

Liaisons faibles

Manon LECONTE et Joachim GALIANA - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 22 juin 2020

Mots-clés : liaisons faibles, interactions de van der Waals, potentiel de Lennard-Jones, rayon de van der Waals, liaisons hydrogène.

Niveau : L1

Pré-requis :

- Moment dipolaire et polarisabilité [L1]
- Electronégativités [L1]
- Potentiel électrostatique [L1]
- Energie potentielle, attraction, répulsion, position d'équilibre [L1]
- Etats de la matière [L1]
- Liaisons fortes (liaison covalente, interaction électrostatique) [L1]

Bibliographie :

- Définitions IUPAC des interactions de van der Waals (*van der Waals forces*), liaison hydrogène (*hydrogen bond*) [Niveau : ★]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, chap. 6 [Niveau : ★★]
- Burrows, *Chimie*³ [Niveau : ★★]
- Atkins, *Physical chemistry*, chap. 18 [Niveau : ★★★]
- Bonardet, *L'indispensable en état solide* [Niveau : ★]

Plan proposé

I - Interactions de van der Waals	1
A/ Interactions entre dipôles	2
B/ Interactions totales	5
II - Liaison hydrogène	7

Introduction pédagogique

La leçon est placée au niveau L1, dans une séquence sur la structure et la cohésion de la matière. On se focalisera sur les interactions de van der Waals et les liaisons hydrogène.

Il est fondamental d'aborder ce chapitre au début du cursus des étudiants car les interactions faibles pourront intervenir dans un grand nombre de situations qu'ils étudieront par la suite. Les concepts abordés, bien que pouvant avoir une origine physique compliquée, sont présentés avec les outils simples de L1. On fait le choix de développer chaque interaction de van der Waals pour faire le lien entre elles et des situations de la vie quotidienne ou de la chimie.

Difficultés :

- Les développements mathématiques de la leçon sont compliqués à suivre entièrement, mais les raisonnements et les origines de chaque terme peuvent être facilement expliqués à des élèves d'un niveau suffisant en physique ;
- Comprendre la notion de dipôle instantané qui repose sur une vision quantique de l'atome.

Exemple de TD : expliquer les différences de température ou de solubilité de différents composés.

Introduction

Au sein des phases condensées, les molécules sont reliées entre elles par diverses interactions. Les interactions les plus rencontrées sont les **interactions faibles**, en particulier celles de van der Waals.

Définition – Liaisons faibles : interactions de faible énergie (1 à 50 kJ/mol) qui s'exercent à courte distance entre atomes ou molécules qui n'impliquent pas d'échange d'électrons.

Ce sont ces liaisons faibles qui sont rompues au passage de solide à liquide, puis de liquide à gaz, dans lequel il n'y en a plus aucune.

Objectifs – Définir les interactions de van der Waals et la liaison hydrogène. Connaître les ordres de grandeurs associés à chacune de ces interactions.

I - Interactions de van der Waals

Source – Atkins, chap. 18.

Définition – Interactions de van der Waals : interactions attractives entre entités moléculaires (ou entre groupes au sein d'une même entité moléculaire) autres que celles dues à la formation d'une liaison ou de l'interaction électrostatique entre espèces ioniques.

Une interaction de van der Waals évolue en $\frac{1}{r^6}$ où r est la distance entre les molécules.

Histoire – Van der Waals est un physicien reconnu pour ses travaux en thermodynamique ayant mené à l'équation d'état pour les gaz qui porte son nom. Les interactions de van der Waals portent également son nom puisque c'est le premier à les avoir intégrées dans les équations d'états pour les gaz. Il a reçu le prix Nobel de physique en 1910 pour ses travaux en thermodynamique.

A/ Interactions entre dipôles

1) Interaction dipôle - dipôle

À l'aide de l'interaction coulombienne, on peut écrire que l'énergie potentielle d'interaction entre deux dipôles ponctuels séparés d'une distance r est :

$$V = \frac{\mu_1 \mu_2 f(\theta)}{4\pi\epsilon_0 r^3}, \text{ où } f(\theta) = 1 - 3\cos^2 \theta. \quad (1)$$

Remarque – Cette expression s'obtient étape par étape (détaillé dans le ATKINS, p.629) avec des élèves :

1. écrire l'énergie potentielle d'interaction entre une charge ponctuelle et un dipôle ponctuel séparés d'une distance r et alignés sur l'horizontale ;
2. écrire l'énergie potentielle d'interaction entre deux dipôles ponctuels séparés d'une distance r , alignés sur l'horizontale ;
3. introduire la dépendance en θ menant à l'équation (1).

