



CH-110 Chimie générale avancée I

Milena Schuhmacher
(milena.schuhmacher@epfl.ch)

Vue d'ensemble : Thème 3D Forces intermoléculaires

- Origine des forces intermoléculaires
- Interactions ion-dipôle
- Interactions dipôle-dipôle
- Interactions de London
- Liaisons hydrogènes
- Répulsions

Introduction et contexte

- Les forces intermoléculaires sont les **attractions et les répulsions entre les molécules**. Leurs intensités varient en fonction de la séparation des molécules et dépend du type d'interactions impliquées ➔ responsable de l'existence des différentes phases et de la matière.
- Une phase est une forme de matière qui est uniforme dans sa composition chimique et son état physique.
- À l'état gazeux, les molécules sont très éloignées les unes des autres la plupart du temps, de sorte qu'elles n'interagissent que faiblement et que les écarts par rapport au comportement idéal ne sont que légers (voir plus haut).
- Les molécules des **phases condensées**, le nom collectif des liquides et des solides, sont proches les unes des autres. Par conséquent, les forces qui maintiennent ces molécules ensemble sont plus importantes et contrôlent leurs propriétés physiques. Les forces les plus fortes sont les forces interioniques, elles sont responsables de la rigidité des solides ioniques (traité précédemment)
- Nous nous concentrons ici sur **les interactions entre les molécules non chargées**.

Interactions entre les ions et les molécules

Interactions interioniques et intermoléculaires*

Type of interaction	Typical energy ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Interacting species
ion–ion	250	ions only
ion–dipole	15	ions and polar molecules
dipole–dipole	2	stationary polar molecules
	0.3	rotating polar molecules
dipole–induced-dipole	2	at least one molecule must be polar
London (dispersion) [†]	2	all types of molecules
hydrogen bonding	20	molecules containing an N–H, O–H, or F–H bond; a shared H atom links the molecules

*The total interaction experienced by a species is the sum of all the interactions in which it can participate.

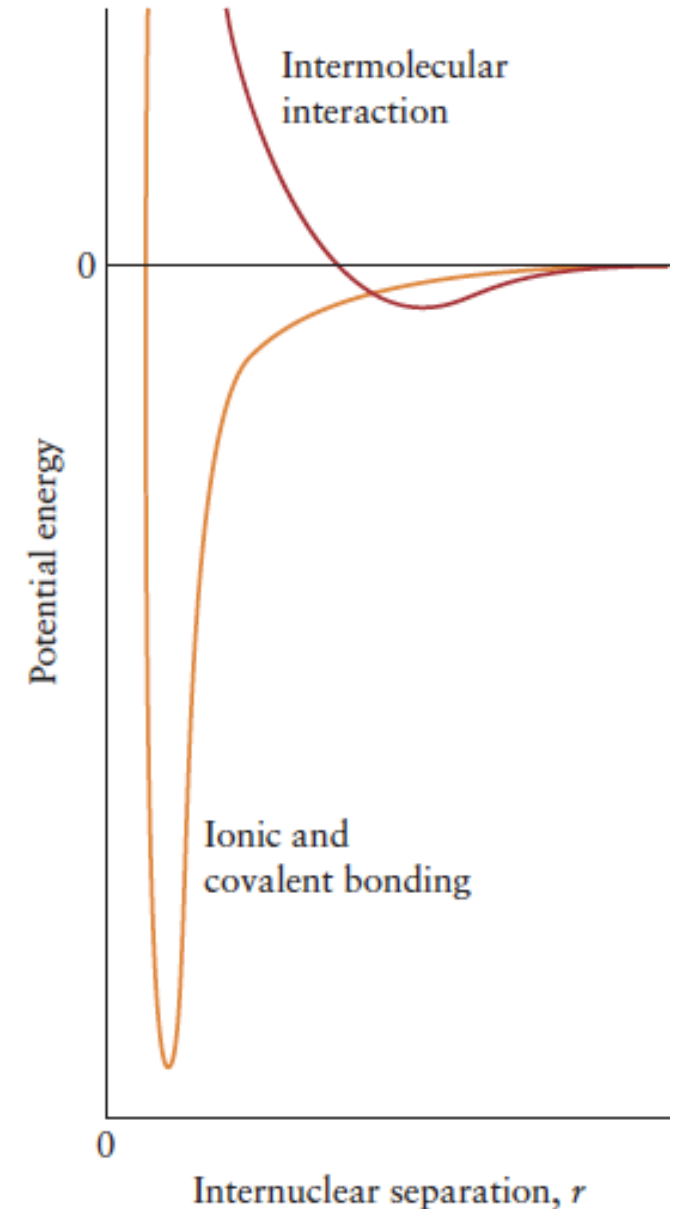
[†]Also known as the induced-dipole–induced-dipole interaction.

L'origine des forces intermoléculaires

Toutes les molécules **s'attirent lorsqu'elles** sont proches les unes des autres, mais, si elles ne réagissent pas, **elles se repoussent** lorsque leurs nuages électroniques entrent en contact.

Toutes les interactions interioniques et presque toutes les interactions intermoléculaires sont dues à **l'interaction coulombienne entre charges**, l'expression de l'énergie potentielle E_P de deux charges Q_1 et Q_2 séparées par une distance r :

$$E_P = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$



Forces ion-dipôle

Les solides ioniques se dissolvent dans l'eau lorsqu'un certain nombre de molécules d'eau se fixent sur chaque ion et le séparent des autres ions.

