

Chapitre 5 — Interactions intermoléculaires

Table des matières

1	Panorama des interactions intermoléculaires	1
1.1	Une manifestation macroscopique : les températures de changement d'état . . .	1
1.2	Force de Van der Waals : la colle universelle	3
1.3	Liaison hydrogène	6
1.4	Interactions répulsives à courte portée	8
1.5	Récapitulatif	8
2	Origine de l'interaction de Van der Waals : les forces électrostatiques	9
2.1	Les interactions coulombiennes	9
2.2	Les composantes de l'interaction de Van der Waals	11
2.3	Interaction de Keesom : dipôle permanent - dipôle permanent	12
2.4	Interaction de Debye : dipôle permanent - dipôle induit	13
2.5	Interaction de London : dipôle instantané - dipôle induit	14

Chapitre 5 — Interactions intermoléculaires

Problématique du chapitre :

- Quelles sont les forces qui unissent les molécules dans les phases condensées ?
- D'où viennent-elles ? Comment les modéliser ?
- En quoi déterminent-elles les propriétés macroscopiques des substances (température d'ébullition, solubilité, viscosité, etc.) ?

Nous allons explorer les **différents types d'interactions intermoléculaires**, comprendre leur origine, leur intensité relative, leur portée, et leurs conséquences sur les propriétés physiques des corps purs et des mélanges. Ce chapitre établit un lien fondamental entre **structure microscopique** et **comportement macroscopique**, au cœur même de la démarche chimique.

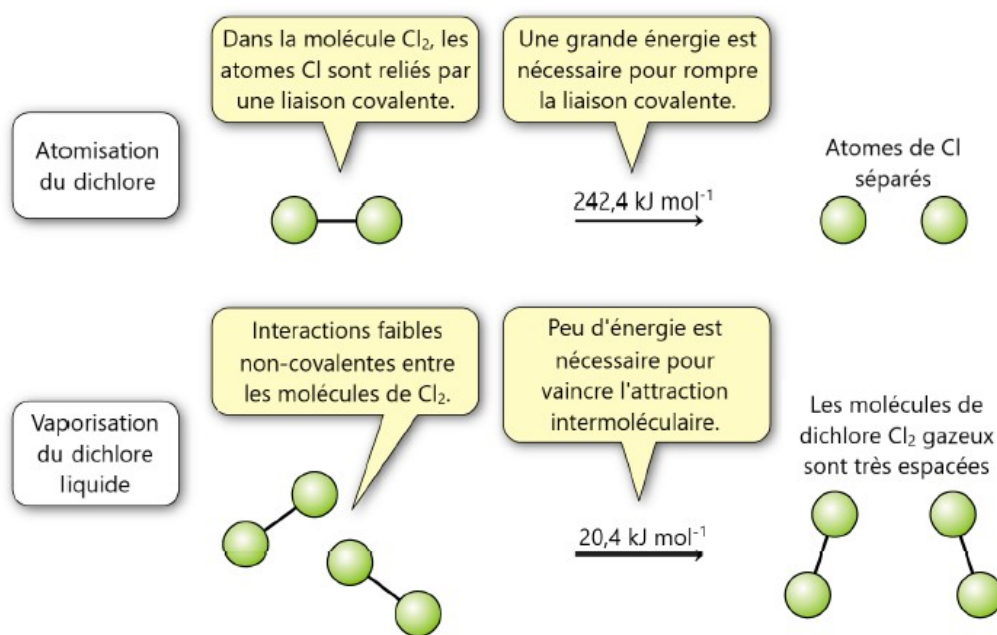


FIGURE 1 – Les interactions intermoléculaires sont généralement moins intenses que les liaisons chimiques.

1 Panorama des interactions intermoléculaires

1.1 Une manifestation macroscopique : les températures de changement d'état

Les états condensés — liquides et solides — sont caractérisés par la proximité constante entre particules. Cette cohésion suppose l'existence de *forces attractives* entre les entités, capables de

compenser leur agitation thermique.

Dans ce chapitre nous évoquerons trois facteurs principaux :

- La **taille** des molécules et leur capacité à engager des interactions de **dispersion** (une composante de la force de Van der Waals).
- La **polarité** des molécules et leur capacité à engager des interactions de **polarisation** (autre composante de la force de Van der Waals).
- La capacité de certaines molécules à être donneuses et/ou accepteuses de **liaisons hydrogène**.