La dénomination « dipôle ponctuel » renvoie au fait que la taille du dipôle l est faible devant la distance de laquelle on l'observe, r , tel que $r \gg l$.

Moyennée sur le nombre de molécules, d'orientations inconnues, la valeur de cette énergie potentielle d'interaction devrait être nulle (si les molécules considérées étaient totalement libres dans leur rotation). Or ce n'est pas le cas, puisque physiquement leur rotation est limitée par l'orientation des autres molécules.

Il persiste alors une énergie d'interaction moyenne non nulle qui s'écrit, pour deux molécules en rotation séparées d'une distance r :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 k_B T}. \quad (2)$$

Cette énergie d'interaction est appelée **interaction de Keesom** et est la première interaction de van der Waals. Elle provient donc de l'**interaction moyenne entre deux dipôles permanents**.

Remarque – La différence entre les équations 1 et 2 tient dans le fait que la première ait été moyennée. Cette moyenne appelle à faire apparaître un facteur de

probabilité pour les orientations possibles, facteur faisant intervenir une distribution de Boltzmann en $e^{-\frac{V}{k_B T}}$ qui, une fois l'hypothèse faite que l'interaction est faible devant l'agitation thermique, est développée pour mener à une factorisation du terme en $\frac{1}{r^3}$, ce qui explique le résultat en $\frac{1}{r^6}$.

L'important est ici de noter que l'interaction est **attractive** (signe moins) et bien en $\frac{1}{r^6}$. De plus, la dépendance en la température satisfait l'idée que, à température élevée, l'agitation thermique compense de plus en plus l'orientation mutuelle des molécules en rotation.

Ordres de grandeur – Pour deux dipôles ($\mu = 1$ D - ordre de grandeur pour HCl) séparés de 0,3 nm, à 25 °C, on trouve une énergie d'interaction de -0,2 kJ/mol, ce qui est très petit devant $\frac{3}{2}RT = 3,7$ kJ/mol.

Il s'agit de la seule interaction de van der Waals dépendante de la température. Elle permet d'expliquer la différence de températures d'ébullition entre le butane ($T_{eb} = -95$ °C) et l'acétone ($T_{eb} = 56$ °C) par exemple. En effet, le butane est apolaire donc l'énergie associée à l'interaction de Keesom est très faible. Sa température d'ébullition est donc inférieure à celle de l'acétone, une molécule polaire.

2) Interaction dipôle - dipôle induit

Une molécule possédant un moment dipolaire μ_1 peut en effet induire un moment dipolaire μ'_2 dans une molécule polarisable proche.

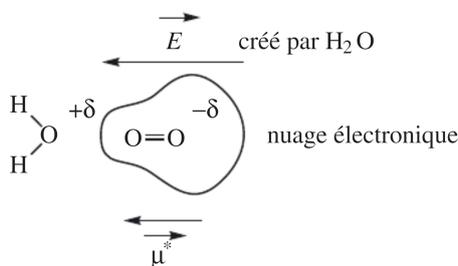


Figure 1 – Induction d'un moment dipolaire sur une molécule de dioxygène par une molécule d'eau (**Source** : Fosset (p. 370)).

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{\mu_1^2 \alpha'_2}{4\pi\epsilon_0}. \quad (3)$$

On reconnaît ici α'_2 qui correspond au volume de polarisabilité de l'espèce polarisable 2. On note que cette interaction, toujours attractive et dite **interaction de Debye**, est une interaction de van der Waals par sa dépendance en $\frac{1}{r^6}$ et son caractère attractif.

