

Forces intermoléculaires

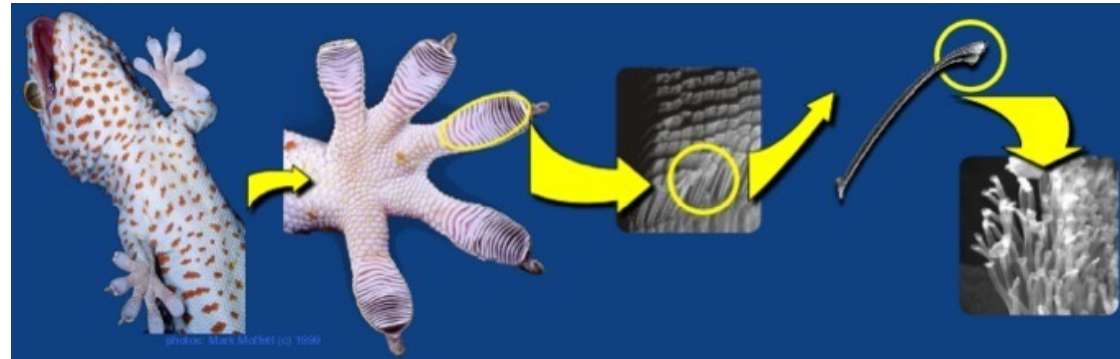
1. Introduction
2. Classification des forces intermoléculaires
 - 2.1 ions-ions
 - 2.2 Interactions dipôles-dipôles (permanents)
 - 2.3 Interactions dipôles-dipôles (induits)
 - 2.4 Ponts hydrogène
3. Diagramme de phases
 - 3.1 H₂O
 - 3.2 CO₂

1: Introduction

Les liaisons intermoléculaires sont individuellement faibles mais collectivement importantes.



Analogie: velcro



gecko

chaque poil s'attache à une surface par force de van der Waals (nN). La résultante de milliards de poils est suffisante pour soutenir le poids du lézard

Interactions entre les molécules (atomes) : gaz réels



Effet Joule:

détente d'un gaz réel refroidit l'environnement

Rupture de liaisons intermoléculaires requiert de l'énergie

Liquéfaction

Correction de la loi des gaz parfaits

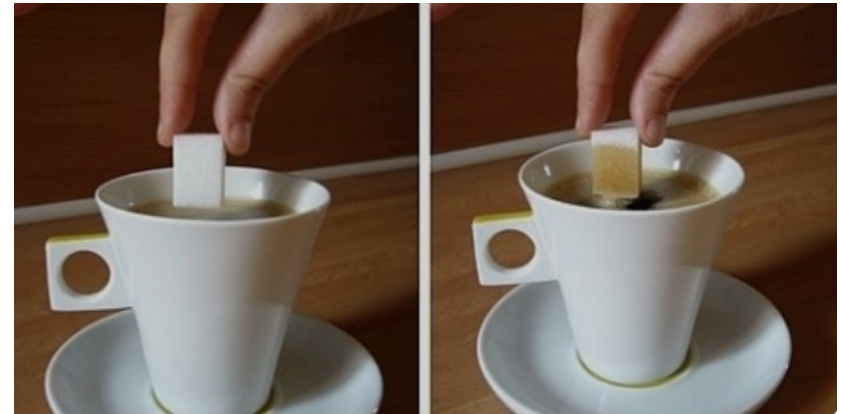
Equation donnée à titre indicatif

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

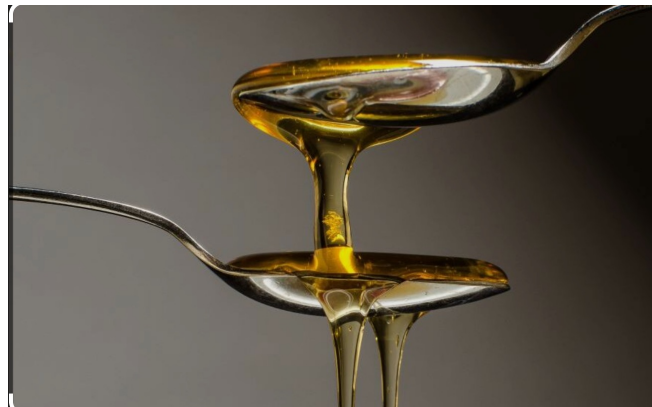
Interactions entre les molécules (atomes) : liquides