L'hydratation

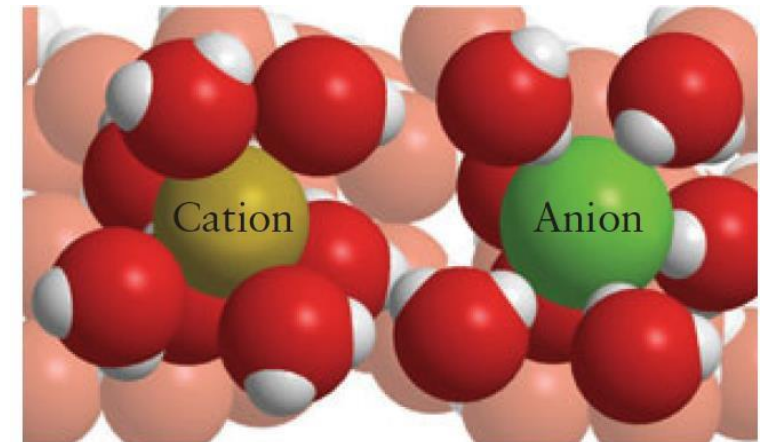
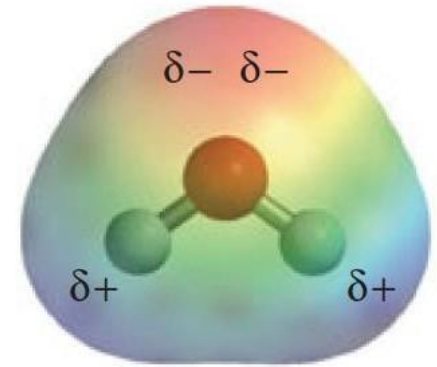
L'hydratation des ions est due au caractère polaire de la molécule H_2O .

La **charge partielle négative de l'atome O est attirée par le cation**, et les **charges partielles positives des atomes H sont repoussées** par lui.

On peut s'attendre à ce que les molécules d'eau se regroupent autour du **cation** avec un doublet d'électrons libres sur chaque atome O pointant vers l'intérieur et les atomes H pointant vers l'extérieur.

On s'attend à **l'arrangement inverse autour d'un anion**

L'hydratation est un exemple d'interaction ion-dipôle (interaction entre un ion et une charge partielle d'une molécule polaire).



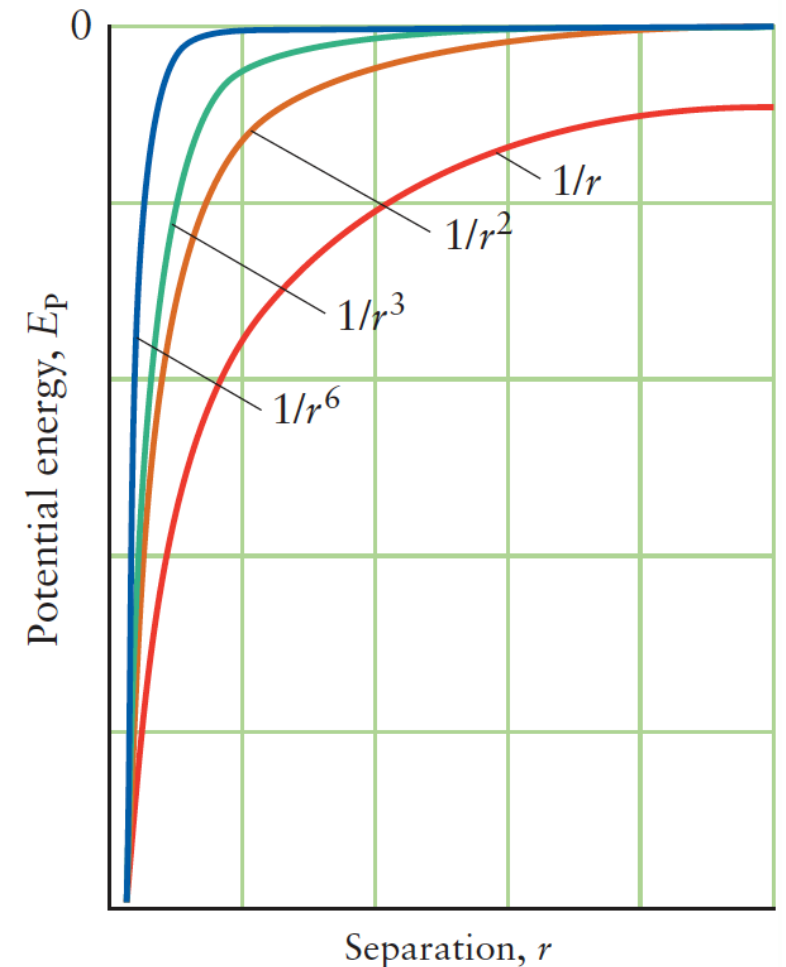
Forces ion-dipôle

L'**énergie potentielle** de l'interaction entre la charge totale d'un ion et les deux charges partielles d'une molécule polaire est :

$$E_p \propto -\frac{|z|\mu}{r^2}$$

Ici, z est le nombre de charge de l'ion et μ est le moment dipolaire électrique de la molécule polaire.

Les interactions ion-dipôle sont **fortes pour les petits ions fortement chargés**; l'une des conséquences est que les petits cations fortement chargés sont souvent hydratés dans les composés.



