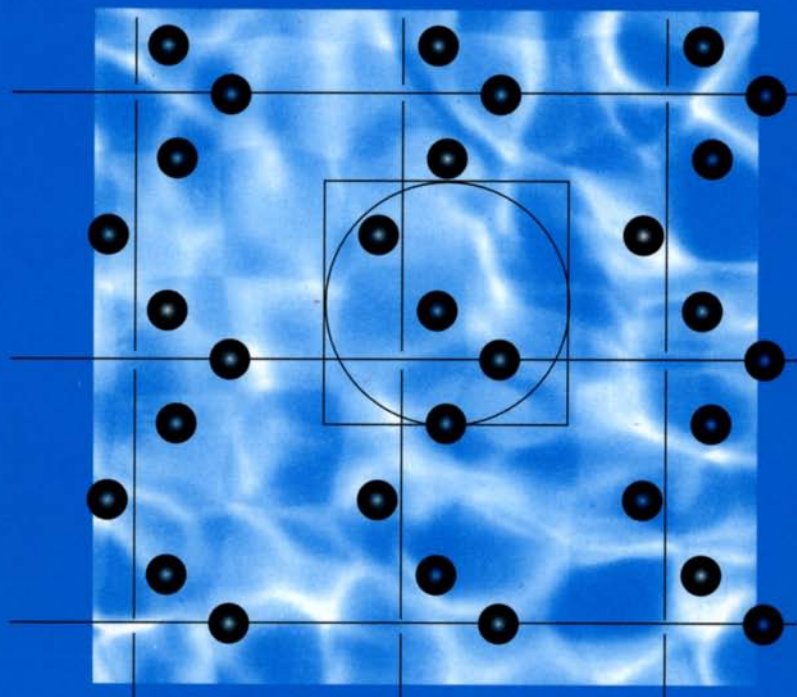


Alain Gerschel

Liaisons intermoléculaires

*Les forces en jeu
dans la matière condensée*



S A V O I R S A C T U E L S

InterÉditions / CNRS Éditions

Extrait de la publication

Liaisons intermoléculaires

Alain Gerschel
CNRS
Université Paris-Sud, Orsay

Liaisons intermoléculaires

*Les forces en jeu
dans la matière condensée*

S A V O I R S A C T U E L S

InterÉditions / CNRS Éditions

L'illustration de couverture représente des molécules
d'un milieu fluide au cours d'une simulation sur ordinateur.

© 1995, **InterEditions**, 7, rue de l'Estrapade, 75005 Paris
et
CNRS Editions, 20/22, rue Saint-Amand, 75015 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays.

Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle).

Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. (1) 43.26.95.35.

ISBN 2 7296 0374 3
ISBN 2 271 05251 3

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Avant-propos | IX |
| 1. Liaisons physiques. Etats denses de la matière | 1 |
| 1.1. Liaisons physiques | 1 |
| 1.2. Atomes ou molécules | 2 |
| 1.3. Solides ou liquides | 2 |
| 1.4. Forces ou potentiels | 5 |
| 1.5. Forces répulsives | 6 |
| 1.6. Forces coulombiennes | 7 |
| 1.6.1. Forces entre ions | 7 |
| 1.6.2. Forces entre ions et dipôles fixes | 7 |
| 1.6.3. Forces entre ions et dipôles mobiles | 8 |
| 1.7. Forces dipolaires | 8 |
| 1.8. Forces de polarisation | 9 |
| 1.9. Forces de dispersion | 10 |
| 1.10. Forces d'association | 11 |
| 1.11. Forces de transfert de charge | 12 |
| 1.12. Forces de liaison métallique | 13 |
| 1.13. Caractéristiques comparées | 13 |
| 1.14. Bibliographie | 17 |
| 2. Forces de répulsion. Structures compactes. Mésophases et phases hétérogènes | 18 |
| 2.1. Origine | 18 |
| 2.2. Rayons caractéristiques des atomes et des molécules | 21 |
| 2.3. Rayons caractéristiques des ions | 23 |
| 2.4. Structures d'empilement compact | 26 |