Tension superficielle



capillarité

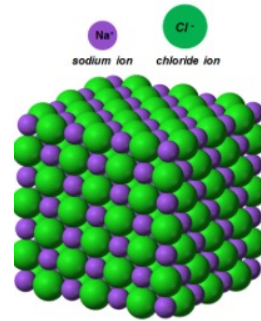


viscosité

Interactions entre les molécules (atomes) : solides

Solides ioniques

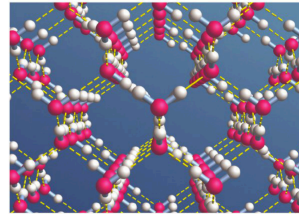
NaCl



Liaisons ioniques

Solides moléculaires

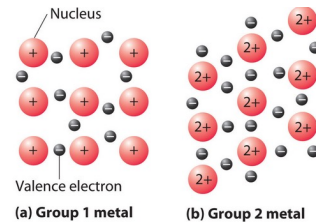
glace



Forces intermoléculaires

Solides métalliques

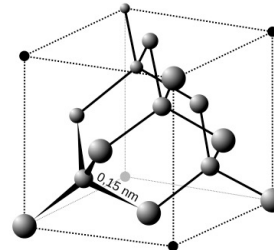
Na, Ca



Liaisons métalliques

Solides covalents

Diamant

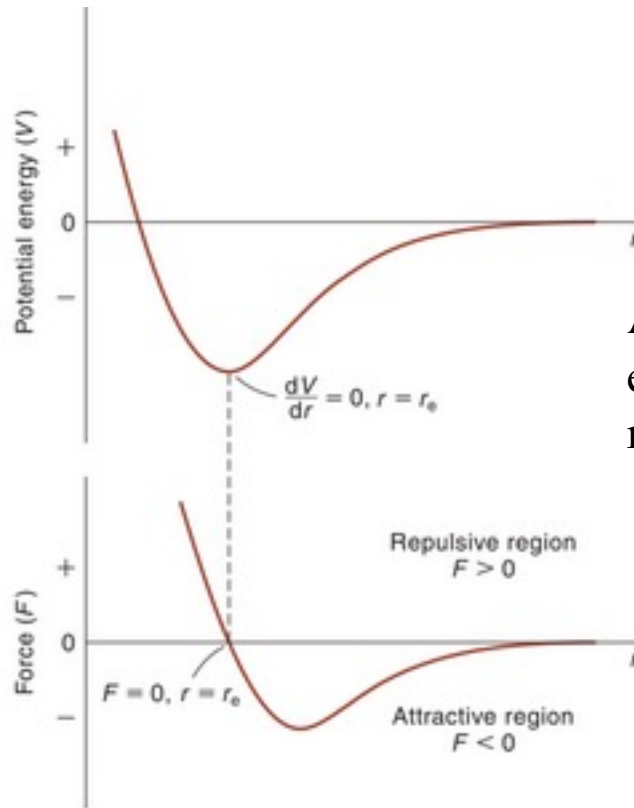


Liaisons covalentes

Liaisons intermoléculaires: attraction et répulsion

$$E = - \int_{\infty}^r F dr$$

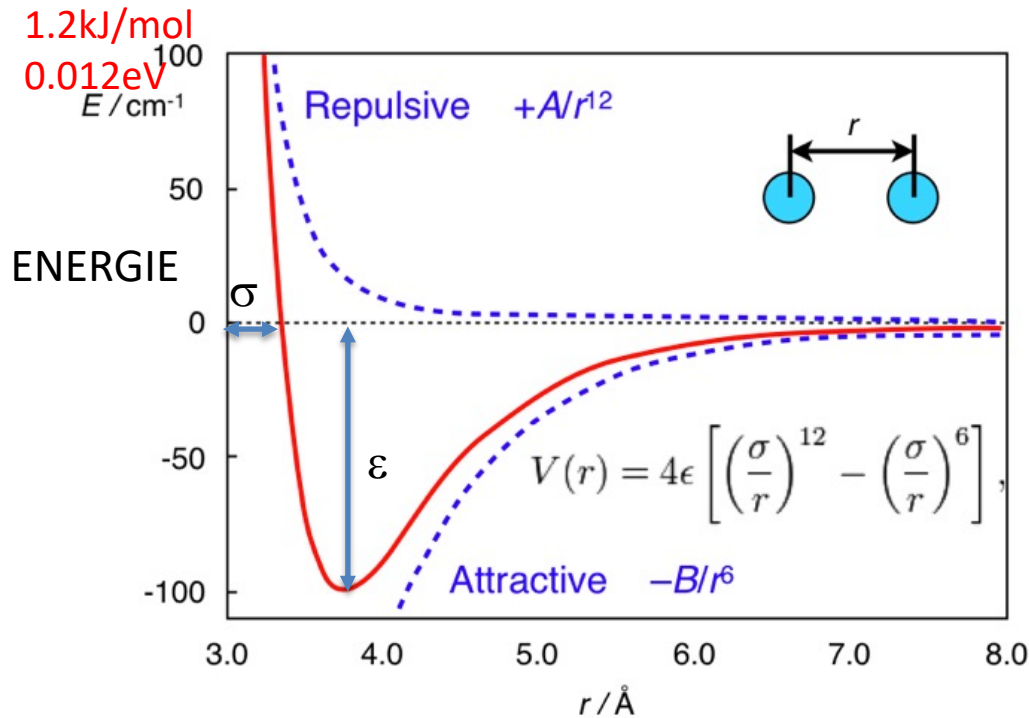
$$F = - \frac{dE}{dr}$$



A l'équilibre, l'énergie de liaison est minimale et la résultante des forces attractives et répulsives est égale à zéro

Même allure générale que les liaisons intramoléculaires mais le gain d'énergie est beaucoup plus petit et la position d'équilibre beaucoup plus grande que pour les forces intramoléculaires

Approximation: potentiel de Lennard-Jones (souvent utilisé dans les simulations)



Forces attractives:
van der Waals , $(1/r^6)$

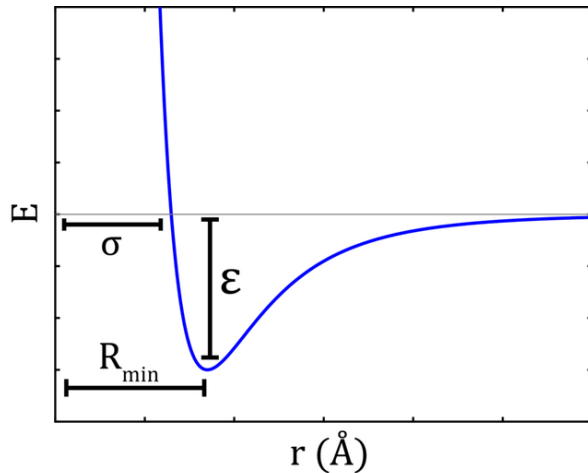
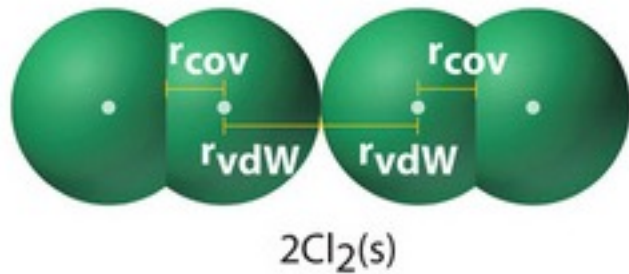
Forces répulsives:
Noyaux- noyaux
orbitales non liantes
 $(1/r^{12})$: **approximatif mais**

pratique: $\frac{1}{r^{12}} = \left(\frac{1}{r^6}\right)^2$

$e^{-\frac{ar}{\sigma}}$ meilleur mais plus long à
calculer informatiquement quand
beaucoup d'atomes sont
considérés (liquide)

- σ : distance entre les espèces chimiques (atomes ou molécules) lorsque $V = 0$
- ϵ : gain d'énergie potentielle par rapport aux espèces chimiques

La $\frac{1}{2}$ distance entre deux atomes (molécules) voisins non liés est le rayon de van der Waals



$$R_{min} = \sigma 2^{\frac{1}{6}} = 1.12 \text{ (potentiel de Lennard-Jones)}$$

$\frac{R_{min}}{2}$ est le rayon de van der Waals

van der Waals radii

Element	radius (Å)
Hydrogen	1.2 (1.09) ^[1]
Carbon	1.7
Nitrogen	1.55
Oxygen	1.52
Fluorine	1.47
Phosphorus	1.8
Sulfur	1.8
Chlorine	1.75
Copper	1.4

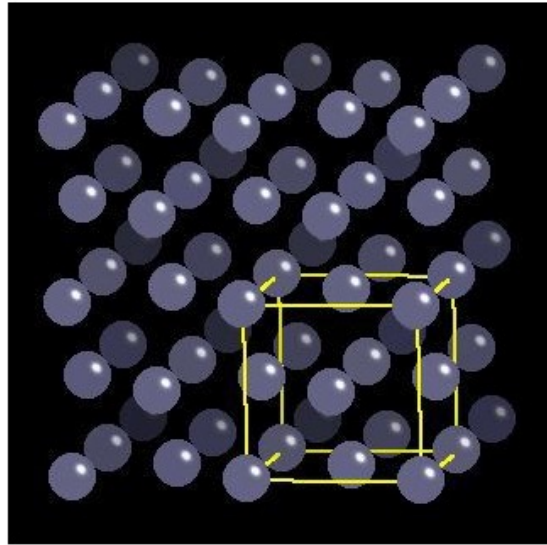
Ar: $1.88 \text{ \AA} = 188 \text{ pm}$

Rayon atomique: 77 pm

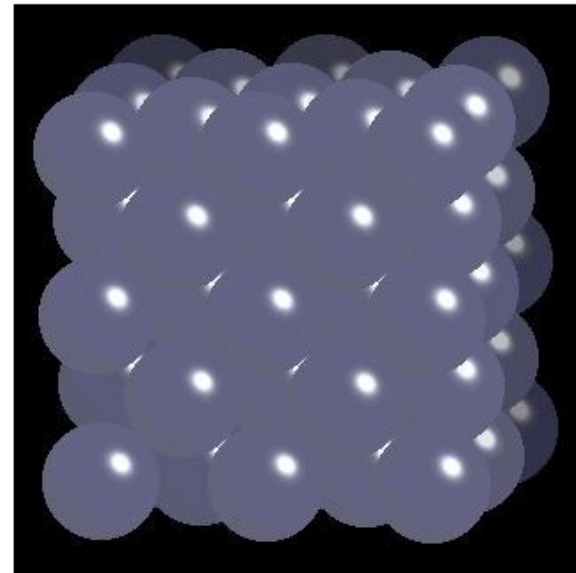
$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 0.1 \text{ nm}$

La $\frac{1}{2}$ distance entre deux atomes (molécules) voisins non liés est le rayon de van der Waals

Exemple: argon à l'état solide (pas de liaison ionique, covalente, ou métallique):
forces intermoléculaires de London



Argon crystal structure image (ball and stick style).