À retenir

Une manière simple d'appréhender la nature et l'intensité de ces interactions consiste à étudier les **changements d'état**, et en particulier les **températures d'ébullition et de fusion**. Celles-ci constituent des **indicateurs macroscopiques** de l'intensité des interactions intermoléculaires. Elles varient fortement selon la nature chimique, la polarité, la taille des entités, et leur capacité à former des réseaux de liaisons faibles.

Pour qu'une molécule s'échappe de la phase liquide, elle doit surmonter les **interactions attractives** qui la retiennent au sein du liquide. Ainsi, plus ces interactions sont fortes, plus la **température nécessaire pour les vaincre** (qui quantifie l'agitation des entités microscopiques — *l'agitation thermique*) est élevée.

À vous de jouer

Comparez l'eau (H_2O) et le sulfure d'hydrogène (H_2S) :

- Température d'ébullition de l'eau : 100°C
- Température d'ébullition du H_2S : -60°C

Ces deux molécules sont de structure similaire et de masses voisines. Qu'est-ce qui peut expliquer un tel écart ?

Attention

Ne pas oublier la répulsion !

Il n'y a pas que les interactions attractives. Il faut aussi tenir compte des forces répulsives, car Les molécules ne peuvent pas s'interpénétrer : lorsqu'elles s'approchent trop, elles exercent les unes sur les autres une force de répulsion intense.

Par exemple, les **effets stériques** liés à l'encombrement spatial de certains groupements atomiques sont essentiels pour comprendre la géométrie des molécules ou encore déterminer les sites plus ou moins réactifs.

1.2 Force de Van der Waals : la colle universelle

Toutes les molécules, même lorsqu'elles sont apolaires, s'attirent. Cela est précisément dû aux interactions de van der Waals, qui rendent compte de l'attraction universelle, qui s'exerce entre toutes les entités chimiques, quelles que soient leur nature ou leur géométrie.

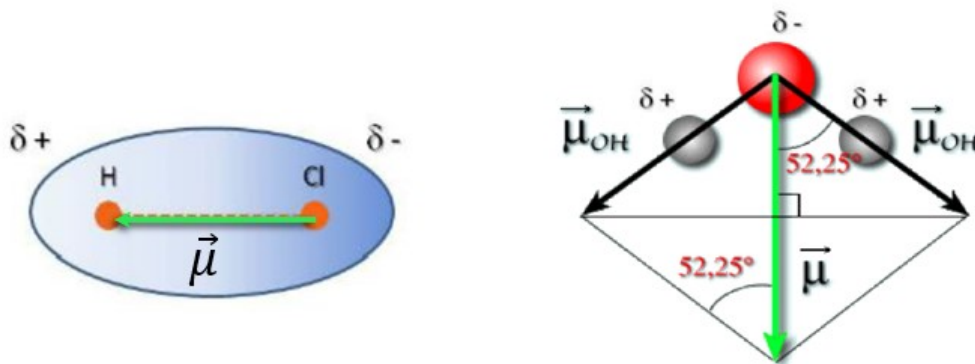
📌 À retenir

L'intensité des interactions de van der Waals entre molécules dépend de trois facteurs majeurs :

- La présence d'un moment dipolaire permanent (polarité)
- La capacité à se déformer sous l'effet d'un champ électrique (polarisabilité)
- La distance intermoléculaire (interaction à courte portée).

Polarité

On rappelle qu'une liaison A-B entre deux atomes d'électronégativité différente est polarisée, c'est-à-dire que la densité électronique n'est pas uniformément répartie entre les deux atomes :



La polarité d'une molécule résulte de cette polarisation de la liaison et de la géométrie qui sépare les barycentres des charges positives et négatives

Définition

La polarité d'une molécule est caractérisée par un **moment dipolaire**, vecteur noté $\vec{\mu}$. Ce vecteur a :

- pour direction : la liaison A–B
- pour sens : de l'atome négatif vers l'atome positif
- pour norme : $\mu = qd_{AB}$ avec q : la charge partielle (en valeur absolue) et d_{AB} la distance

Unité du moment dipolaire : C·m (ordre de grandeur 10^{-30}). Pour être de l'ordre de l'unité, on exprime le moment dipolaire en **debye** :

$$1 \text{ D} = 3,33 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$$

Liaison	Moment dipolaire (D)
H–H (molécule homonucléaire)	0
C–H	0,4
C–Cl	1,5
C=O	2,3
H–Cl	3,6
H–F	6,1
K–Br	10,6

TABLE 1 – Exemples de valeurs de moments dipolaires de liaisons covalentes

Remarque

La charge partielle q peut s'exprimer comme étant égale à δe . δ est le *pourcentage ionique* (caractérise le caractère ionique de la liaison) : il vaut entre 0 (liaison non polarisée, les atomes sont de même électronégativité) et 1 (si la liaison est complètement ionisée). Exemple : le pourcentage ionique de la liaison O–H vaut 35 % .

