

# LES FORCES INTERMOLECULAIRES

## I) Rappel

### 1) *Electronégativité (EN)*

On appelle électronégativité d'un élément, la capacité d'un atome à attirer les électrons de valence. L'échelle d'électronégativité a été établie de manière arbitraire de 0 à 4 par Pauling. L'atome le plus électronégatif est le fluor avec la valeur de 4. Grâce à cette échelle, on peut prédire le type de liaison présent dans une molécule.



**covalente  
apolaire**

**covalente  
polaire**

**ionique**

### 2) *Liaison atomique non polarisée*

Lorsque deux atomes identiques sont liés par une liaison atomique, les électrons mis en commun sont au centre de la liaison. Cette liaison n'est pas polarisée :



La molécule **n'est pas polaire**.

### 3) *Liaison atomique polarisée*

Si les deux atomes ne sont pas identiques les électrons mis en commun sont attirés vers l'atome ayant la plus grande électro-négativité (EN). Ce type de liaison est dite polarisée.

Ayant accaparé en partie le doublet commun, l'atome le plus électronégatif aura une tendance négative (symbolisée  $\delta^-$ ) alors que l'atome le moins électronégatif présentera une tendance positive ( $\delta^+$ ).



Ici la molécule **est polaire**.

### 4) *Molécules polaires*

Lorsque le centre de gravité des **charges partielles** coïncide avec celui des atomes, la molécule est **apolaire**.

Quand le centre de gravité des **charges partielles** ne coïncide pas avec celui des atomes, la molécule est **polaire** avec un moment dipolaire  $\vec{\mu}$ . Ce type de molécule possède un **dipôle électrique**.

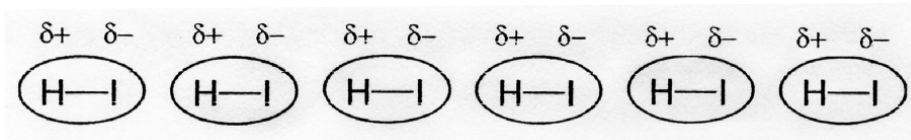
## II) Les forces de van der Waals

Les forces responsables de la cohésion des liquides et des solides sont des forces d'attraction intermoléculaires ces forces sont désignées sous le nom générique de forces de Van der Waals. Elles sont néanmoins de différentes natures et nous allons en distinguer plusieurs sortes.

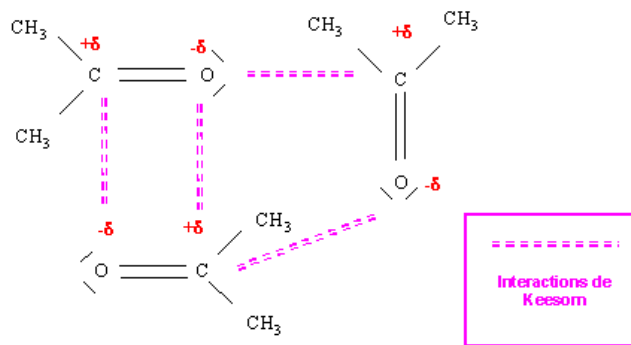
### 1 ) Interactions entre dipôles permanents - Forces de Keesom

On appelle liaison dipôle-dipôle l'attraction s'exerçant entre deux molécules polaires.

L'existence de charges positives et négatives localisées en certains points des molécules polaires crée une attraction électrostatique entre ces molécules : le pôle positif attire le pôle négatif de l'autre et vice versa.



Pour vaincre ces attractions intermoléculaires il faudra fournir une énergie supplémentaire et les corps de ce type auront des températures de changement d'état plus élevées pour des masses molaires du même ordre de grandeur. Par exemple, le butane ( $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ ) et l'acétone ( $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ ) ont des masses molaires identiques mais des points d'ébullitions et de fusion très différents.



