 – Force et énergie potentielle associées à l'interaction dipôle-dipôle

- ★ Cette interaction est moins intense que celle s'exerçant entre deux ions ou entre un ion et un dipôle.
- ★ L'interaction dipôle-dipôle se traduit par :

$$\vec{F}(r) = -\frac{C_7}{r^7} \vec{u}_r \quad \text{et} \quad E_p(r) = -\frac{D_6}{r^6} \quad \text{avec} \quad C_7 = 6D_6 > 0$$

- ★ La force d'interaction dipôle-dipôle est donc toujours attractive.

II.2 Différents types d'interaction dipôle-dipôle

□ INTERACTION "DIPÔLE PERMANENT - DIPÔLE PERMANENT" :

Définition VII.3 – Energie de Keesom

Lorsque deux entités chimiques neutres présentent un moment dipolaire permanent, il y a interaction entre ces dipôles. On appelle *énergie de Keesom* l'énergie d'interaction entre deux moments dipolaires permanents. Cette énergie est caractérisée par le coefficient de Keesom $D_{6K} > 0$:

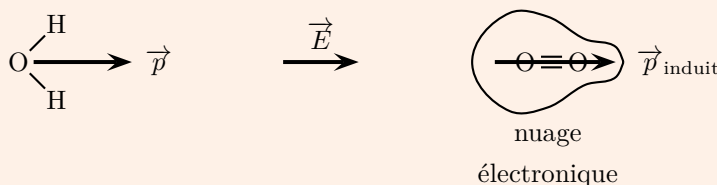
$$E_{pK} = -\frac{D_{6K}}{r^6}$$

□ INTERACTION ENTRE DIPÔLE PERMANENT ET DIPÔLE INDUIT :

Propriété VII.5 – Polarisabilité et moment dipolaire induit

Le champ électrique \vec{E} créé par un dipôle permanent perturbe le nuage électronique d'une entité chimique neutre (atome, molécule, ...) qui acquiert alors un moment dipolaire. *Ce moment dipolaire induit*, est proportionnel au champ \vec{E} . Le coefficient de proportionnalité α , tel que $\vec{p}_{\text{induit}} = \alpha \vec{E}$, est appelé *polarisabilité*.

Remarque : α est en général d'autant plus élevée que la molécule possède des atomes volumineux.



Définition VII.4 – Energie de Debye

Lorsqu'une entité chimique neutre, présentant un moment dipolaire permanent, induit dans une autre entité chimique neutre un moment dipolaire, il y a interaction entre les dipôles.

On appelle **énergie de Debye** l'énergie d'interaction entre deux moments dipolaires l'un permanent et l'autre induit. Cette énergie est caractérisée par le coefficient de Debye $D_{6D} > 0$:

$$E_{pD} = -\frac{D_{6D}}{r^6}$$

□ INTERACTION ENTRE DIPÔLE INDUIT ET DIPÔLE INDUIT :

Définition VII.5 – Energie de London

Même si des entités chimiques ne présentent pas de moment dipolaire permanent, des fluctuations d'origine quantique, peuvent faire apparaître des moments dipolaires instantanés (mais de moyenne nulle) couplés qui interagissent.

On appelle **énergie de London** l'énergie d'interaction entre ces entités et on caractérise cette énergie par le coefficient de London $D_{6L} > 0$:

$$E_{pL} = -\frac{D_{6L}}{r^6}$$

□ CONCLUSION : La présence de ces trois interactions n'est pas exclusive. En effet, toutes les entités chimiques vont présenter une interaction de London. En fonction de la présence ou non de dipôles permanents, des interactions de Debye et Keesom pourront éventuellement s'ajouter aux interactions de London. Pour illustrer ce propos, le tableau ci-dessous indique les contributions relatives de ces interactions pour des paires d'atomes ou de molécules identiques :

	% 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

II.3 Forces de Van der Waals

Définition VII.6 – Forces de Van der Waals

On regroupe sous le terme générique de **forces de Van der Waals** l'ensemble des forces d'attraction intermoléculaires électrostatiques variant en $-1/r^7$.

Ces forces peuvent être issues des différentes contributions des énergies de Keesom, Debye ou London, toujours négatives et donc toujours attractives en $-1/r^6$.

II.4 Liaison de Van der Waals

Aux interactions attractives de Van der Waals s'ajoutent des interactions répulsives à très courte distance. Ces dernières, de nature purement quantique, résultent du principe d'exclusion de Pauli, qui empêche l'interpénétration des nuages électroniques des deux molécules.

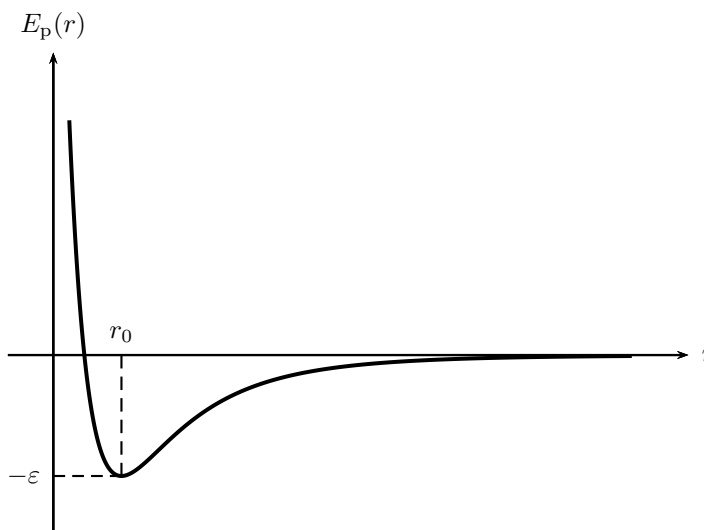
L'énergie potentielle $E_p(r)$ en fonction de la distance r entre les molécules, associée à la somme de ces interactions, a été proposé par Lennard-Jones sous la forme :

$$E_p(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] \quad (\varepsilon \approx \text{qq eV et } r_0 \simeq \text{qq Å})$$

ou plus simplement :

$$E_p(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} A = \varepsilon r_0^{12} \\ B = -2\varepsilon r_0^6 \end{cases}$$