Polarisabilité

Définition

La **polarisabilité** est la capacité du nuage électronique à se déformer (on peut donc parler de la polarisabilité d'un atome ou d'une molécule). Plus le nuage électronique est volumineux, plus il est polarisable.

? À vous de jouer

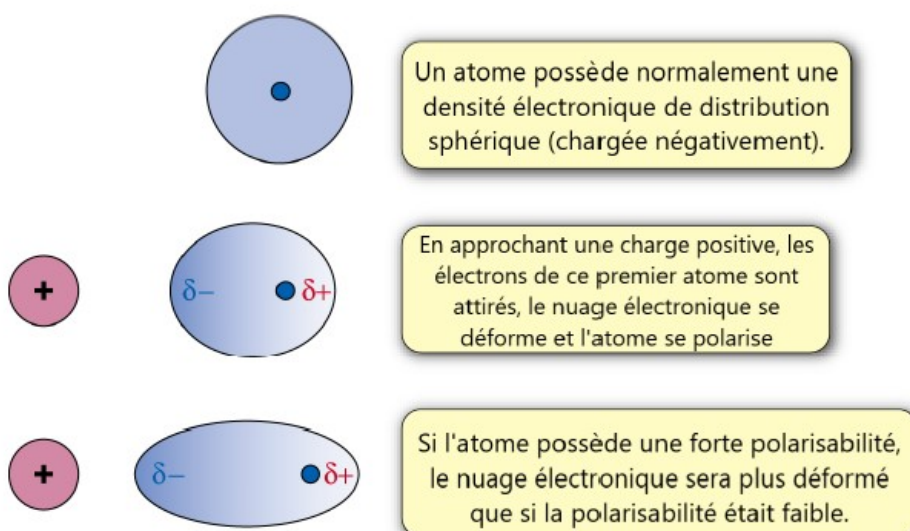
Comparer la polarisabilité :

- de l'atome d'iode et de l'atome de chlore
- de H_2O et H_2S
- du propane et de l'heptane

Sous l'effet d'un champ électrique extérieur \vec{E} , les noyaux et le nuage électronique n'ont pas le même comportement :

- les noyaux sont chargés positivement mais sont 1000 fois plus lourds que les électrons : leur déplacement sera négligeable.
- les électrons se déplaceront dans le sens opposé au champ électrique

Cette disparité de comportement va créer un déséquilibre dans la répartition des charges : il se forme un **dipôle induit**.



📖 Définition

La **polarisabilité** α d'une espèce chimique, est le coefficient de proportionnalité entre le champ extérieur \vec{E} et le moment dipolaire induit par ce champ $\vec{\mu}_{ind}$:

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E}$$

On rencontrera α' le volume de polarisabilité (en m^3) qui sera utilisé pour rendre compte de l'effet du volume sur la polarisabilité de la molécule :

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

Molécule	$\alpha' (m^3)$
H ₂	0,79
Cl ₂	4,61
HF	2,46
HBr	3,61

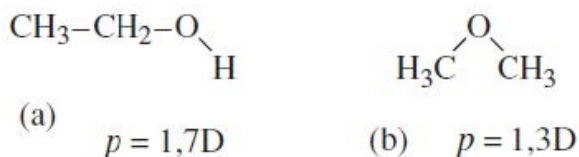
TABLE 2 – Exemples de volumes de polarisabilité

Portée de l'interaction de van der Waals

Les interactions de van der Waals sont **de courte portée**. Leur intensité diminue très rapidement avec la distance — l'énergie potentielle correspondante est une fonction en $1/r^6$ (voir la section 2).