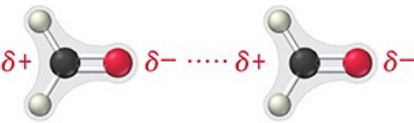
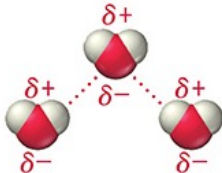
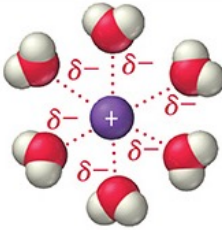
Argon crystal structure image (space filling style).

$\frac{1}{2}$ distance entre deux atomes d'Ar voisins non liés définit le rayon de van der Waals

rayon de van der Waals utilisé comme sphère d'exclusion dans le modèle compact

2. Classification des liaisons intermoléculaires

Tableau 6.4 Types de forces intermoléculaires

Type	Présent dans	Perspective moléculaire	Intensité de la force intermoléculaire
Dispersion	Tous les atomes et molécules		
Dipôle-dipôle	Molécules polaires		
Liaison hydrogène	Molécules comportant H lié à F, à O ou à N et des O, F ou N ayant des doublets d'électrons disponibles		
Ion-dipôle	Mélanges de composés ioniques et composés polaires		

Dipôles induits
Dispersion, London

Dipôles permanents

4-40 kJ/mol

5-60 kJ/mol

Classification des liaisons intermoléculaires

Interactions Between Molecules				
Type of Interaction	ENERGIE Distance Dependence	Example	Energie	
Covalent bond ^b	No simple expression	H-H		
Ion-ion	$\frac{q_A q_B}{4\pi\epsilon_0 r}$	Na ⁺ Cl ⁻	$\frac{1}{r}$	← 1
Ion-dipole	$\frac{q\mu}{4\pi\epsilon_0 r^2}$	Na ⁺ (H ₂ O) _n		
Dipole-dipole	$\frac{2}{3} \frac{\mu_A^2 \mu_B^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \frac{1}{k_B T}$	SO ₂ SO ₂	$\frac{1}{r^6}$	← 2
Ion-induced dipole	$\frac{1}{2} \frac{\alpha q^2}{4\pi\epsilon_0 r^4}$	Na ⁺ C ₆ H ₆		
Dipole-induced dipole	$\frac{\alpha \mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^6}$	HCl C ₆ H ₆		
Dispersion	$\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 I}{r^6}$	CH ₄ CH ₄	$\frac{1}{r^6}$	← 3
Hydrogen bond	No simple expression	H ₂ O ··· H ₂ O		← 4

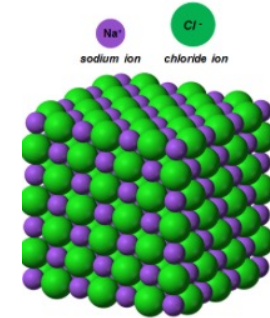
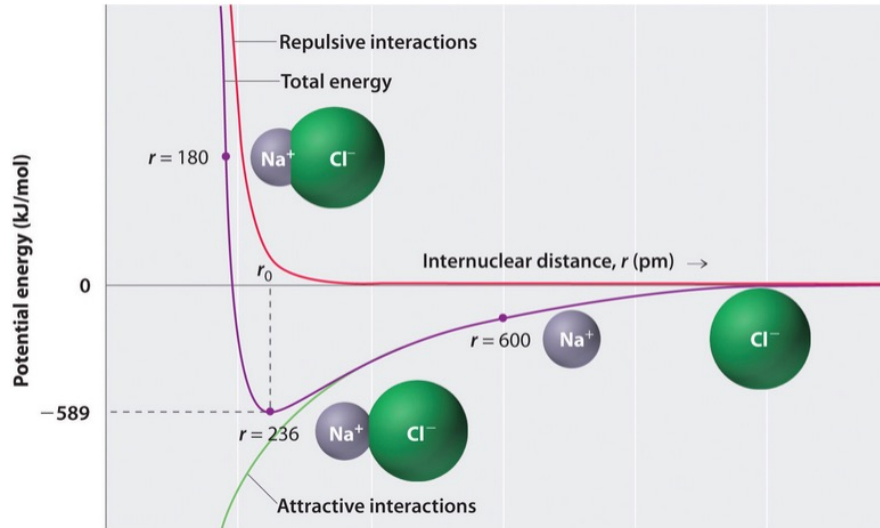
Forces de van der Waals

Remarque:

le potentiel d'interaction est calculé ici sans considération de la constante diélectrique ϵ_r du milieu.

Correspond à des mesures faites dans le vide (ou dans l'air). $\epsilon_r \epsilon_0 = \epsilon_0$

2.1. Interactions entre ions (de signes opposés)



Paire ionique Na⁺Cl⁻ peut être obtenue à haute température, l'énergie de liaison est forte

$$V = -\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r} + \frac{b}{r^6}$$

attraction

Répulsion

(électron-électron et noyaux-noyaux)

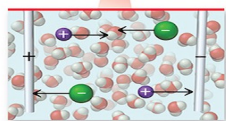
A l'équilibre $dV/dr = 0$ et $r = r_{eq}$

$$V_0 = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0 r_{eq}} \left(1 - \frac{1}{n}\right)$$

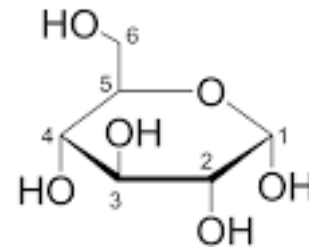
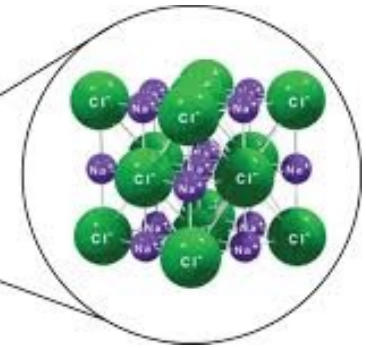
Propriétés des solides ioniques

- ➔ Arrangements d'anions et de cations assemblés en **réseaux réguliers** pour donner le système d'énergie minimale.
- ➔ **Energie de liaison forte**, Points de fusion élevés.
- ➔ Solubles dans l'eau.
Insolubles dans les solvants organiques.
Conduisent l'électricité en solution aqueuse.