Dépendance de la distance de l'énergie potentielle de l'interaction entre les ions (rouge, ligne inférieure), les ions et les dipôles (marron), les dipôles stationnaires (vert) et les dipôles en rotation (bleu, ligne supérieure).

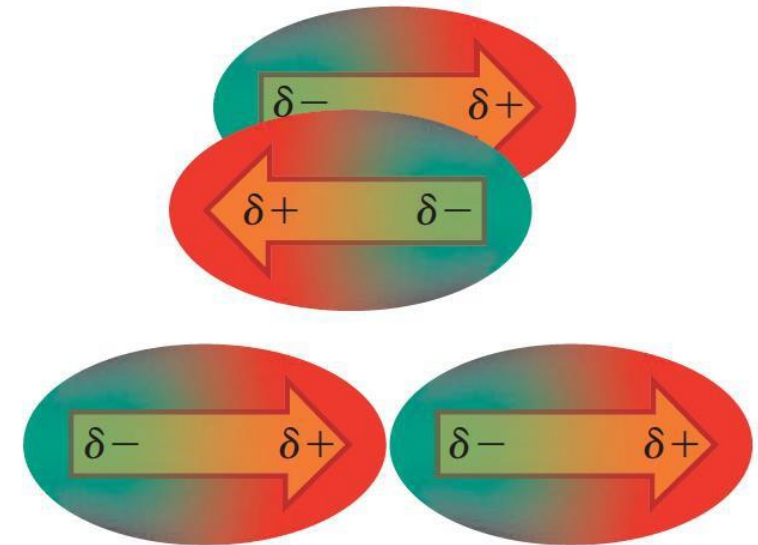
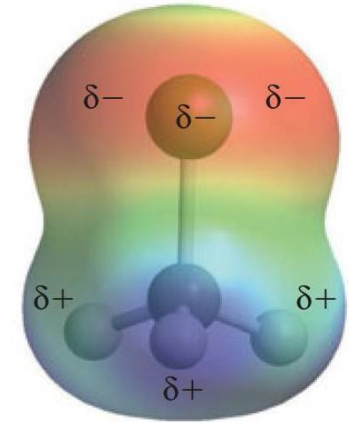
Forces dipôle-dipôle (solides)

Un exemple de molécule polaire est le chlorométhane, CH_3Cl , avec la **charge partielle négative** dont la **charge partielle négative** se trouve sur l'atome Cl et la **charge partielle positive** est répartie sur les atomes H

L'interaction entre les dipôles est appelée interaction dipôle-dipôle, et l'énergie potentielle résultante pour les solides est :

$$E_p \propto -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}$$

Ici, μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires de deux molécules en interaction (pour un solide composé de molécules identiques). Plus la polarité des molécules est grande, plus les interactions sont fortes.



Forces dipôle-dipôle (gaz)

Pour une rotation parfaitement libre, il ne devrait pas y avoir d'interaction nette. Cependant, dans la réalité, **les voisins en rotation s'attardent légèrement** dans des orientations énergétiquement favorables → il existe une **faible attraction nette** entre les molécules polaires en rotation dans la phase gazeuse

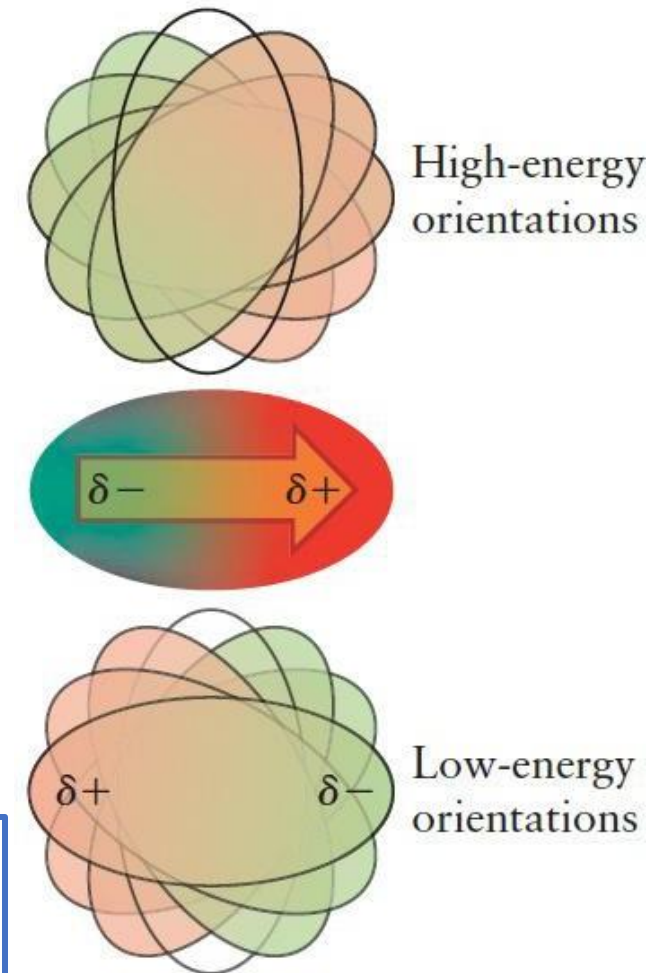
Dans un gaz, l'énergie potentielle est :

$$E_p \propto -\frac{\mu_1 \mu_2}{r^6}$$

Les interactions dipôle-dipôle entre les molécules en rotation n'ont donc un **effet significatif que lorsque les molécules sont très proches**.