1.3 Liaison hydrogène

Les propriétés physico-chimiques de certaines espèces ne peuvent s'expliquer que par l'existence d'un autre type d'interaction. Prenons par exemple les molécules d'éthanol (a) et de méthoxyméthane (b), composés isomères de formule brute C₂H₆O :

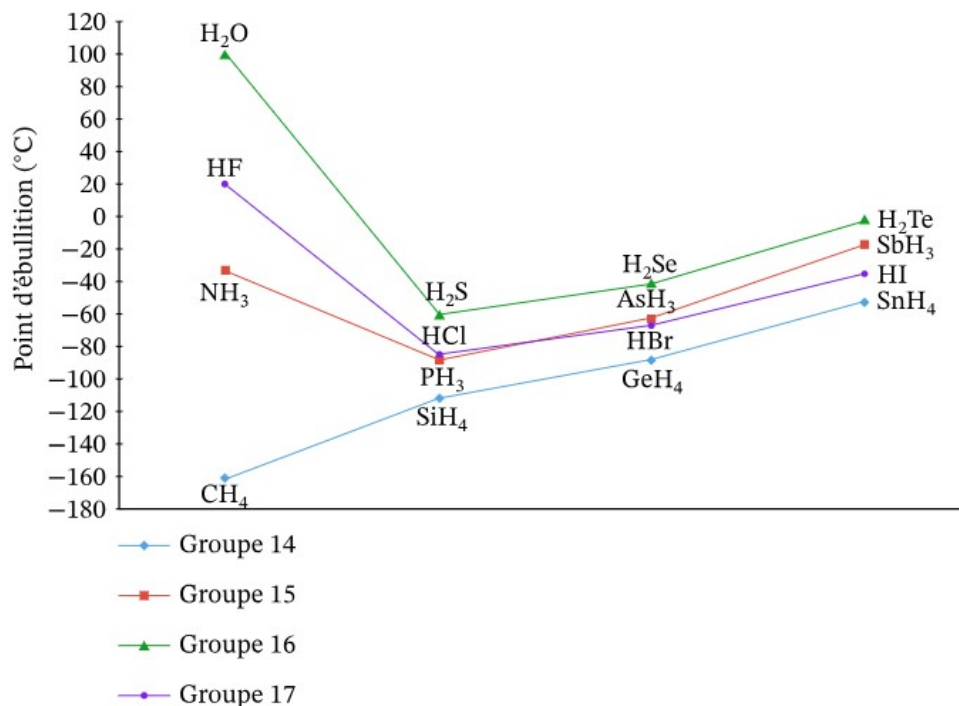


Ces deux molécules ont des moments dipolaires permanents relativement proches et des volumes comparables, donc des polarisabilités voisines. Aussi peut-on penser que les interactions dipôle-dipôle et dipôle instantané-dipôle induit qui s'exercent entre les molécules d'éthanol d'une part et les molécules de méthoxyméthane d'autre part sont du même ordre de grandeur. L'éthanol et le méthoxyméthane devraient donc avoir des températures d'ébullition voisines, ce qui n'est en réalité pas le cas. En effet, l'éthanol bout à 78 °C et le méthoxyméthane à -25 °C.

L'éthanol présente donc à l'état liquide, des forces intermoléculaires attractives supplémentaires qui s'ajoutent aux forces de van der Waals. Ces interactions sont appelées **liaisons hydrogène**.

Condition d'existence d'une liaison hydrogène

Le graphique ci-dessous montre les points d'ébullition des hydrures des groupes 14, 15, 16 et 17.



Le graphique révèle une anomalie remarquable pour trois composés : H₂O, HF et NH₃.

- Pour les groupes 14 à 17, on observe une **tendance générale** à la diminution des températures d'ébullition lorsque la masse molaire diminue.
- Cependant, H₂O, HF et NH₃ présentent des températures d'ébullition **anormalement élevées** par rapport aux tendances suivies par leurs analogues plus lourds (ex. : H₂S, HCl, PH₃).

Ces trois molécules partagent deux caractéristiques structurales communes :

1. Elles possèdent un atome très électronégatif (N, O ou F) lié de manière covalente à un atome d'hydrogène.
2. Elles disposent de **doublets non liants** susceptibles d'interagir avec un hydrogène partiellement chargé positivement (δ^+) d'une autre molécule.

Définition

On appelle **liaison hydrogène** une interaction attractive, de nature électrostatique et directionnelle, entre :

- Un **donneur de liaison hydrogène** : un atome d'hydrogène engagé dans une liaison polarisée X-H avec X très électronégatif (N, O ou F).
- Un **accepteur de liaison hydrogène** : un doublet non liant porté par un autre atome électronégatif.

L'énergie impliquée est de l'ordre de $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ à $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ donc beaucoup plus importante que l'énergie mise en jeu dans les interactions de Van der Waals.

Géométrie de la liaison hydrogène

La géométrie joue également un rôle fondamental : les liaisons hydrogène sont d'autant plus efficaces qu'elles sont linéaires ($X-H \cdots Y$ alignés).