| | |
|--|------------|
| 2.4.1. Energie de réseau | 30 |
| 2.4.2. Vibrations thermiques | 32 |
| 2.4.3. Chaleur spécifique | 34 |
| 2.5. Ordre orientationnel : cristaux liquides et cristaux plastiques | 36 |
| 2.5.1. Cristaux liquides | 36 |
| 2.5.2. Cristaux plastiques | 43 |
| 2.6. Ordre orientationnel : micelles, membranes, vésicules | 46 |
| 2.6.1. Etat colloïdal | 46 |
| 2.6.2. Molécules amphiphiles | 49 |
| 2.6.3. Micelles | 49 |
| 2.6.4. Membranes, vésicules | 54 |
| 2.7. Bibliographie | 63 |
| 3. Forces coulombiennes. Solvatation ionique | 64 |
| 3.1. Expressions des interactions | 64 |
| 3.1.1. Interactions entre ions | 64 |
| 3.1.2. Interactions entre ions et dipôles fixes | 69 |
| 3.1.3. Interactions entre ions et dipôles mobiles | 73 |
| 3.2. Influence de la permittivité relative | 75 |
| 3.3. Solvatation ionique | 80 |
| 3.3.1. Solutions d'électrolytes. Stabilité | 81 |
| 3.3.2. Structures de solvatation | 87 |
| 3.3.3. Temps de résidence | 93 |
| 3.3.4. Dynamique de solvatation | 97 |
| 3.4. Bibliographie | 100 |
| 4. Polarisation et interactions entre moments moléculaires | 102 |
| 4.1. Effets d'induction dans un milieu. Polarisabilités | 103 |
| 4.1.1. Modèle simplifié de champ local | 104 |
| 4.1.2. Polarisabilité électronique | 107 |
| 4.1.3. Polarisabilités d'oscillation | 109 |
| 4.1.4. Polarisabilité d'orientation | 111 |
| 4.1.5. Energie d'induction | 112 |
| 4.2. Interactions entre moments moléculaires | 114 |
| 4.2.1. Interactions entre multipôles fixes | 115 |
| 4.2.2. Interactions entre multipôles en rotation | 117 |

| | |
|--|------------|
| 4.3. Couplage entre le champ électromagnétique et les milieux polaires | 119 |
| 4.4. Bibliographie | 124 |
| 5. Forces de dispersion. Liquides moléculaires | 126 |
| 5.1. Origine et expression de l'énergie de dispersion | 127 |
| 5.2. Equation d'état des liquides moléculaires | 132 |
| 5.2.1. Relation du viriel | 132 |
| 5.2.2. Théories de perturbations | 135 |
| 5.3. Déterminations expérimentales de la distribution de paires | 138 |
| 5.4. Fonctions statistiques dépendant du temps | 142 |
| 5.4.1. Autour de l'équilibre | 143 |
| 5.4.2. Fonctions et coefficients usuels | 146 |
| 5.4.3. Fonctions mémoires | 149 |
| 5.5. Bibliographie | 152 |
| Annexe | 153 |
| 6. Modélisation par simulation numérique des états condensés | 159 |
| 6.1. Principes de méthodes de simulation numérique | 159 |
| 6.1.1. Cadre | 161 |
| 6.1.2. Propriétés calculées | 165 |
| 6.1.3. Utilité | 167 |
| 6.2. Mise en œuvre d'une simulation par dynamique moléculaire | 169 |
| 6.2.1. Equations du mouvement | 169 |
| 6.2.2. Conditions aux limites | 171 |
| 6.2.3. Algorithmes | 175 |
| 6.2.4. Méthode des contraintes | 177 |
| 6.2.5. Simplifications et vérifications | 179 |
| 6.3. Mise en œuvre d'une simulation de type Monte Carlo | 181 |
| 6.4. Champs de forces | 185 |
| 6.4.1. Trois surprises | 185 |
| 6.4.2. Systèmes monoatomiques | 186 |
| 6.4.3. Molécules polyatomiques | 188 |
| 6.4.4. Protéines | 194 |
| 6.4.5. L'eau | 195 |
| 6.4.6. Fluides ioniques | 199 |
| 6.4.7. Récapitulation | 202 |
| 6.5. Bibliographie | 206 |

| | |
|---|------------|
| 7. Liaisons dans l'eau. Fluctuations. Hydratation | 207 |
| 7.1. Formation des liaisons | 208 |
| 7.2. Caractéristiques communes | 209 |
| 7.3. Liaisons dans les glaces | 214 |
| 7.4. L'eau en surfusion | 220 |
| 7.5. Structures dans l'eau liquide | 224 |
| 7.6. Fluctuations des liaisons, mobilité moléculaire dans l'eau liquide | 230 |
| 7.7. Vérifications et implications du modèle de gel | 235 |
| 7.8. Hydratation | 240 |
| 7.8.1. Hydratation ionique | 243 |
| 7.8.2. Hydratation hydrophobe | 251 |
| 7.8.3. L'interaction hydrophobe | 256 |
| 7.8.4. L'interaction hydrophile | 260 |
| 7.8.5. Aspect actif de l'hydratation | 262 |
| 7.9. Bibliographie | 264 |
| Crédits des illustrations | 266 |
| Index | 269 |