Remarque – L'origine de la dépendance en $\frac{1}{r^6}$ diffère de celle qui concerne l'interaction de Keesom. En effet on observe d'abord une dépendance en $\frac{1}{r^3}$ provenant du champ électrique induit par le dipôle permanent puis le second terme en $\frac{1}{r^3}$ de l'interaction entre deux dipôles que nous avons développée avec l'équation (1).

Synoptic table 18.1* Dipole moments (μ) and polarizability volumes (α')

	μ/D	$\alpha'/(10^{-30} \text{ m}^3)$
CCl_4	0	10.5
H_2	0	0.819
H_2O	1.85	1.48
HCl	1.08	2.63
HI	0.42	5.45

* More values are given in the Data section.

Figure 2 – Table de moments dipolaires et de volumes de polarisabilité pour différentes molécules (Source : Atkins (p. 621)).

Ordres de grandeur – Pour un dipôle permanent comme HCl ($\mu = 1 \text{ D}$) et une molécule polarisable comme le benzène ($\alpha' = 10^{-30} \text{ m}^3$), on trouve une énergie moyenne d'interaction de $-0,8 \text{ kJ/mol}$ pour une séparation de $0,3 \text{ nm}$.

L'interaction de Debye permet notamment d'expliquer la relative solubilité de gaz apolaires dans l'eau : $s(\text{O}_2) = 4,89 \text{ mL}/100 \text{ g}$ d'eau, $s\text{N}_2 = 2,3 \text{ mL}/100 \text{ g}$ d'eau à 0°C .

Cependant, ces deux interactions n'expliquent pas pourquoi des molécules apolaires s'attirent même en l'absence de moment dipolaire permanent. Par exemple, le benzène existe à l'état liquide à température ambiante ou encore on peut condenser du dihydrogène ou de l'argon à basse température.

3) Interaction dipôle induit - dipôle induit

L'interaction étudiée ici trouve son origine dans des fluctuations dues aux mouvements des électrons qui impliquent un **moment dipolaire instantané** μ_1^* à l'une des molécules (pas forcément apolaires) considérées. Ce moment va à son tour générer un champ électrique qui polarise la seconde molécule considérée et y induit un autre moment dipolaire instantané μ_2^* . Les changements de l'une des molécules sont suivis par la seconde, elles sont en interaction et leurs directions sont corrélées, ce qui amène à une énergie potentielle d'interaction moyenne non nulle : c'est l'**interaction de dispersion** ou **interaction de London**.

Une approximation raisonnable de l'énergie potentielle associée à cette interaction est :

$$\langle V \rangle = -\frac{C}{r^6}, \text{ où } C = \frac{3}{2} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (4)$$

où l'on reconnaît les volumes de polarisabilité α'_i des molécules considérées ainsi que leurs énergies d'ionisation I_i , où i vaut 1 ou 2.

Ordres de grandeur – Pour le méthane CH_4 , avec $\alpha' = 2,6 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ et $I \simeq 700 \text{ kJ/mol}$, on trouve une énergie d'interaction de -2 KJ/mol pour des molécules séparées de $0,3 \text{ nm}$.

L'interaction de London permet d'expliquer la cohésion de la matière.

Exemple – Dans la colonne des halogènes, on a, à 298 K, $\text{Cl}_2(\text{g})$, $\text{Br}_2(\text{l})$ et $\text{I}_2(\text{s})$.

L'énergie associée à l'interaction de London est proportionnelle à $-\frac{\alpha^2}{r^6}$. Comme la polarisabilité augmente du chlore vers l'iode, cette énergie augmente également en valeur absolue, ce qui fait que la température de fusion du diiode est bien supérieure à celle du dibrome, encore supérieure à celle du dichlore.

L'interaction de London, valable pour toutes les molécules, quelles que soient leurs polarités, est souvent **prédominante** sur les deux autres interactions étudiées ici.

B/ Interactions totales

1) Interaction attractive totale

Ainsi, pour des molécules non-capables de liaisons hydrogènes (voir ci-après) et en phase fluide (liquide ou gaz), l'attraction totale est la somme des trois interactions de van der Waals précédentes et donc de la forme :

$$V = -\frac{C_6}{r^6}, \text{ où } C_6 \text{ dépend de la nature des molécules en jeu.} \quad (5)$$

Atomes ou molécules	E_K ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	E_D ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	E_L ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	E_{VW} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
Ar	0	0	8,50	8,50
Cl_2	0	0	30,80	30,80
CO	0,005	0,01	8,70	8,71
HCl	3,30	1,00	16,80	21,10
H_2O	36,32	1,92	9,00	47,24

Figure 3 – Comparaison des énergies des interactions de Keesom, Debye et London pour différentes molécules (**Source** : Bonardet).