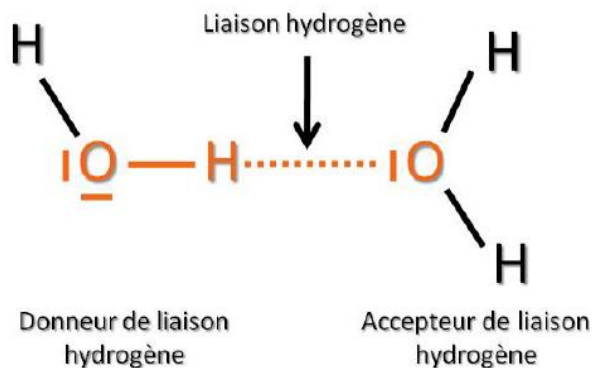


FIGURE 2 – La liaison hydrogène est dirigée : elle impose l'alignement des 3 atomes impliqués.

1.4 Interactions répulsives à courte portée

Lorsqu'on rapproche fortement deux molécules, leurs **nuages électroniques entrent en recouvrement**. Or, selon le **principe de Pauli**, deux électrons de même spin ne peuvent occuper simultanément le même état quantique. Ce verrou quantique impose une **hausse brutale d'énergie** dès que les orbitales commencent à se superposer.

À cette répulsion quantique s'ajoute la **répulsion électrostatique** entre électrons, tous chargés négativement. Résultat : si l'attraction de van der Waals domine à moyenne distance, elle cède rapidement la place, à très courte distance, à une **force de répulsion violente**, qui empêche les molécules de s'interpénétrer.

1.5 Récapitulatif

Interaction	Intensité (ordre de grandeur)	Portée et dépendance
Forces de van der Waals	Faible (~ 1 à $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Courte portée, décroît en $1/r^6$
Liaison hydrogène	Moyenne (~ 10 à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Courte à moyenne portée, directionnelle
Forces répulsives	Très forte (barrière $> 100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Très courte portée, modélisée en $1/r^{12}$

TABLE 3 – Comparaison des principales interactions intermoléculaires

Les interactions intermoléculaires résultent toujours d'un équilibre entre **forces attractives** (comme les forces de van der Waals) et **forces répulsives** à courte portée.

Une façon simple de représenter l'équilibre entre attraction et répulsion consiste à écrire l'énergie potentielle sous la forme d'une loi empirique qui combine deux termes :

$$E(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

où :

- le terme en $\frac{A}{r^{12}}$ modélise la **répulsion** très forte à courte distance (recouvrement des orbitales électroniques, principe de Pauli) ;
- le terme en $-\frac{B}{r^6}$ représente l'**attraction de van der Waals**, qui décroît rapidement avec la distance.

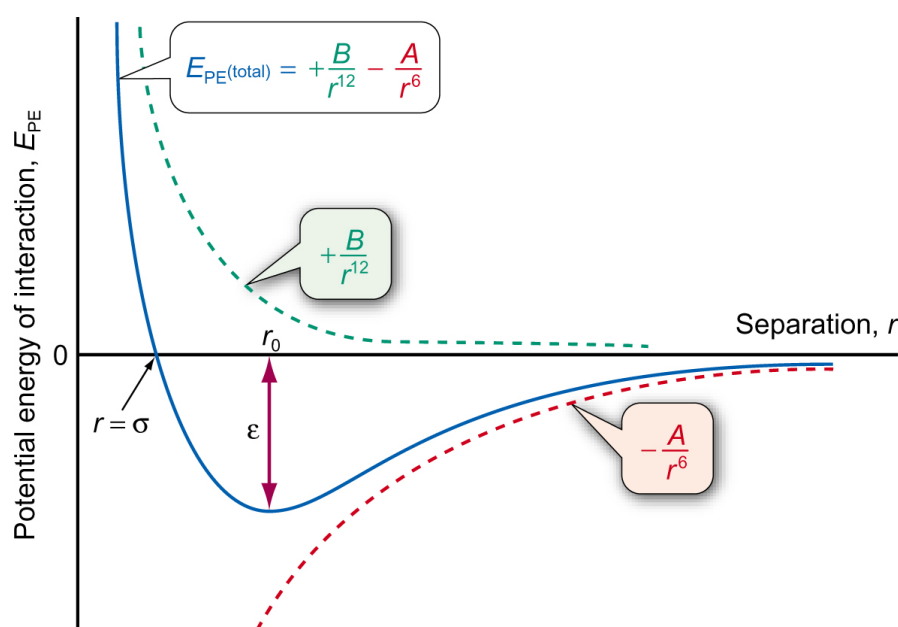


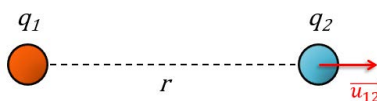
FIGURE 3 – Courbe de Morse, représentant l'influence des interactions répulsives et attractives selon la distance interatomique r .

