

## Septième partie

# Les interactions intermoléculaires

## 1 Introduction

### Description électrostatique des interactions intermoléculaire

Deux types de liaisons :

- Liaisons intermoléculaire la plus forte : liaison **hydrogène**
- Liaisons chimiques : covalente ou ionique, assure la cohésion des atomes au sein des molécules

Les interactions intermoléculaires sont de nature **électrostatique**. On utilise alors le principe des **charges ponctuelles** pour analyser une molécule

- Une molécule chargée à une charge ponctuelle égale à la charge totale
- Une molécule neutre a :
  - Deux charges fractionnaires si elle est dipolaire
  - Ensemble de plusieurs charges qui se compensent (multipôle) si la molécule est apolaire

Le moment dipolaire est défini par :  $\mu = (\delta e) \cdot d$

Le moment dipolaire total est défini par :  $\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 \Rightarrow \|\vec{\mu}\| = \|\mu_1 + \mu_2\|$

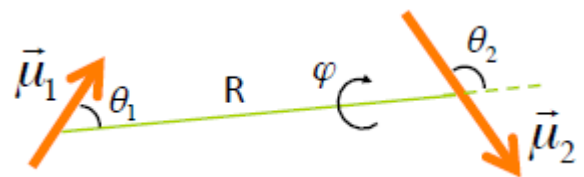
Il y a différentes interactions intermoléculaires :

- **Charge/Charge** Entre deux molécules chargées positivement ou négativement
- **Charge/Dipôle** Entre un molécule chargée et une molécule neutre dipolaire
- **Dipôle/Dipôle** Entre deux molécules neutres dipolaires

## 2 Interactions électrostatiques

### Classification des interactions

**Interactions charge/dipôle** : Les interactions charge/dipôle sont à l'origine de la **solvation des composés ioniques dans les solvants polaires**. On est de l'ordre de  $\frac{1}{R^4}$



**Interactions dipôle/dipôle** : Dépend de l'orientation relative

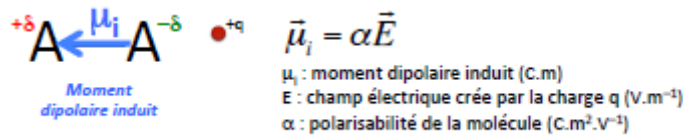
On est de l'ordre de  $\frac{1}{R^6}$

Ce sont les **Interactions de Keesom**, elles se produisent entre molécules possédant un moment dipolaire électrique permanent. On se rappelle les différents arrangements les plus favorables

## 3 Interactions induites

### 3.1 Notion de polarisabilité

Le nuage électronique des molécules est sensible à la présence d'un champ électrique, il est donc **polarisable**. Lorsque on est dans un champ électrique un **moment dipolaire induit** apparaît.



### 3.2 Interactions charge/dipôle induit

L'interaction entre la charge et le moment induit est attractive. On est de l'ordre de  $\frac{1}{R^4}$ , c'est un effet d'induction.

### 3.3 Interactions dipôle/dipôle induit

Egalement appelées **interaction de Debye** elles existent entre un molécule neutre polaire et une molécule neutre apolaire. Le dipôle permanent de la première molécule crée un champ électrique local sur la deuxième qui se polarise. On est de l'ordre de  $\frac{1}{R^6}$ .

Entre deux molécules polaires on prend en compte que 1 crée un dipôle induit dans 2 et inversement.

### 3.4 Interactions de dispersion

La distribution des charges dans le nuage électronique n'est pas continues et statiques, le moment dipolaire permanent n'est qu'un effet de moyenne.

**Interactions du type dipôle instantané - dipôle induit** aussi appelées **interaction de London**. Elles s'ajoutent aux interactions de **Keesom** et de **Debye**. On est de l'ordre de  $\frac{1}{R^6}$

## 4 Liaisons de van der Waals

### 4.1 Energie potentielle d'attraction

En phase liquide, toute molécule interagit avec ses voisines. L'énergie potentielle d'attraction entre deux molécules est **l'énergie de van der Waals**

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

. La **force de van der Waals** dérive de cette énergie, on est de l'ordre de  $\frac{1}{R^7}$