L'équation décrit également les attractions entre les **molécules en rotation dans un liquide** → molécules sont plus proches que dans la phase gazeuse et les **interactions dipôle-dipôle sont donc beaucoup plus fortes**

Les molécules polaires participent aux interactions dipôle-dipôle, l'attraction entre les charges partielles de leurs molécules. Les interactions dipôle-dipôle sont plus faibles que les forces entre ions et diminuent rapidement avec la distance, surtout dans les phases liquide et gazeuse, où les molécules tournent



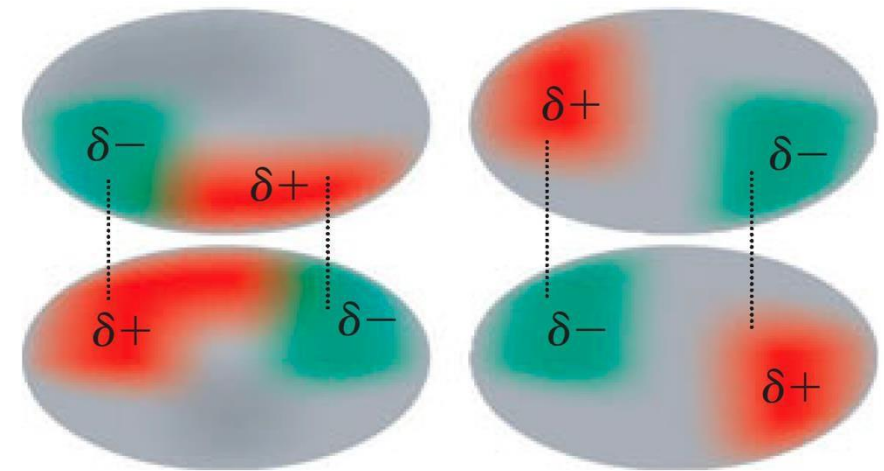
Les interactions de London

Des interactions attractives sont observées même entre des **molécules non polaires**

Dans une molécule non polaire ou un seul atome, les électrons semblent être répartis de manière symétrique (valeurs moyennes) → à tout moment, les **nuages électroniques des atomes et des molécules ne sont pas uniformes**.

Même une molécule non polaire peut avoir un **moment dipolaire instantané et fugace** → Un moment dipolaire instantané sur une molécule déforme le nuage électronique d'une molécule voisine et donne naissance à un moment dipolaire sur cette molécule : les deux **dipôles instantanés s'attirent**.

Cette interaction attractive est appelée **interaction de London**

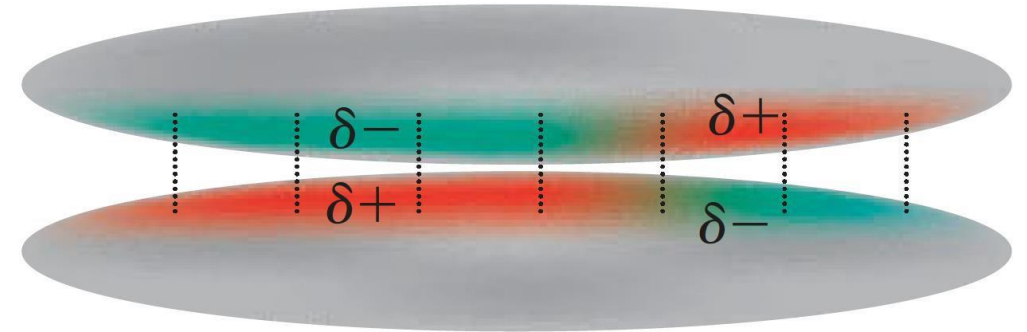


Les interactions de London

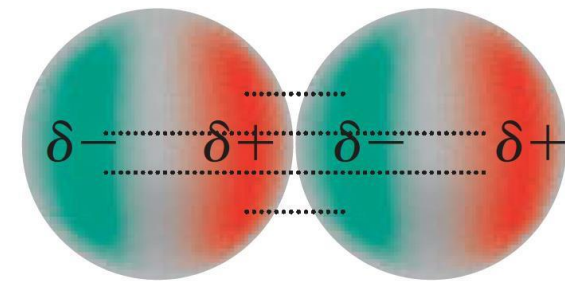
La force de l'interaction de London dépend de la polarisabilité α , des molécules, la facilité avec laquelle leurs nuages d'électrons peuvent être déformés.

$$E_p \propto -\frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}$$

Les forces de London dépendent également de **la forme des molécules** → les interactions de London entre molécules en forme de bâtonnets sont plus efficaces que celles entre molécules sphériques ayant le même nombre d'électrons



(a)



(b)

Les interactions de London

TABLE 5.2 Melting and Boiling Points of Substances*

Substance	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Substance	Melting point (°C)	Boiling point (°C)
Noble gases			Inorganic substances with small molecules		
He	−270 (3.5 K) [†]	−269 (4.2 K)	H ₂	−259	−253
Ne	−249	−246	N ₂	−210	−196
Ar	−189	−186	O ₂	−218	−183
Kr	−157	−153	H ₂ O	0	100
Xe	−112	−108	H ₂ S	−86	−60
Halogens			NH ₃	−78	−33
F ₂	−220	−188	CO ₂	—	−78s
Cl ₂	−101	−34	SO ₂	−76	−10
Br ₂	−7	59	Organic compounds		
I ₂	114	184	CH ₄	−182	−162
Hydrogen halides			CF ₄	−150	−129
HF	−93	20	CCl ₄	−23	77
HCl	−114	−85	C ₆ H ₆	6	80
HBr	−89	−67	CH ₃ OH	−94	65
HI	−51	−35	glucose	142	d
			sucrose	184d	—

*Abbreviations: s, solid sublimes; d, solid decomposes.