2 Origine de l'interaction de Van der Waals : les forces électrostatiques

2.1 Les interactions coulombiennes

Force coulombienne entre deux charges. Energie d'interaction.

La force coulombienne est la force électrostatique qui s'exerce entre deux charges ponctuelles. Elle est attractive si les deux charges sont de signes différents, répulsive si elles sont de même charge.



L'expression de cette force **dans le vide** est :

$$\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_{12}$$

Où ϵ_0 est appelé **permittivité diélectrique** du vide et vaut $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$.

Dans un milieu autre que le vide (dans un solvant par exemple), il y a un **écranage de la charge** « vue » par chaque particule et la force d'interaction est moindre. On multiplie alors ϵ_0 par une constante caractéristique du milieu notée ϵ_r , et appelée **permittivité relative** de ce milieu. On a donc une nouvelle permittivité $\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$ et la force coulombienne s'écrit :

$$\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r^2} \vec{u}_{12}$$

Pour définir les forces intermoléculaires, nous parlerons en réalité d'**énergie d'interaction**. En effet, on peut montrer que la force coulombienne dérive d'une énergie potentielle (voir cours de physique) que nous noterons $E_{cc}(r)$:

$$\vec{F}_{1 \rightarrow 2} = -\text{grad}(E_{cc})$$

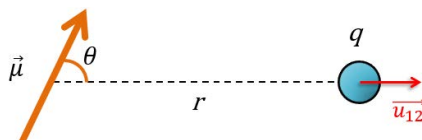
Avec :

$$E_{cc}(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r}$$

Interaction charge–dipôle mobile

Un dipôle est un système composé de deux charges opposées ($q, -q$) séparées d'une distance l . On définit alors le moment dipolaire μ par la relation $\mu = q \cdot l$. Le dipôle est orienté selon la droite passant par les deux charges, en général en prenant la charge positive comme origine. On le note donc souvent sous la forme d'un vecteur $\vec{\mu}$.

Un dipôle peut interagir avec une charge :



On peut montrer que l'énergie d'interaction est la suivante :

$$E_{cd}(r) = \frac{q\mu \cos \theta}{4\pi\epsilon r^2}$$

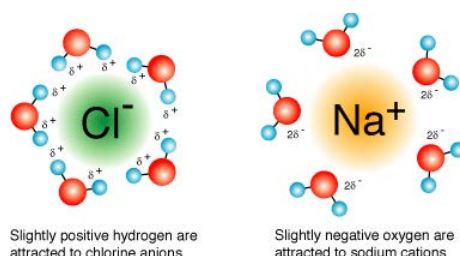
On remarque que l'énergie potentielle est ici en $\frac{1}{r^2}$ alors que pour l'interaction charge-charge elle était en $\frac{1}{r}$. Cela signifie qu'elle décroît plus rapidement avec l'augmentation de la distance : **sa portée est plus courte**.

En réalité, il faut encore modifier l'expression précédente. En chimie, les dipôles seront des molécules polaires, par exemple des molécules de solvant. En raison de l'énergie d'agitation thermique, ces molécules ne sont pas fixes mais animées de différents mouvements de translation et de rotation. Ces mouvements sont d'autant plus rapides que la température est élevée. Dans ce cas, l'énergie d'interaction devient :

$$E_{cd}(r, T) = - \left(\frac{q\mu}{4\pi\epsilon} \right)^2 \frac{1}{6kTr^4}$$

La constante k est la constante de Boltzmann : $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$.

On remarque que cette interaction est nécessairement de nature **attractive**. Par ailleurs, elle est de portée encore plus courte que l'interaction précédente puisqu'en $\frac{1}{r^4}$. C'est cette interaction qui intervient lors de la **solvatation d'espèces ioniques par l'eau** :



Interaction dipôle-dipôle

L'énergie d'interaction entre deux dipôles $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ dépend également de la distance r qui les sépare ainsi que de la température. Elle est également de nature attractive, et de très courte portée :

$$E_{dd}(r, T) = - \left(\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon} \right)^2 \frac{1}{3kTr^6}$$

Cette interaction est la plus fréquente au sein d'un même liquide constitué de molécules polaires par exemple. Mais nous allons voir qu'elle peut prendre des formes diverses.