Expérience : conductibilité électrique des solutions

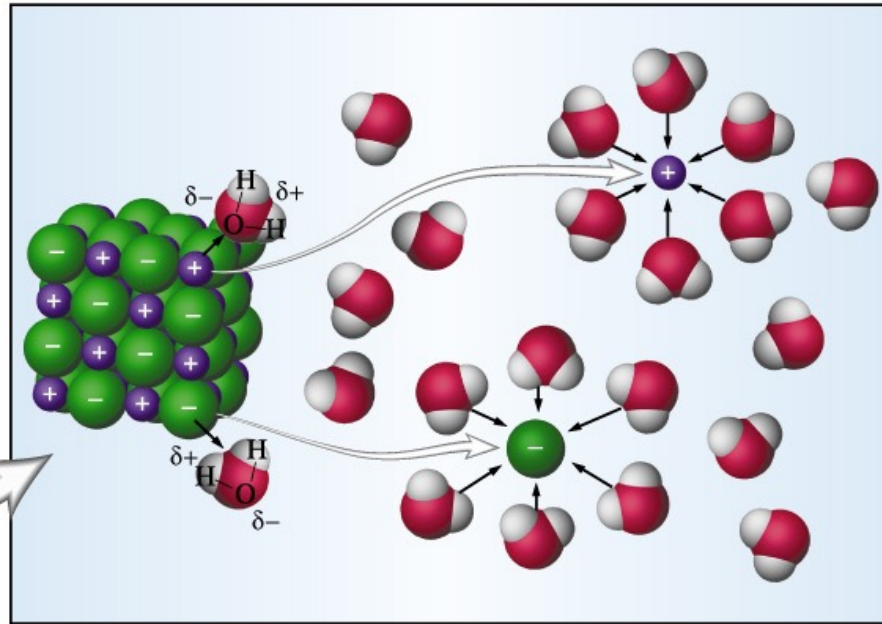


NaCl(aq)



Glucose
Polaire mais non ionique

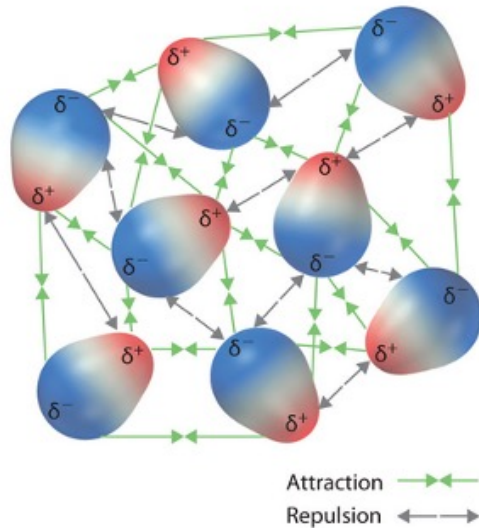
Dans les fils, les électrons conduisent le courant. En solution, les électrons sont absents et les porteurs de charge sont les cations et les anions.
Le sucre ne forme pas d'ions, donc le courant est nul.



Ex. NaCl dans l'eau

- NaCl solide ne conduit pas l'électricité, pas de charges mobiles
- Dans l'eau, NaCl (s) est en équilibre avec $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$ qui sont des charges mobiles et qui se déplacent avec le champ électrique
- Forces ions-dipôles dans la solution

2.2 Interactions dipôles-dipôles: interactions entre molécules possédant un dipôle permanent



Dans un système, il y a beaucoup d'attraction et de répulsion. L'attraction domine car le système va tendre vers un minimum d'énergie (meilleur alignement)

Pour un système constitué d'un seul type de molécule, le potentiel d'attraction entre les dipôles devient

$$V \propto -\frac{\mu^4}{r^6 k_b T} \quad k_b T: \text{énergie thermique}$$

Hypothèse:

la rotation est permise

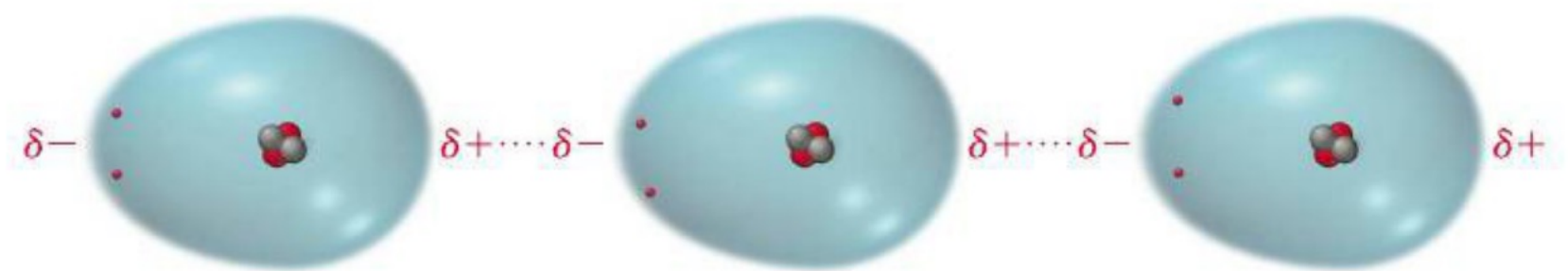
l'interaction entre deux dipôles voisins domine

- Plus le dipôle μ est grand, plus l'attraction est forte
- V dépend de $1/r^6$
- À haute température, l'alignement disparaît et V tend vers zéro

Faible énergie: de l'ordre de 5 kJ/mol
point d'ébullition normal de HCl : -85°C

2.3. Interactions entre dipôles induits

Dipôles temporaires dans des molécules d'hélium
(interactions de London)



Le mouvement des électrons induit des dipôles instantanés qui changent de direction en fonction du temps. Un dipôle instantané induit un dipôle de même direction dans les atomes (ou molécules) voisins. **Ces forces faibles existent dans toutes les espèces chimiques: diamant, H₂O, He etc. Elles sont dominantes pour les interactions entre atomes/molécules sans dipôles permanent : Ar, He, CO₂, I₂, SO₃, etc.**

Point d'ébullition normal : He : 4 K

Interactions entre dipôles induits

$$V = -\frac{3\alpha^2 I}{4r^6}$$

Formule de London valable pour l'interaction entre deux atomes ou molécules identiques et électriquement neutres (physique quantique).

α : polarisabilité

I : énergie de première ionisation

r : Distance entre deux atomes ou molécules

Remarque:

La polarisabilité mesure la facilité avec laquelle la densité électronique d'un atome ou d'une molécule est déformée par un champ électrique.

$\mu = \alpha' E$. L'unité de α' dans le système international est $\text{Cm}/(\text{Vm}^{-1}) = \text{Cm}^2\text{V}^{-1}$.

Par souci de simplicité, on utilise ici la polarisabilité α en m^3 appelée aussi volume de polarisabilité.

$\frac{\alpha^2}{r^6}$ n'a pas d'unité

$$\alpha = \frac{\alpha'}{4\pi\epsilon_0} \quad \text{où } \epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C V}^{-1}\text{m}^{-1} \text{ (constante diélectrique)}$$

Interactions entre dipôles induits: calcul

Calculer l'énergie d'interaction entre des atomes d'argon séparés par 0.4 nm dans le vide

$$V = -\frac{3\alpha^2 I}{4r^6} = -\frac{3 \cdot (1.66 \cdot 10^{-30})^2 \cdot 1521}{4 \cdot (4 \cdot 10^{-10})^6} = -0.77 \text{ kJ/mol} \quad \text{Interaction très faible!}$$

$$\alpha = 1.66 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$$

$$I = 1521 \text{ kJ/mol}$$

Ces interactions sont dominantes à basse température dans de l'argon à l'état solide ou liquide

Ar:

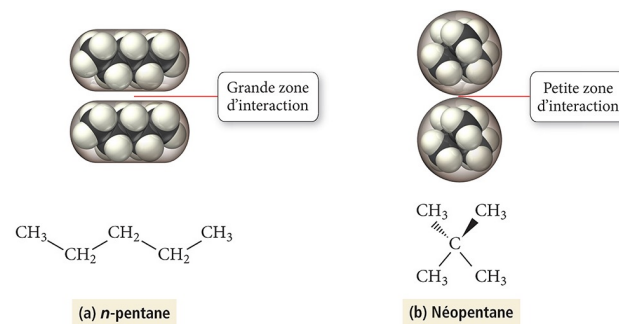
Température de fusion (1 atm): -189°C

Température d'ébullition (1 atm): -186°C

Les interactions de London dépendent de la polarisabilité

Gaz noble	Nombre total d'électrons	Point d'ébullition (K)
He	2	4,2
Ne	10	27
Ar	18	87
Kr	36	120
Xe	54	165

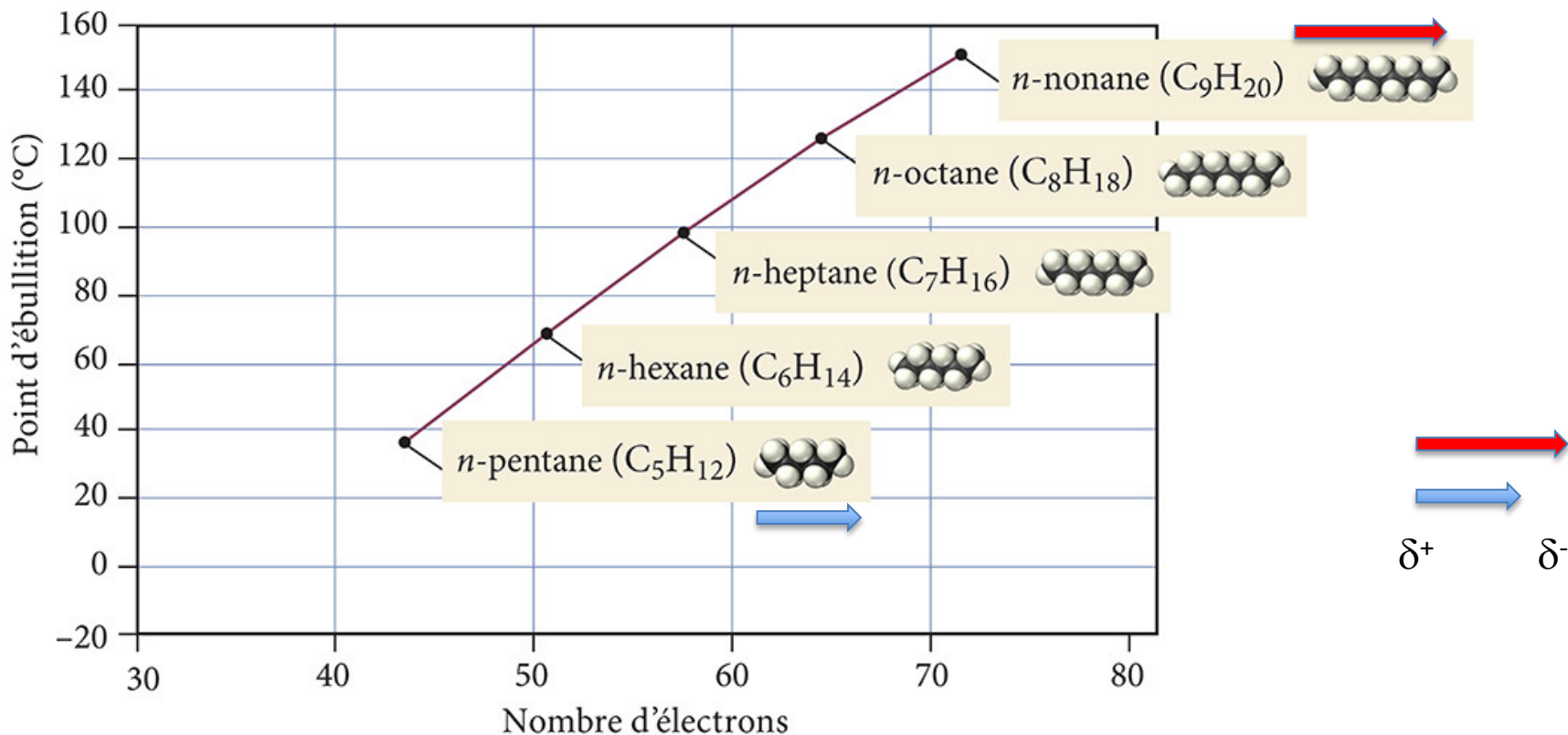
Les forces de dispersion augmentent avec le nombre d'électrons et le volume du nuage électronique



Point d'ébullition: 308 K 283 K

Même nombre d'électrons mais les interactions sont plus importantes pour la molécule linéaire que pour la molécule repliée

Les forces de dispersion augmentent avec la surface d'interaction entre les molécules



▲ **FIGURE 6.10** Points d'ébullition des *n*-alcane

©ERPI, tous droits réservés.

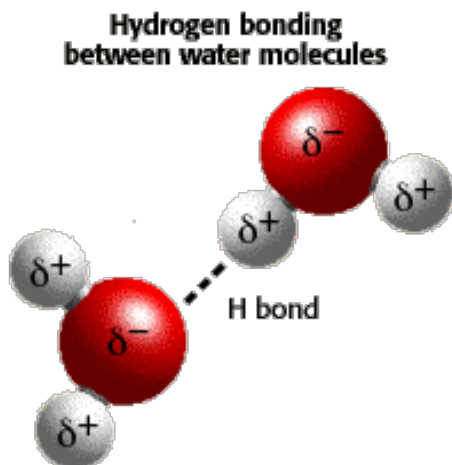
Moment dipolaire très faible:
Forces dominantes: forces London

La fluctuation de charges est quasiment le même pour toutes ces molécules mais le dipôle (instantané) de la molécule est plus grand lorsque la distance entre ces charges (la longueur de la chaîne) augmente.

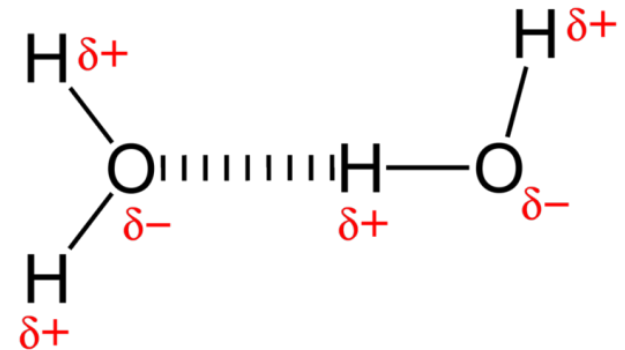
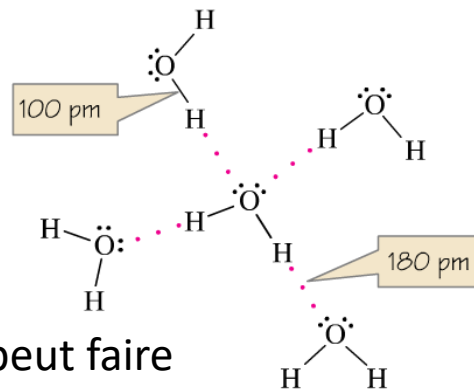
2.4. La liaison hydrogène

Une liaison hydrogène est formée par un atome d'hydrogène placé entre deux atomes très électronégatifs. Seuls les atomes F, O et N sont suffisamment petits et électronégatifs pour qu'une telle liaison se forme.