Remarque : le choix d'une puissance en $1/r^{12}$ (plutôt que d'une exponentielle par exemple) pour le terme répulsif est motivé par la volonté de simplifier au maximum les calculs.



Définition VII.7 – Liaison de Van der Waals

Il existe une distance d'équilibre entre les molécules correspondant à la longueur de la **liaison de Van der Waals**. Son énergie de liaison est de l'ordre de quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sa longueur est de l'ordre de quelques 100 pm.

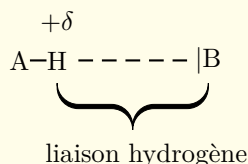
III Liaison hydrogène

La théorie de Van der Waals ne permet pas de rendre compte à elle-seule des valeurs élevées des énergies de liaison entre certaines molécules.

Définition VII.8 – Liaison hydrogène

On appelle **liaison hydrogène** (ou liaison H) un modèle d'**interaction à dominante électrostatique** entre :

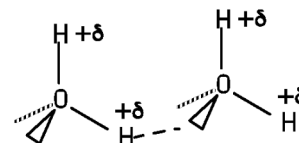
- ★ d'une part, le noyau d'un atome d'hydrogène H lié à un atome fortement électronégatif A,
- ★ et d'autre part, le double d'électrons non liants d'un atome fortement électronégatif B d'une autre molécule.



Remarque : l'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de quelques $10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Sa longueur est de l'ordre de quelques 100 pm.

Cette interaction s'explique par le fait que le nuage électronique autour de l'hydrogène est déformé par attraction par l'atome plus électronégatif A auquel il est lié. L'atome d'hydrogène porte alors une charge partielle $+\delta$. Les électrons non liants de l'atome B sont situés dans un volume plus extérieur à ceux-ci que les électrons liants. Ils interagissent donc plus facilement avec l'atome d'hydrogène.

Les atomes A et B engagés dans une liaison hydrogène sont généralement l'oxygène (O), l'azote (N) ou le fluor (F). Un exemple classique est celui de l'eau : la liaison hydrogène se produit entre un atome H portant $+\delta$ et un doublet non liant d'un atome d'hydrogène. On trouve également des liaisons H dans HF, NH_3 , ... Notons que si cette énergie de liaison est sensiblement supérieure à l'énergie d'une liaison de Van der Waals (qq $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), elle reste très inférieure à l'énergie d'une liaison covalente (qq $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). On peut toutefois noter que la liaison covalente est très directive : elle n'existe que pour un angle $\widehat{\text{AHB}}$ peu différent de 180°



IV Conséquences sur les propriétés physico-chimiques

Contrairement aux cristaux mettant en jeu des fortes interactions (métallique, ionique, covalente) qui auront des températures de fusion élevées et une solidité importante, les cristaux moléculaires mettent en jeu des interactions de Van der Waals de sorte qu'ils auront des températures de fusion faibles et une dureté médiocre (exemple I_2). En conclusion, on retiendra que :

Propriété VII.6 – Evolution des propriétés physico-chimiques des corps purs

Plus les énergies d'interactions intermoléculaires sont élevées, plus la dureté et la température de changement d'état (fusion, vaporisation, ...) des corps pur est élevée.

Méthode VII.1 – Analyse des propriétés physico-chimiques d'un assemblage de corps pur

Pour interpréter l'existence ou expliquer l'évolution de propriétés physico-chimiques d'assemblages de corps pur, on pourra se poser les questions suivantes :

- ★ Les corps purs sont-ils reliés par des liaisons covalentes ou d'autres liaisons de fortes ?
- ★ Les corps purs forment-ils entre eux des liaisons hydrogènes ?
- ★ Les corps purs possèdent-ils un moment dipolaire permanent ? Si oui, plus ce dernier est élevé, plus l'énergie d'interaction de Van der Waals de type Keesom est importante.
- ★ Les corps purs possèdent-ils une polarisabilité élevée ? Cette dernière est d'autant plus élevée que les atomes sont volumineux ou que les longueurs de chaîne sont importantes. L'énergie d'interaction de Van der Waals de type Debye augmente alors avec la polarisabilité.

①	Corps pur	CH_4	SiH_4	GeH_4	SnH_4
	$\theta_{vap} / ^\circ C$	-162	-111	-89	-52

②	Corps pur	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
	$\theta_{vap} / ^\circ C$	-162	-89	-45	1

③	Corps pur	NH_3	PH_3	AsH_3	SbH_3
	$\theta_{vap} / ^\circ C$	-34	-88	-63	-17

④	Corps pur	HF	HCl	HBr	HI
	$\theta_{vap} / ^\circ C$	20	-85	-67	-35

⑤	Corps pur	H_2O	H_2S	H_2Se	H_2Te
	$\theta_{vap} / ^\circ C$	100	-60	-41	-2