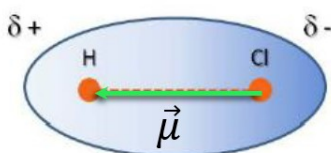
2.2 Les composantes de l'interaction de Van der Waals

Dans le cas où les molécules sont polaires, l'existence de dipôles est évidente : on parle d'interactions entre **dipôles permanents**. Mais nous verrons que les forces intermoléculaires concernent également les molécules apolaires.

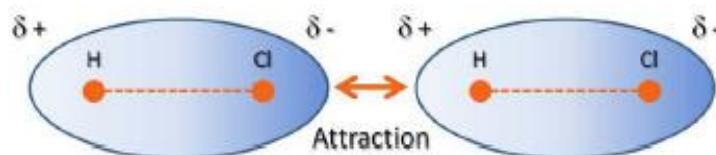
En effet, ces molécules possèdent également des charges positives, celles des noyaux des atomes qui les constituent, et des charges négatives mobiles, les nuages électroniques. Cependant **les barycentres des charges positives et négatives sont normalement confondus**. L'origine des interactions intermoléculaires vient du déplacement du nuage électronique de manière à créer des **dipôles induits**. Nous allons voir dans quelles conditions cela peut se produire.

2.3 Interaction de Keesom : dipôle permanent - dipôle permanent

Soit l'exemple de la molécule d'acide chlorhydrique : HCl. Les électrons de la liaison covalente sont déplacés vers l'atome de chlore, plus électronégatif que l'hydrogène. La molécule est polaire, elle constitue un dipôle électrostatique permanent :



Par conséquent, lorsque ces molécules sont suffisamment proches, elles sont susceptibles de s'attirer, de la même manière que deux aimants :



Interaction de Keesom : dipôle permanent–dipôle permanent

Cette interaction entre deux dipôles permanents est appelée **interaction de Keesom**. Nous avons déjà vu précédemment qu'une telle interaction est de très courte portée puisqu'elle correspond à une énergie potentielle en $\frac{1}{r^6}$. Voici son expression :

$$E_{Keesom}(r, T) = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3 (4\pi\epsilon)^2 kT} \cdot \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{Keesom}}{r^6}$$

où :

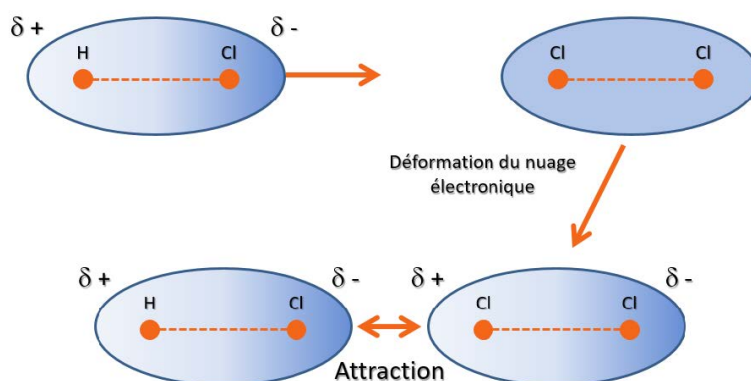
- μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires des deux molécules,
- $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ est la permittivité du milieu (dans le vide : $\epsilon = \epsilon_0$),
- k est la constante de Boltzmann,
- T la température absolue.

Remarques :

- Cette interaction est attractive et décroît comme $1/r^6$.
- La constante effective C_{Keesom} est donc proportionnelle à $\mu_1^2\mu_2^2/T$. Elle **diminue lorsque la température augmente**, car l'agitation thermique désoriente les dipôles.
- Dans un solide ou des matrices rigides (dipôles bloqués en orientation), la dépendance en $1/r^3$ peut apparaître dans l'expression non moyennée.

2.4 Interaction de Debye : dipôle permanent - dipôle induit

Une interaction dipôle-dipôle peut également s'exercer entre deux molécules différentes, dont l'une des deux seulement est polaire. Imaginons qu'une molécule HCl s'approche d'une molécule de dichlore Cl_2 , qui elle est apolaire. Le nuage électronique de cette dernière va alors être perturbé par la présence du dipôle HCl : sa déformation va générer un moment dipolaire. Le dichlore est alors appelé dipôle induit.