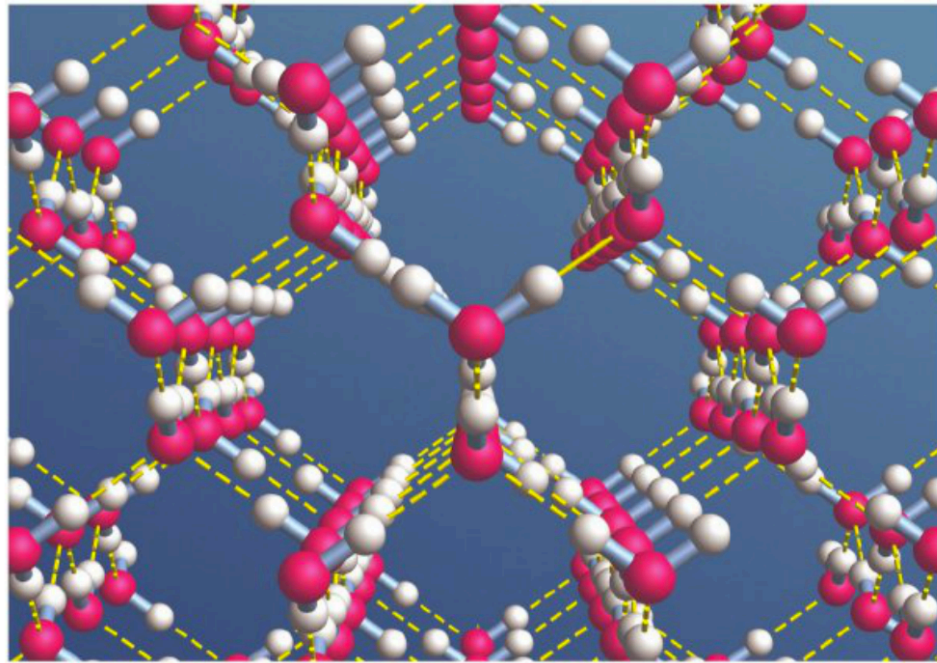
- L'atome d'hydrogène (1 seul électron) est lié avec un atome très électronégatif (charges partielles considérables)
- Un atome avec au moins une paire d'électrons se lie à l'atome d'hydrogène
- Les atomes sont assez petits et peuvent être très proches



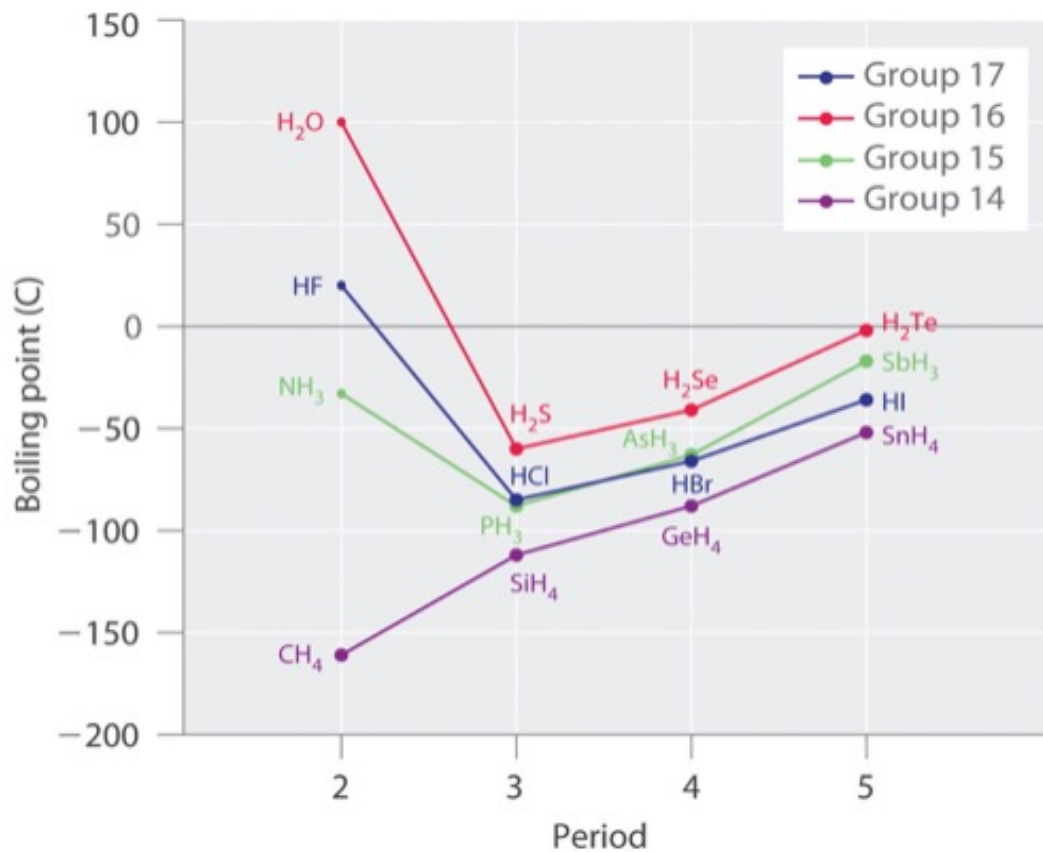
Chaque molécule d'eau peut faire quatre ponts hydrogène.
Réseau tridimensionnel



Les propriétés spéciales de l'eau s'expliquent en grande partie par les forces intermoléculaires



1. Point d'ébullition élevé (sans les ponts hydrogène, toute l'eau serait sous forme gazeuse sur la Terre).
2. Densité plus élevée dans la phase liquide que dans la phase solide
La structure de la glace est rigide et ouverte. Si la glace fond, des molécules d'eau liquide peuvent pénétrer dans la structure et la densifier

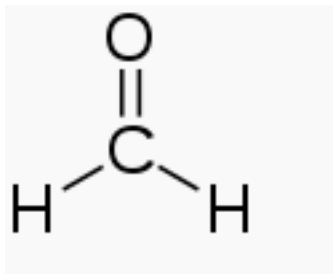


H₂O, HF et NH₃ peuvent faire des ponts hydrogène ce qui augmente la cohésion entre les molécules. L'énergie thermique nécessaire pour rompre cette cohésion augmente.

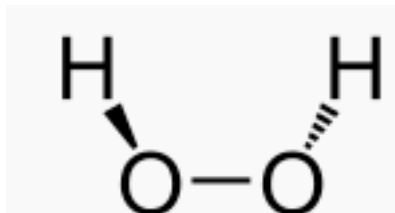
Question

Parmi les trois molécules suivantes, indiquer celle(s) qui peuvent faire des liaisons hydrogène entre elles