L'interaction de van der Waals est *toujours* attractive. De plus, pour des molécules apolaires, elle se résume à l'interaction de London. En revanche, pour l'eau, l'interaction de Keesom est majoritaire car il s'agit d'une molécule polaire.

Nous n'avons ici considéré que les interactions attractives, mais les molécules ne peuvent pas s'attirer infiniment : il y a une répulsion électrostatique des noyaux, indirectement principe de Pauli.

2) Interaction répulsive et position d'équilibre

Il ne pourrait y avoir de liaisons de van der Waals s'il n'y avait que des termes d'attraction : les molécules fusionneraient sinon. Lorsque les molécules commencent à être suffisamment proche, des interactions répulsives à courte distance l'emportent sur les interactions attractives à plus longue distance. Pour décrire ce comportement, on peut utiliser le potentiel de Mie :

$$V = \frac{C_n}{r^n} - \frac{C_m}{r^m}, \quad (6)$$

dont un cas particulier est le potentiel de Lennard-Jones :

$$V = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right]. \quad (7)$$

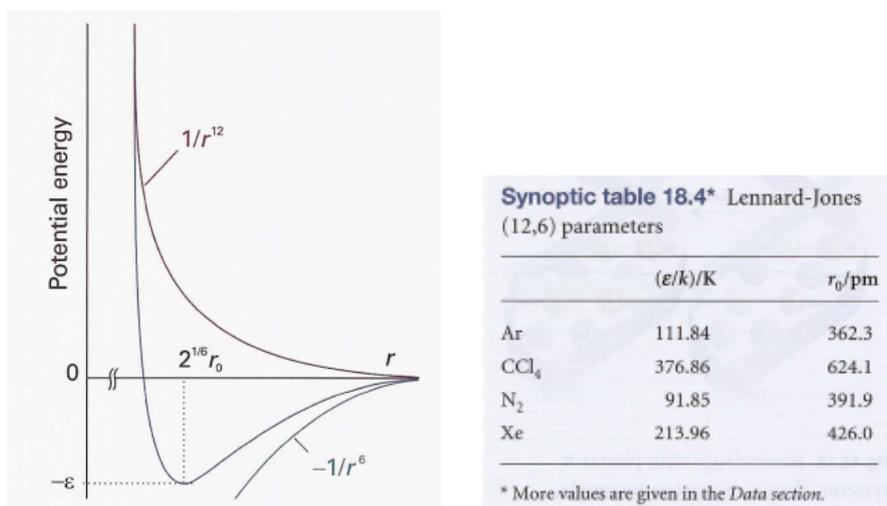


Figure 4 – Potentiel de Lennard-Jones ; quelques paramètres associés (Source : Atkins (p. 637)).

| **Source** – *Chimie*³ (p. 115).

Le minimum de cette courbe d'énergie potentielle définit une distance d'équilibre entre deux molécules en interaction. Cette distance est égale à la somme des **rayons de van der Waals** des deux molécules. Le rayon de van der Waals permet de définir le **rayon atomique des gaz rares**, puisqu'ils ne possèdent pas de rayon covalent. On notera que pour tous les autres éléments, le rayon de van der Waals est bien supérieur au rayon atomique.

3) Limites de ces expressions (HP)

Il est tout de même important de garder à l'esprit les limitations et possibles invalidités de cette expression :

- **Autres multipôle** l'expression se dérive en ne tenant compte que des interactions entre dipôles (interaction sur la plus longue distance). Un développement complet prendrait en compte les quadripôles et multipôles d'ordre supérieur.
- **Rotation libre des molécules** les molécules sont considérées comme quasiment libres dans leur rotation, ce qui n'est pas le cas en phase solide où l'on retrouve une dépendance en $\frac{1}{r^3}$ du fait de la non-application de la statistique de Boltzmann.
- **Interaction entre plus de deux molécules** l'expression ne concerne qu'un cas simplifié qui concerne l'approche de deux molécules. Un modèle permet cependant de l'étendre à trois molécules, avec la méthode de Axilrod-Teller (*cf.* Atkins p.636). Cette interaction, ajoutant un terme en $\frac{1}{r^3}$ qui peut être attractif ou répulsif, est de l'ordre de 10% dans l'argon liquide.