[†]Under pressure.

Interaction dipôle-induit-dipôle

Elle est étroitement liée à l'interaction de London (par exemple, lorsque l'oxygène se dissout dans l'eau).

Comme l'interaction de London, l'interaction dipôle induit-dipôle résulte de la capacité d'une molécule à induire un moment dipolaire dans l'autre molécule. → **mais ici la molécule qui induit le moment dipolaire a un moment dipolaire permanent**

$$E_p \propto -\frac{\mu_1^2 \alpha_2}{r^6}$$

Les interactions intermoléculaires qui dépendent de l'inverse de la sixième puissance de la séparation sont connues collectivement sous le nom d'interactions de van der Waals

L'interaction de London résulte de l'attraction entre dipôles électriques instantanés sur des molécules voisines et agit entre tous les types de molécules ; sa force augmente avec le nombre d'électrons et s'ajoute aux interactions dipôle-dipôle. Les molécules polaires attirent également les molécules non polaires par de faibles interactions dipôle-induit-dipôle.

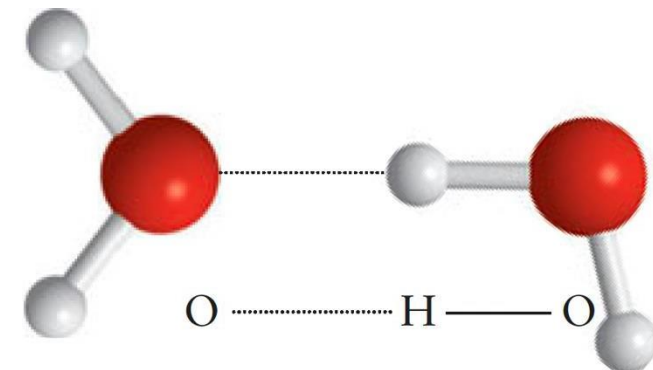
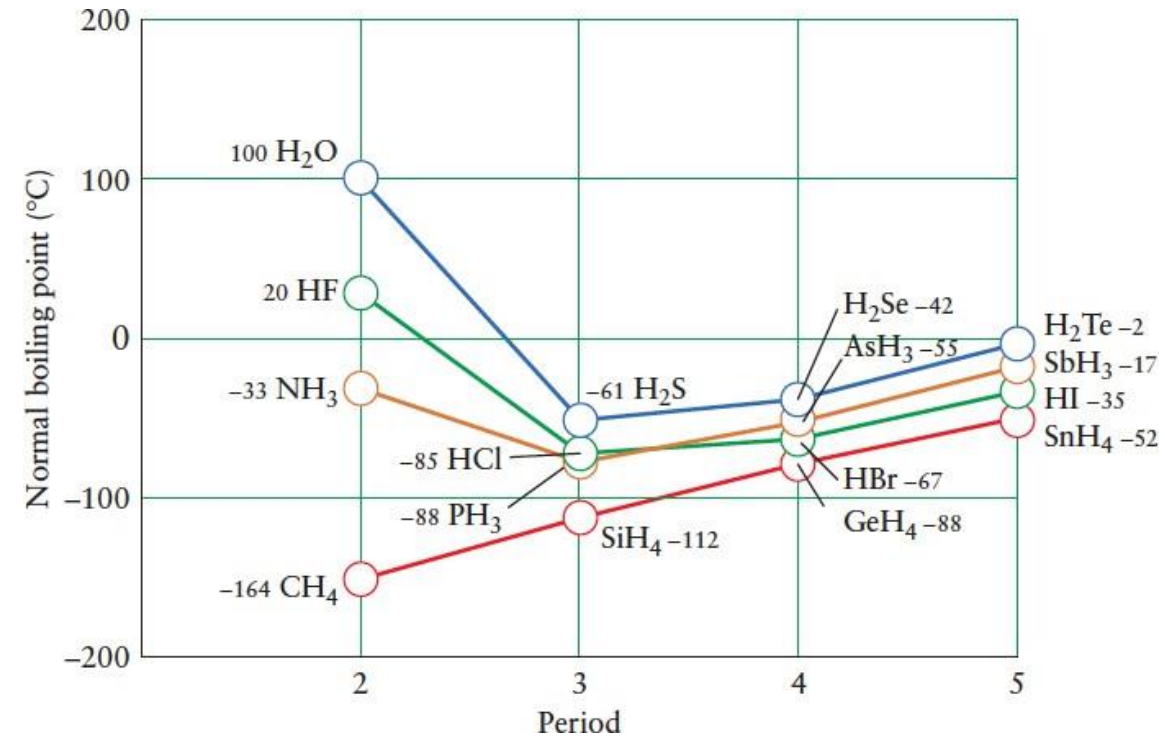
Liaison hydrogène

L'interaction forte responsable des points d'ébullition élevés de ces substances et de certaines autres est la **liaison hydrogène, une attraction intermoléculaire dans laquelle un atome d'hydrogène lié à un petit atome fortement électronégatif**, en particulier N, O ou F, est attiré par un doublet d'électrons libre sur un autre atome N, O ou F

Chaque liaison O-H est polaire. L'atome O électronégatif exerce une **forte attraction sur les électrons de la liaison**, et le proton de l'atome H n'est presque pas blindé.