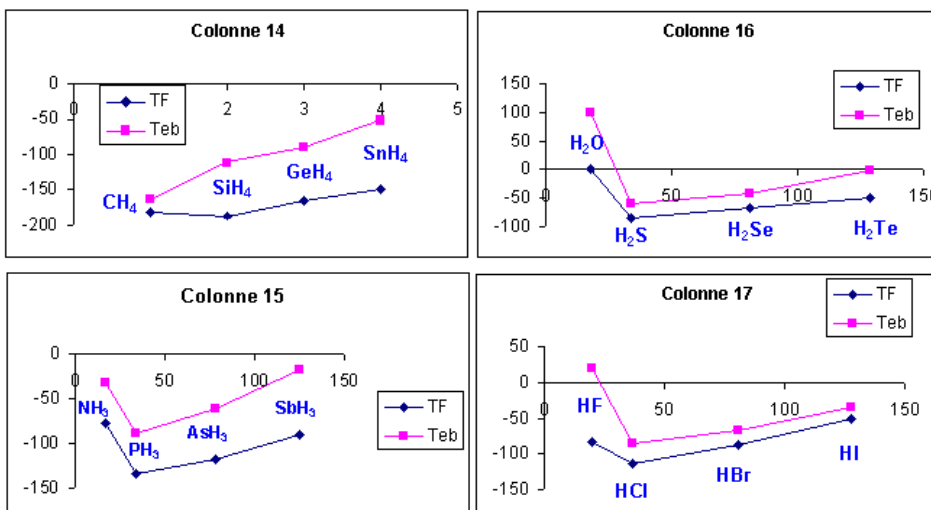
**Butane** : Tf = - 138 °c - Teb = - 0,5 °C

**Acétone** : Tf = - 95°c - Teb = + 56 °C

Un type particulier d'une grande importance tant pratique que théorique de cette forme d'interaction, a reçu le nom de liaison Hydrogène.

### Liaison Hydrogène Intermoléculaire :

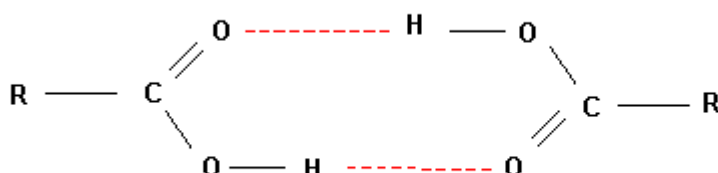
#### Représentations graphiques



Cette interaction de type Keesom se rencontre dans les molécules comportant des atomes d'hydrogène liés à des atomes très électronégatifs F, O et N essentiellement. Dans ce cas les interactions sont si fortes, que l'ordre de grandeur de l'énergie associée atteint de 10 à 30  $\text{KJmol}^{-1}$  ce qui les rapprochent des liaisons de covalence ( $100 \text{KJmol}^{-1}$ ) et justifie leur nom de liaison hydrogène. On peut alors parler de véritables associations intermoléculaires qui peuvent même subsister à l'état gazeux. L'existence de liaisons hydrogène va entraîner des modifications importantes des propriétés moléculaires. Un des aspects le plus spectaculaire étant la forte élévation des températures de changements d'états comme le montre les graphiques précédents.

Les représentations graphiques montrent que les composés  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{HF}$  présentent des températures de changement d'état anormalement élevées par rapport à leurs homologues de la même colonne de la classification périodique. Ainsi sans les fortes interactions de Keesom l'eau devrait être gazeuse à température ambiante ce qui n'aurait pas permis à la vie de se développer sur terre. Une autre implication importante des liaisons Hydrogène est qu'elles sont responsables de la structure tridimensionnelle en hélice des brins d'ADN.

Les liaisons Hydrogène sont présentes dans de nombreux composés comme les alcools, les aldéhydes, les acides carboxyliques, les amides etc. Dans ces deux derniers cas on obtient des dimères suffisamment stables pour subsister même à l'état gazeux.

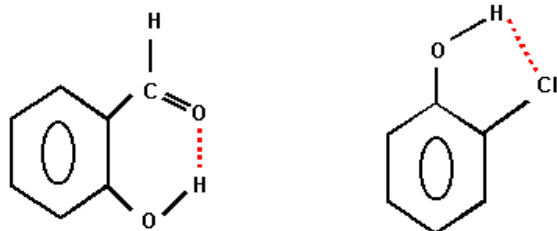


On représente généralement les liaisons Hydrogène par des traits pointillés.

### Exemple de dimère dans les acides carboxyliques

### Liaisons Hydrogènes Intramoléculaires

Un cas particulier important est la liaison Hydrogène intramoléculaire qui peut se produire si la géométrie moléculaire est favorable. La liaison Hydrogène se fait alors entre deux atomes appartenant à la même molécule. Cette liaison Hydrogène intramoléculaire modifie comme sa consœur intermoléculaire les propriétés physiques mais elle agit en sens inverse. Les molécules étant mieux individualisées les températures de fusion et d'ébullition seront anormalement abaissées.