Dans ces conditions, l'énergie d'interaction, appelée **interaction de Debye**, s'écrit :

$$E_{Debye}(r) = - \left(\frac{\mu_i}{4\pi\epsilon} \right)^2 \frac{\alpha}{r^6} = - \frac{C_{Debye}}{r^6}$$

L'énergie d'interaction est naturellement d'autant plus forte que la molécule apolaire est polarisable. Pour pouvoir faire des comparaisons, on utilise une polarisabilité réduite $\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$ dont l'unité est le m^3 (on parle ainsi également de volume de polarisabilité). Voici quelques valeurs pour des polarisabilités de molécules diatomiques :

Comme nous l'avons déjà remarqué plus haut, la polarisabilité est d'autant plus élevée que la molécule est volumineuse (rayon covalent élevé). En effet, le nuage électronique est moins retenu par les noyaux car plus éloigné, et il est ainsi plus facilement déformable.

Remarque. Ce phénomène de dipôle induit n'est pas propre aux molécules apolaires, il existe également dans les molécules polaires, qui sont donc également soumises aux interactions de Debye.

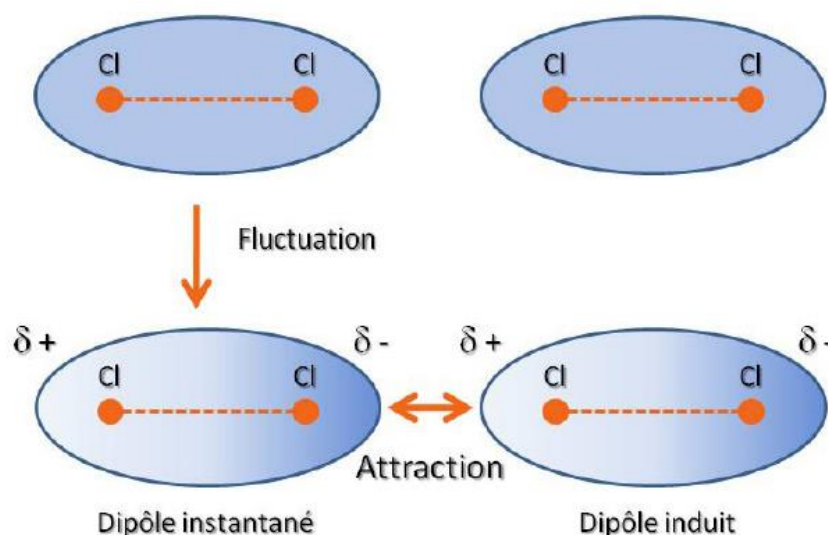
Espèce	Rayon covalent (pm)	$\alpha' (10^{-30} \text{ m}^3)$
H ₂	37	0,79
O ₂	73	1,60
N ₂	71	1,10
Cl ₂	100	4,61

TABLE 4 – Exemples de volumes de polarisabilité pour des molécules diatomiques

2.5 Interaction de London : dipôle instantané - dipôle induit

Comment expliquer que deux molécules apolaires (deux molécules de dichlore par exemple) s'attirent également, même sans la présence d'une molécule polaire? En réalité, la répartition du nuage électronique autour des noyaux n'est pas statique, mais dynamique. Il y a des fluctuations très rapides du moment dipolaire, si bien que la molécule Cl-Cl n'est apolaire qu'**en moyenne** (les fluctuations se compensent dans le temps).

Alors, lorsqu'on approche deux molécules apolaires l'une de l'autre, il y a de fortes chances qu'à un moment une légère fluctuation du moment dipolaire de l'une induise un moment dipolaire chez l'autre. Ce nouveau moment dipolaire va à son tour accentuer la polarisation de la première molécule, et ainsi de suite.



Ce type d'interaction est appelé **dispersion** ou **interaction de London**. Elle se déduit des polarisabilités des deux molécules α_1 et α_2 ainsi que de leurs énergies de première ionisation E_{I1} et E_{I2} :

$$E_{\text{London}} = -\frac{3}{2} \left(\frac{E_{I1} \cdot E_{I2}}{E_{I1} + E_{I2}} \right) \cdot \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0)^2} \right) \cdot \frac{1}{r^6} = -\frac{C_{\text{London}}}{r^6}$$

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

Remarque : L'interaction de London est d'autant plus forte que les molécules considérées sont plus polarisables, c'est-à-dire volumineuses.