Une liaison hydrogène est indiquée par une ligne pointillée, de sorte que la liaison hydrogène entre deux atomes O est notée O-H...O. The O-H La longueur de la liaison O-H est de 101 pm et la distance H ... O est un peu plus longue; dans la glace, elle est de 175 pm.

La liaison hydrogène, qui se produit lorsque des atomes d'hydrogène sont liés à des atomes d'oxygène, d'azote ou de fluor, est le type d'interaction intermoléculaire le plus fort.

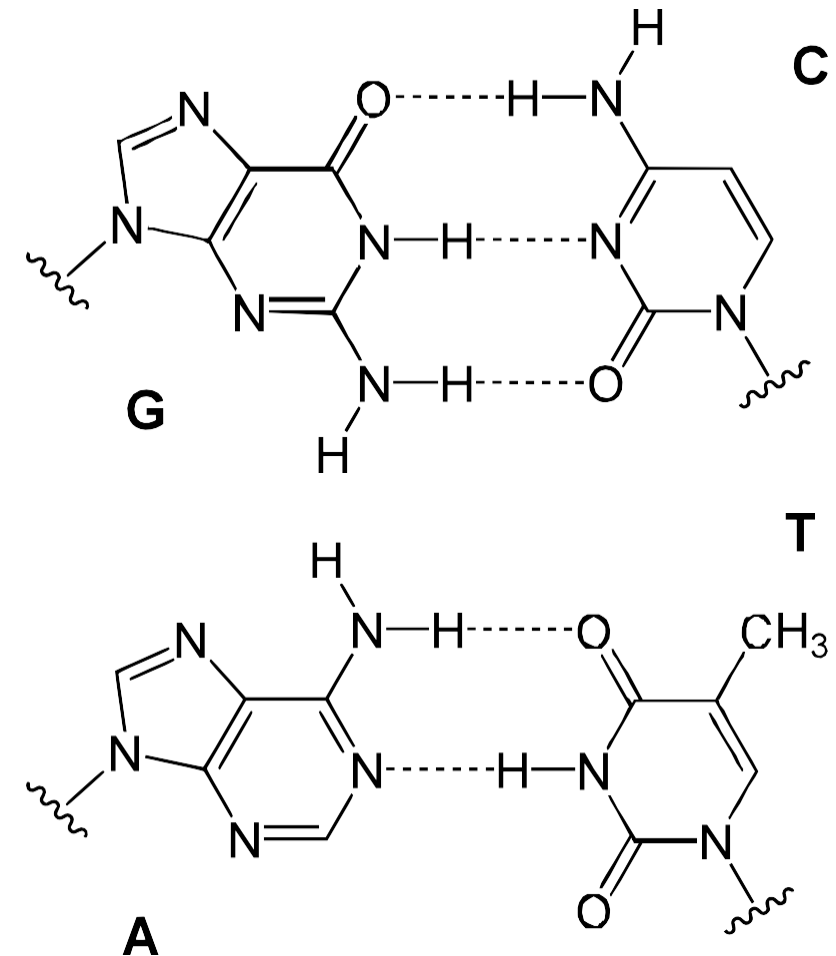


Liaison hydrogène et biomolécules : ADN

Les liaisons hydrogène assurent un bon équilibre entre stabilité et flexibilité dans les biomolécules, en soutenant des structures complexes et des interactions dynamiques. Cet équilibre est essentiel pour l'intégrité et l'adaptabilité de la vie au niveau moléculaire.