**Exemples de Liaisons Hydrogène intramoléculaires :**  
Aldéhyde salicylique et orthochlorophénol

## 2) Interactions dipôle permanent - dipôle induit : Forces de Debye

Ces interactions se produisent entre des molécules possédant un moment dipolaire permanent et des molécules non polaires. Le champ électrique produit par le dipôle permanent déforme le nuage électronique de la molécule non polaire et provoque chez celle-ci l'apparition d'un dipôle induit. Toute molécule non polaire placée dans un champ électrique  $E$  se polarise avec l'apparition d'un moment dipolaire induit d'intensité  $\mu = \alpha E$ . Le facteur de proportionnalité  $\alpha$  est la polarisabilité de la molécule.

## 3) Interactions entre dipôles instantanés : Forces de dispersion de London

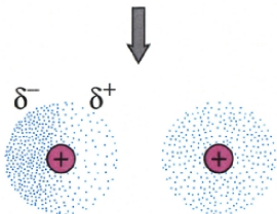
Le dihydrogène ou les gaz rares sont totalement apolaires et on arrive pourtant à les liquéfier ou les solidifier, il existe donc des interactions entre molécules (atomes pour les gaz rares) ne faisant apparemment pas intervenir de dipôles permanents comme les forces précédentes. Les interactions de ce type sont appelées forces de London.

Les électrons de l'enveloppe d'un atome sont en **mouvement permanent**. Ainsi, il peut arriver qu'une partie de cette enveloppe soit momentanément plus riche en électrons qu'une autre (cf. fig. ci-dessous). L'atome est alors **polarisé** et il se comporte comme un dipôle. C'est à cause du caractère aléatoire du mouvement électronique que ces barycentres ne sont pas confondus et il existe donc un dipôle instantané pour chaque molécule. Ce dipôle instantané va d'ailleurs en induire sur les molécules proches. Il existera donc des interactions électrostatiques instantanées qui vont donner une cohésion au liquide ou au solide. Ce type de force est d'ailleurs présent pour toutes les molécules et viendra toujours se superposer au deux précédents (Keesom et Debye).

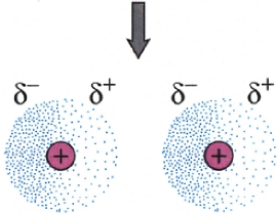
Plus le nombre d'électrons d'un atome est élevé, plus le déplacement des charges est important et plus les charges partielles  $\delta^-$  et  $\delta^+$  seront grandes. C'est pourquoi ces forces de van der Waals sont d'autant plus élevées que le nombre d'électrons est grand.



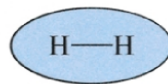
Atome A Atome B  
Pas de polarisation



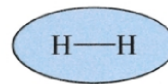
Atome A Atome B  
Le dipôle instantané sur l'atome A induit un dipôle sur l'atome B



Atome A Atome B

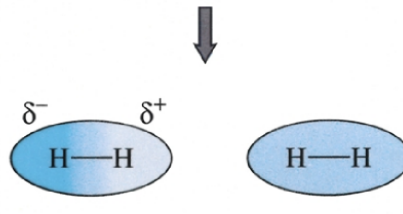


Molécule A

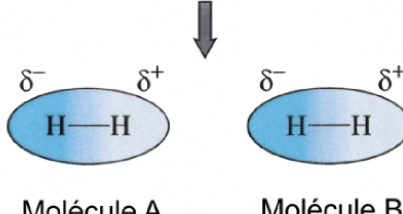


Molécule B

Pas de polarisation



Molécule A Molécule B  
Le dipôle instantané sur la molécule A induit un dipôle sur la molécule B



Molécule A

Molécule B

Les déplacements de charges rencontrés pour les atomes existent aussi pour les molécules. Ainsi l'on peut voir des forces de van der Waals dans les molécules apolaires.

### Conclusion :

Nous avons ici fait un survol rapide des interactions existant entre molécules. Ces interactions permettent d'expliquer un grand nombre de faits chimiques tels que la solvation des ions, la formation de complexes aqueux, la modification de certaines propriétés chimiques (constantes d'acidité etc.), la stabilité de certains composés et bien d'autres encore...