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

### 4.2 Interactions répulsives

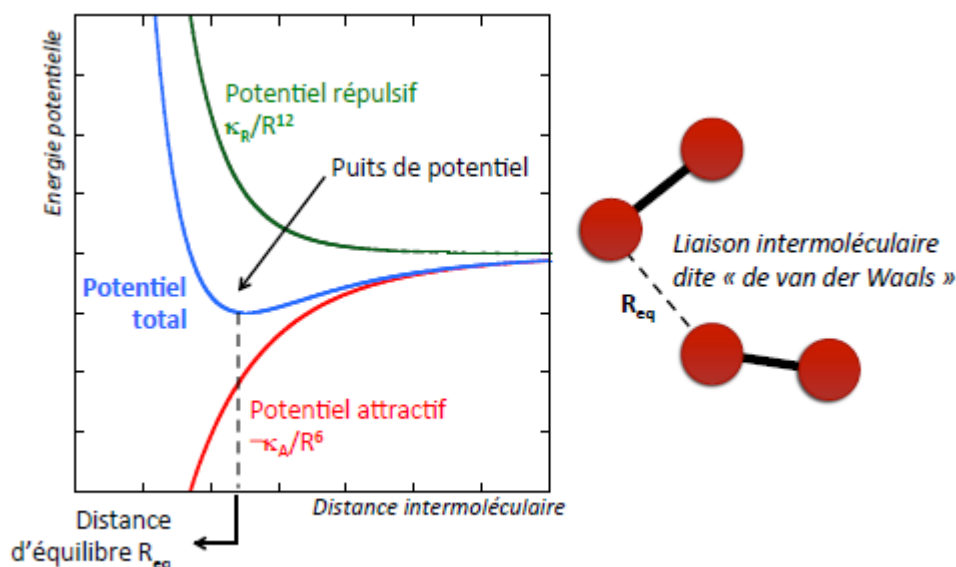
Lorsque deux molécules se rapprochent à très courte distance, les forces répulsives<sup>2</sup> l'emportent sur les forces d'attraction de van der Waals. C'est **l'énergie de Pauli**  $V_{rep} = \frac{K_R}{R^{12}}$

$$V_{total} = \frac{K_R}{R^{12}} - \frac{K_A}{R^6} \quad (1)$$

1. Dans les molécules polaires les interactions dipolaires de Keesom sont les plus fortes. Dans les molécules apolaires c'est la dispersion qui assure la cohésion des molécules

2. venant des noyaux atomiques et des nuages électroniques

### 4.3 Energie potentielle intermoléculaire, liaison de van der Waals



### 4.4 Rayon de van der Waals

- Longueur de liaison :  $r_c(A) = \frac{d(AA)}{2}$
- Distance d'équilibre :  $R_{vdW}(A) = \frac{R_{eq}}{2}$
- Disance d'équilibre, atomes différents :  $R_{eq} = R_{vdW}(A) + R_{vdW}(B)$

3

### 4.5 Conséquences macroscopiques

Les températures de fusion, d'ébullition ou de sublimation résultent des forces intermoléculaire

**Influence des interactions de Keesom** Augmentent la température de fusion

**Influence de la polarisabilité** Plus une molécule est volumineuse, plus elle est polarisable, plus les interactions de London sont fortes

**Influence de la polarisabilité** La présence de ramifications dans une molécule diminue l'intensité des forces intermoléculaires en diminuant les contacts intermoléculaires

## 5 La liaison hydrogène

**Définition :** La liaison hydrogène est la plus forte des interactions intermoléculaires. Elle joue un grand rôle dans la cohésion des phases solides et liquides. Elle se rencontre dans les composés avec une liaison F-H, O-H, N-H

*Elle est environ 2 fois plus longue que la liaison covalente A-H et l'énergie est 10 fois moins intense que celle d'une liaison covalente*<sup>4</sup>

3. le rayon de van der Waals est toujours supérieur au rayon covalent

4. on peut la trouver par exemple dans l'ADN

## 6 En résumé

- Nature : électrostatique
- 3 types d'interactions :
  1. Charge / Charge
  2. Charge / Dipôle = solvation des composés ioniques dans les solvant polaires
  3. Dipôle / Dipôle = **Interactions de Keesom**
- Polarisabilité = moment dipolaire induit :
  1. Charge / Dipôle induit = attractif
  2. Dipôle / Dipôle induit = **interaction de Debye**
  3. De dispersion = fluctuation des nuages électroniques = **interaction de London**
- Energie de van der Waals = Keesom + Debye + London = attraction = force de van der Waals
- Energie de Pauli = répulsion
- Energie potentielle d'interaction = Energie van der Waals + Energie de Pauli
- Rayon de van der Waals
- Conséquences : Température de fusion , ébullition etc... , plus une molécule est volumineuse plus elle est polarisable , ramification diminu les forces intermoléculaires
- Liaison hydrogène = 2 fois + longue , 10 fois - intense , présente dans F-H, O-H,N-H ; ADN

## Table des matières

<b>VII Les interactions intermoléculaires</b>	<b>1</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2 Interactions électrostatiques</b>	<b>1</b>
<b>3 Interactions induites</b>	<b>1</b>
3.1 Notion de polarisabilité . . . . .	1
3.2 Interactions charge/dipôle induit . . . . .	2
3.3 Interactions dipôle/dipôle induit . . . . .	2
3.4 Interactions de dispersion . . . . .	2
<b>4 Liaisons de van der Waals</b>	<b>2</b>
4.1 Energie potentielle d'attraction . . . . .	2
4.2 Interactions répulsives . . . . .	2
4.3 Energie potentielle intermoléculaire, liaison de van der Waals . . . . .	3
4.4 Rayon de van der Waals . . . . .	3
4.5 Conséquences macroscopiques . . . . .	3
<b>5 La liaison hydrogène</b>	<b>3</b>
<b>6 En résumé</b>	<b>4</b>