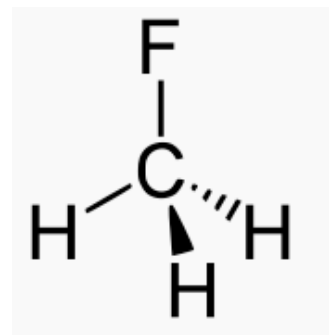
A



B



C



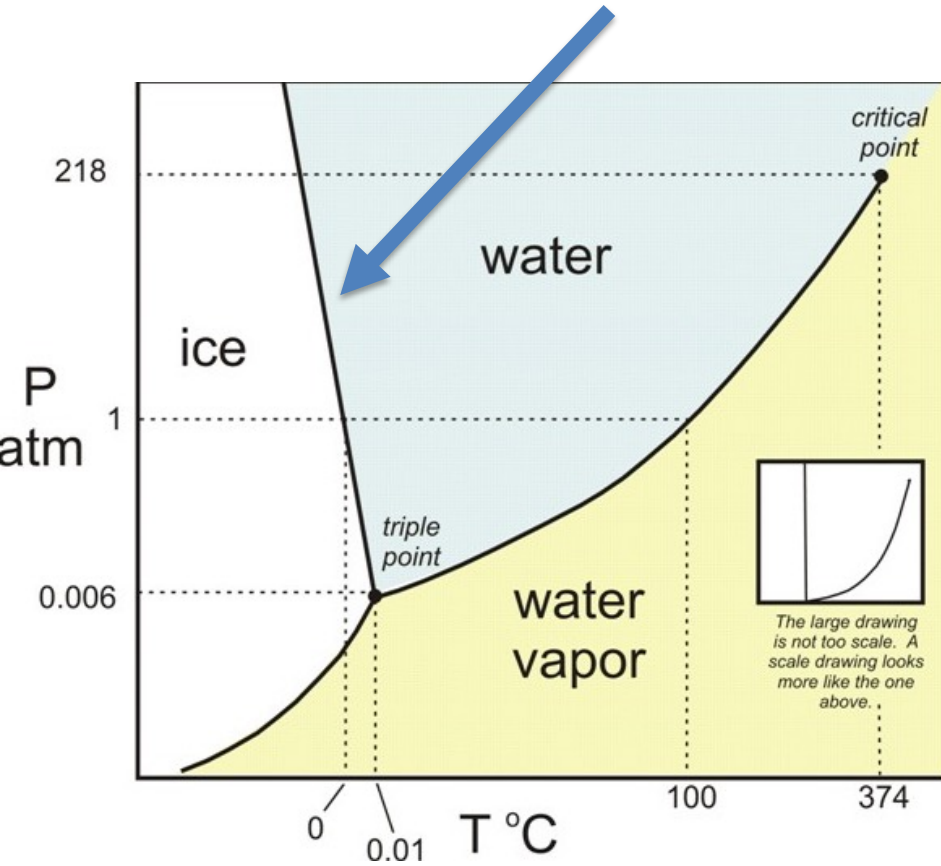
Question

Qui a le point de fusion le plus élevé?

- a) le sel de table (NaCl)
- b) le glucose

3.1 Diagramme de phases de l'eau

Pente négative, atypique: pour l'eau la phase liquide est plus dense que la phase solide

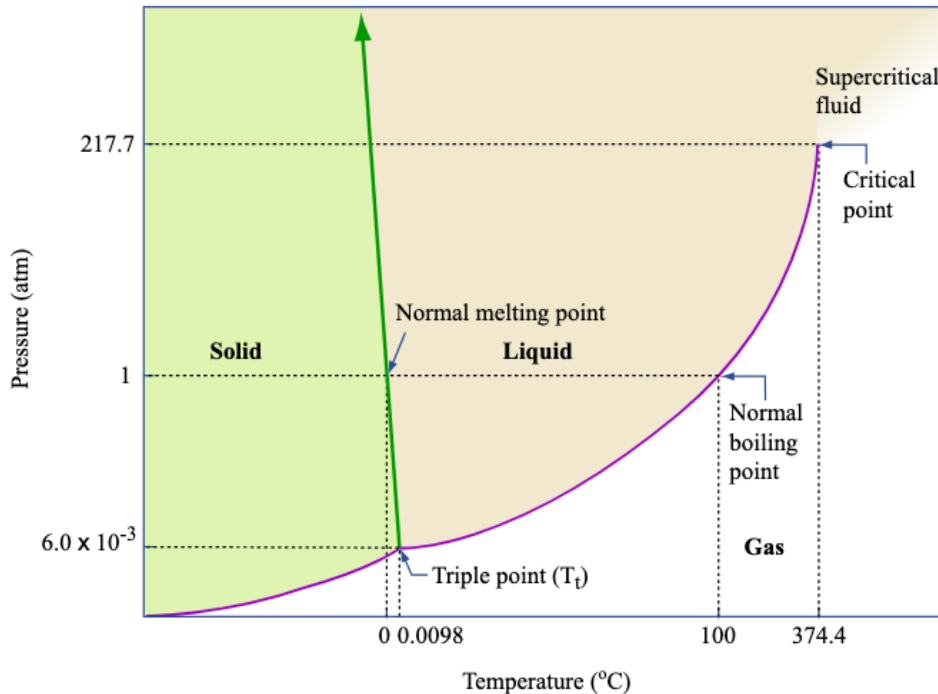


PAS A L'ECHELLE



Diagramme de phases de l'eau

Phase Diagram of Water PAS A L'ECHELLE



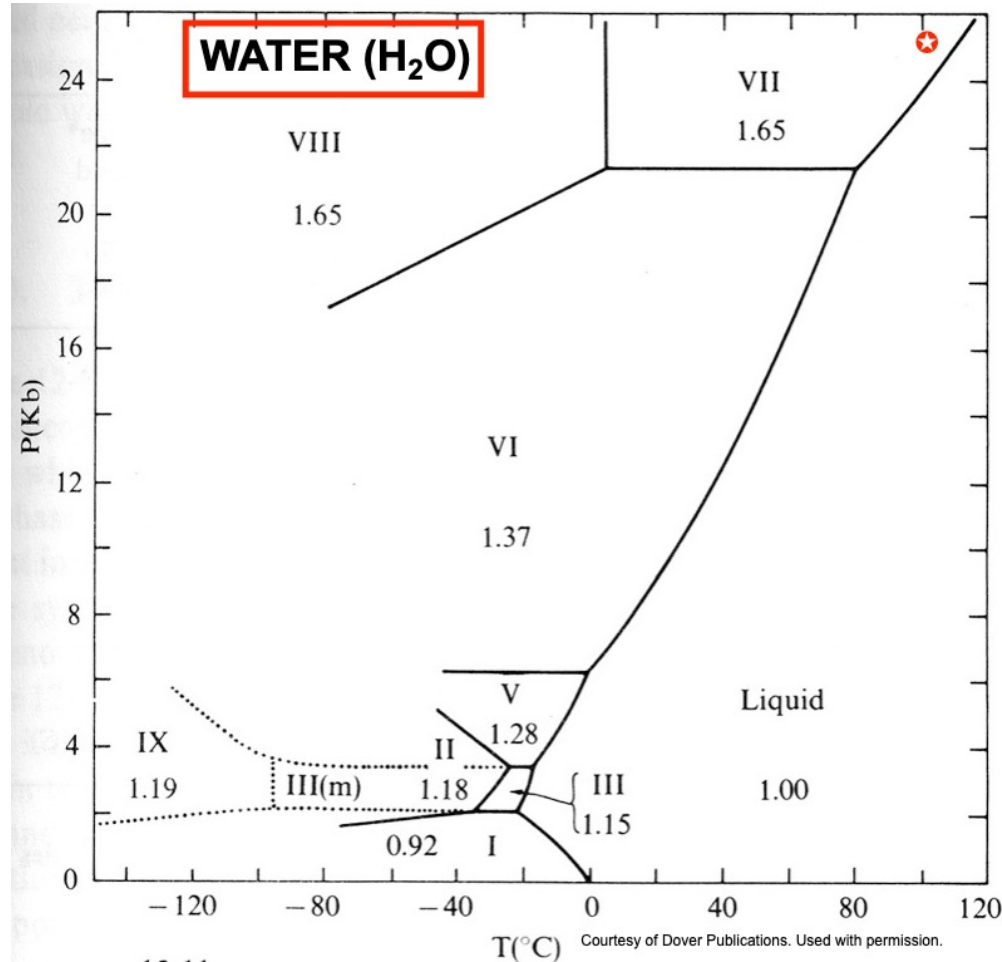
Conditions de pression et température dans lesquelles une phase est stable (ou métastable)