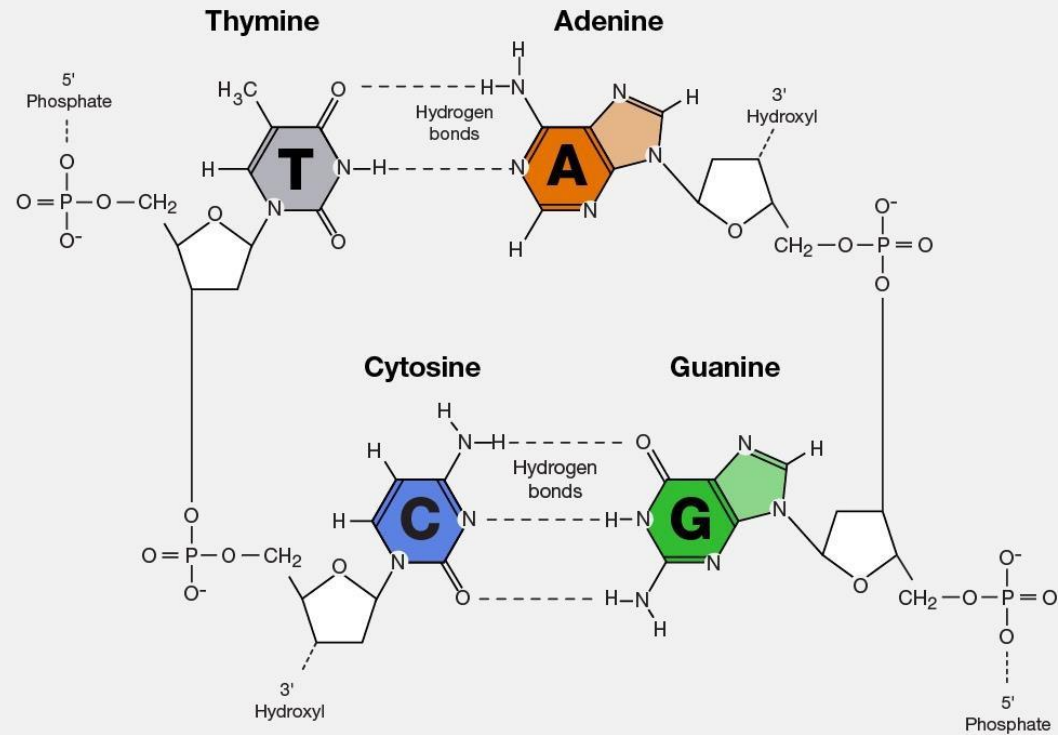
Stabiliser la structure de l'ADN

Dans l'ADN, les liaisons hydrogène maintiennent les deux brins ensemble dans une double hélice en reliant les paires de bases complémentaires (adénine avec thymine et guanine avec cytosine). Ces liaisons sont suffisamment stables pour maintenir la structure de l'ADN, mais suffisamment faibles pour permettre aux brins de se séparer lors de la réplication et de la transcription.

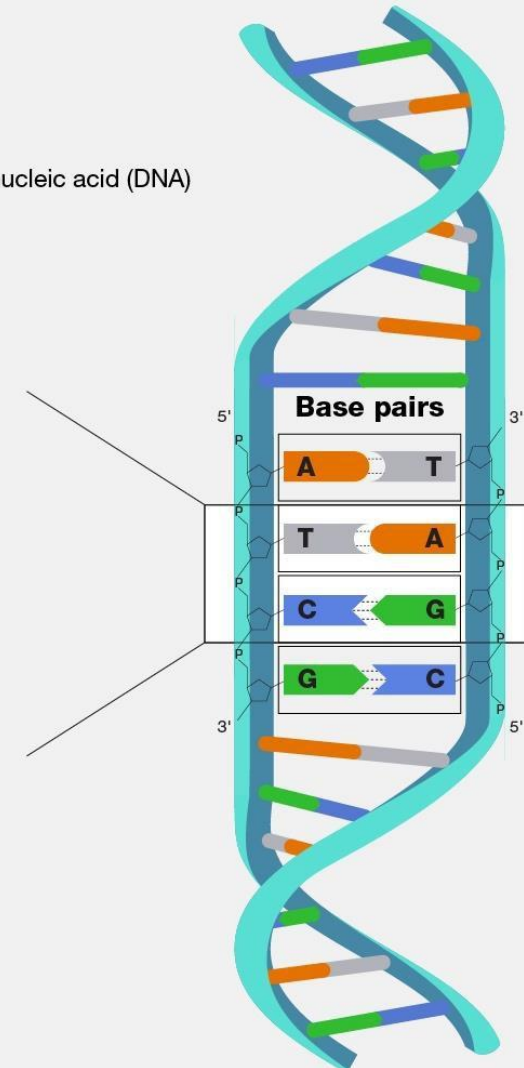


Liaison hydrogène et biomolécules: ADN

Base pairs



Deoxyribonucleic acid (DNA)