II - Liaison hydrogène

| Source – *Chimie*³ (p. 1147)

Définition – Liaison hydrogène : interaction entre un atome électronégatif possédant un doublet non liant (groupe **A** **accepteur de liaison H**) et un hydrogène lié à un second atome électronégatif (groupe **D-H** **donneur de liaison H**). Ces atomes électronégatifs sont essentiellement l'oxygène, l'azote ou le fluor. Cependant, si A est anionique, ce peut être un atome autre que O, N ou F (par exemple Cl^-).

Les liaisons hydrogène peuvent être intra- ou intermoléculaires. L'ordre de grandeur énergétique des liaisons hydrogène est entre 10 et 40 kJ/mol.

Usuellement, la distance D–H est plus courte que la liaison A...H, car la liaison hydrogène est moins énergétique qu'une liaison covalente (mais ce n'est pas le cas si on considère des fluorures). La liaison hydrogène est **directive** : l'angle $\widehat{\text{AHD}}$ est voisin de 180° .

Les liaisons hydrogène expliquent l'évolution des températures d'ébullition ou de fusion de composés hydrogénés au sein d'une colonne (figure 5). Elles expliquent également pourquoi la glace est moins dense que l'eau liquide (*cf.* Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI* (p. 372)).

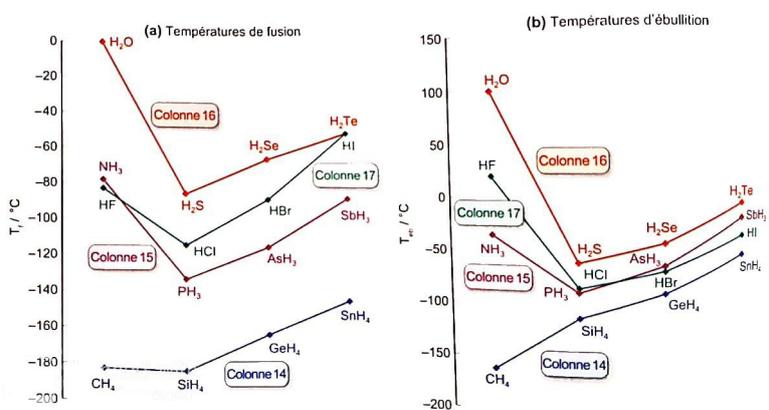


Figure 5 – Evolution des températures de fusion et d'ébullition de composés au sein d'une même colonne (**Source** : *Chimie*³ (p. 1148)).

En outre, les liaisons hydrogène permettent de stabiliser des molécules. Par exemple, une molécule acceptrice de liaisons H sera plus facilement solvatée dans un solvant protique, donneur de liaisons H.

Enfin, les liaisons hydrogène ont une importance particulière dans le vivant car elles sont responsables du lien entre les deux brins de l'ADN ou de la structure secondaire des protéines.

Conclusion

Les interactions faibles vues dans ce cours (van der Waals et hydrogène) sont toujours attractives et leur prépondérance dépend des molécules étudiées. De manière générale, l'interaction de London est prépondérante sur les autres et explique le mieux d'observations sur les propriétés physico-chimiques des espèces chimiques (en particulier apolaires).

Interaction	Energie [kJ/mol]
Interactions de van der Waals	London 10-30
	Keesom 0 pour les molécules apolaires, jusqu'à 30 pour les molécules polaires
	Debye < 2
Liaison H	10-40

Tableau 1 – Energies des différentes liaisons faibles.

Par comparaison, l'énergie associée à l'agitation thermique à 25 ° C vaut 2,5 kJ/mol et celle des liaisons covalentes plusieurs centaines de kJ/mol.