Les lignes entre les phases décrivent les situations d'équilibre entre les différentes phases (sublimation, fusion, évaporation)

On peut lire sur le graphe:

- La température normale (à 1 atm) d'ébullition de l'eau
- La température normale (à 1 atm) de fusion de la glace
- La position du point triple (équilibre entre les 3 phases)
- La position du point critique à partir duquel on ne peut plus distinguer les phases liquides et gazeuses

Diagramme de phases de l'eau à haute pression



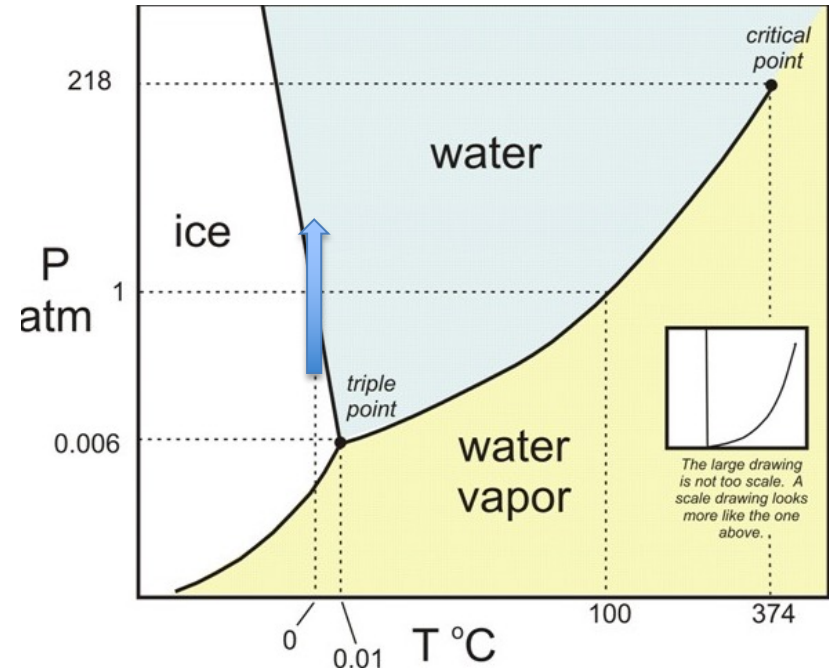
La densité de la glace VII est plus élevée que celle de l'eau liquide: les glaçons tomberaient au fond d'un verre.

Application : patinage



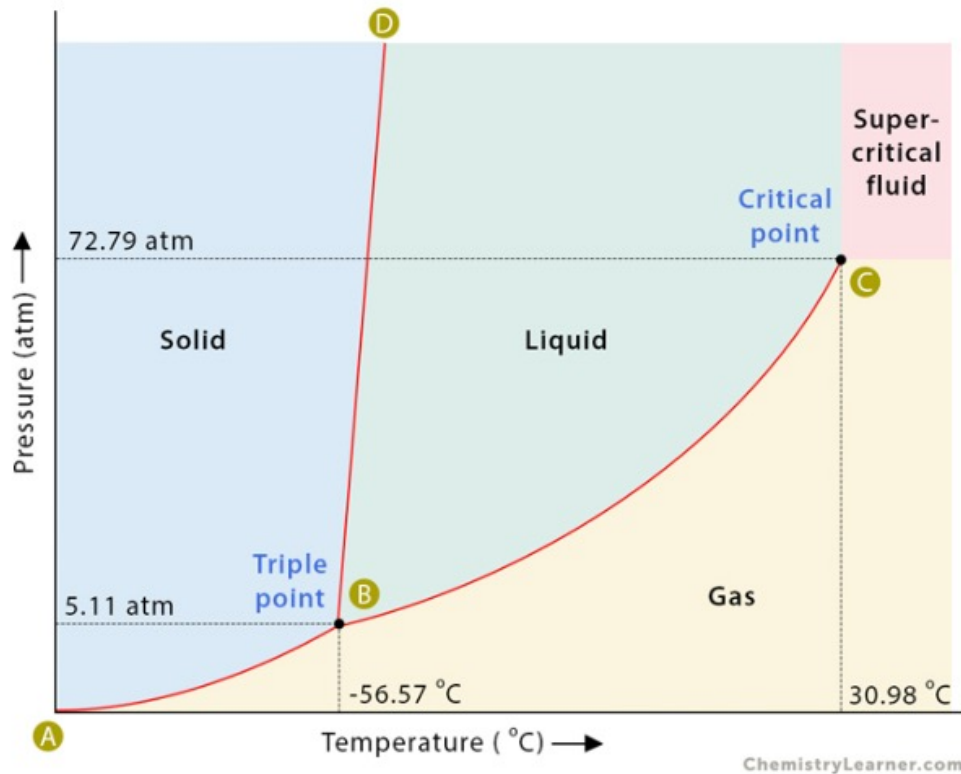
Il y a un film d'eau entre les patins et la glace

- Augmentation locale de la pression (exercée par le patineur): joue un rôle mais l'effet est faible, n'explique pas pourquoi on peut patiner à des températures de -20°C
- Augmentation locale de la température: frottement
- **Modèle récent: à la surface de la glace, les molécules d'eau sont moins bien organisées et constituent un film d'eau (liquide) natif (même en l'absence du patineur)**



IMPORTANT POUR COMPRENDRE DES PHENOMENES COMME L'ELECTRIFICATION DES NUAGES (LA Foudre) OU LE GEL *Sci.Am.* 2000, 50-53.

3.2 Diagramme de phases du CO₂



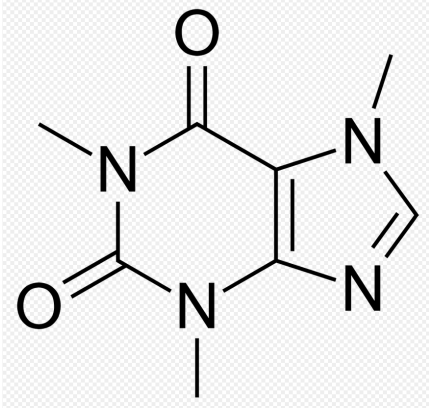
Forces de cohésion?
Forces de London

À 1 atm: pas de phase liquide stable

Le point triple est supérieur à 1 atm: pas de phase liquide, pas de point de fusion à 1 atm

CO₂ Phase Diagram

Application: Extraction de caféine avec du CO₂ supercritique



Cafféine:

au début on utilisait des solvants chlorés comme le (di)chlorométhane

CO₂ est un solvant apolaire qui dissout une molécule dont le dipôle est 3.6 D!!!!

- Les grains de café verts sont plongés dans du CO₂ supercritique (>31°C, 73 atm)
- (généralement 70-90°C pas d'élévation importante de température, il faut éviter la torréfaction)
- CO₂ pénètre dans les grains comme un gaz et dissout la caféine
- Caféine dissoute dans le CO₂ supercritique.
- Précipitation de la caféine (généralement dans un jet d'eau chaude) à et T pression réduite
- recyclage du CO₂

La teneur en caféine passe de 1-3% à 0.02 %