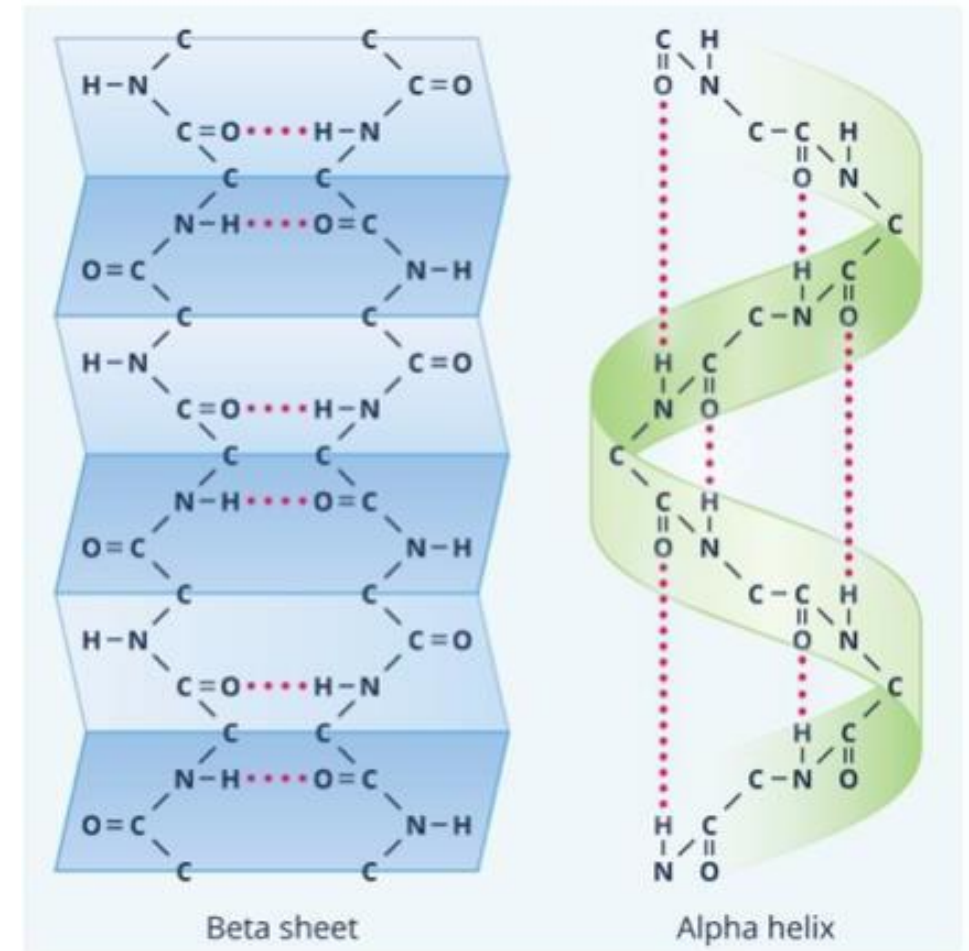


Liaison hydrogène et biomolécules: Protéines

Le repliement des protéines et structure des protéines

Dans les protéines, les liaisons hydrogène contribuent à la formation de **structures secondaires** telles que les **hélices alpha** et les **feuilletés bêta**, qui sont fondamentales pour la forme tridimensionnelle d'une protéine.

La **stabilité globale** et la **conformation fonctionnelle** des protéines dépendent largement de la liaison hydrogène entre les chaînes latérales des acides aminés et les atomes du squelette.



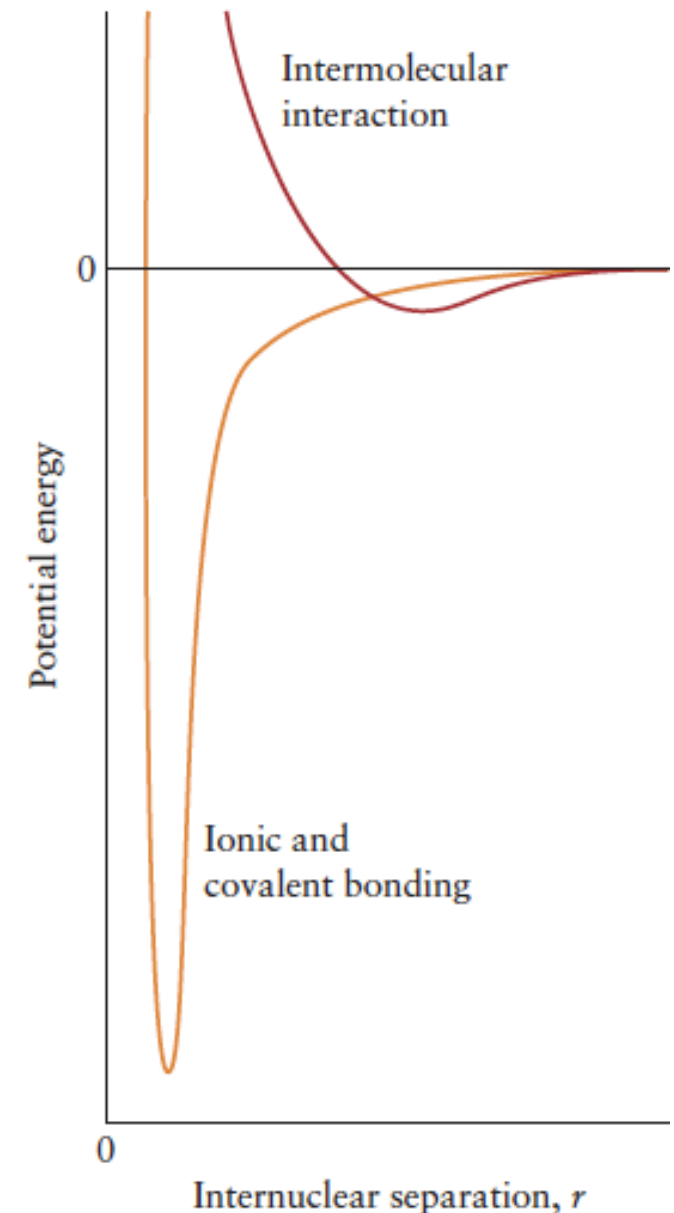
Répulsions

Lorsque des molécules (ou des atomes qui ne forment pas de liaisons) sont très proches les unes des autres, elles se repoussent → Cette répulsion peut être attribuée au **principe d'exclusion de Pauli**

Rappel: Le principe d'exclusion de Pauli stipule que deux électrons ne peuvent pas occuper simultanément le même état quantique, ce qui est essentiel pour la structure et la stabilité des atomes et de la matière.

L'effet **augmente fortement lorsque la distance diminue** car le **chevauchement entre les orbitales atomiques augmente** très rapidement au fur et à mesure qu'elles se rapprochent.

Les répulsions intermoléculaires résultent du chevauchement des orbitales des molécules voisines et des exigences du principe d'exclusion de Pauli.



Les compétences que vous avez maîtrisées sont la capacité à...

... prédire la force relative des interactions ion-dipôle et dipôle-dipôle

... expliquer comment les interactions de London apparaissent et comment elles varient en fonction de la polarisabilité de l'atome et de la taille et de la forme de la molécule

... prédire l'ordre relatif des points d'ébullition de deux substances à partir de l'intensité de leurs forces intermoléculaires

... identifier les molécules qui peuvent participer à la liaison hydrogène