Avant-propos

Cet ouvrage aborde les propriétés des milieux solides et liquides par l'étude des forces maintenant les molécules en contact. La proximité d'un grand nombre de molécules dans les structures compactes (une centaine environ dans les trois premières couches de molécules entourant une molécule centrale) confère à ces liaisons un caractère plurimoléculaire qui les différencie des liaisons chimiques, peu affectées par leur environnement. Le nombre et la proximité des partenaires sont ainsi des facteurs importants de la cohésion dans les états solide et liquide. La mobilité moléculaire s'ajoute à ces deux facteurs pour conférer leur fluidité aux milieux liquides.

L'étude de chaque grande catégorie de force comprend ici une démarche en trois temps. On considère d'abord la nature de la force : son origine, son intensité, sa portée et sa directionnalité. Puis on la caractérise par une expression théorique lorsque c'est possible, ou par une somme pondérée d'expressions si l'interaction est trop complexe (un exemple type en est la liaison hydrogène). Enfin, on montre comment cette force s'exprime dans la structure et la dynamique des milieux condensés en choisissant des exemples de systèmes où son rôle est accentué.

Cette approche qui conjugue l'expérience et la théorie se trouve actuellement appliquée de manière systématique dans une nouvelle méthode scientifique, la modélisation par simulation sur ordinateur. Cette méthode, exposée au chapitre 6, apporte à notre compréhension de la matière un outil d'analyse et de reconstruction entièrement fondé sur la mise en action des forces intermoléculaires.

Le dernier chapitre traite des liaisons dans l'eau, constituant un réseau connectif étendu à tout le milieu, à la fois très mobile et très ordonné. Les propriétés courantes de l'eau sont déterminées par ce réseau de liaisons au point que l'eau liquide peut être décrite comme une assemblée de liaisons en incessantes ruptures et reconstitutions. Il en résulte plusieurs conséquences pour les processus chimiques et biologiques se déroulant dans l'eau, souvent d'une grande complexité : les effets hydrophobes et hydrophiles, par exemple, mettent en jeu un grand nombre de liaisons et se propagent jusqu'à plusieurs dizaines de diamètres moléculaires dans le milieu. Plus fascinant que tout autre liquide connu, l'eau joue aussi un rôle actif dans les propriétés fonctionnelles des biofluides en influant sur la structure et la dynamique des biomolécules dissoutes et sur les signaux électromagnétiques qu'elles captent et qu'elles émettent.

Dans son ensemble, cet ouvrage apporte une méthode de compréhension des propriétés des solides et liquides basée sur les caractères spécifiques des liaisons intermoléculaires. Tout détail du potentiel intermoléculaire s'exprime à la fois dans la structure et dans la dynamique du milieu, et inversement toute particularité observée dans un milieu dense correspond à une caractéristique spécifique du potentiel. Les exemples limités présentés ici illustrent cette réciprocité fondamentale entre les propriétés de la matière et les forces en jeu entre ses molécules.

Liaisons physiques. Etats denses de la matière

1.1. LIAISONS PHYSIQUES

Les *liaisons physiques* résultent de forces *intermoléculaires* s'exerçant entre atomes ou molécules distincts, en contraste avec les liaisons *chimiques* qui mettent en jeu les forces *intramoléculaires*. En comparaison avec le changement complet des orbitales électroniques intervenant dans les liaisons chimiques, les distributions électroniques sont peu perturbées dans les liaisons physiques. Par exemple les forces de dispersion, liaisons physiques présentes dans toutes les interactions intermoléculaires, correspondent à une simple mise en phase des orbitales électroniques voisines.

L'*intensité* et la *directivité* des liaisons physiques sont en général bien moindres que celles des liaisons covalentes mais leur portée s'étend jusqu'à de grandes distances d'interaction, pouvant recouvrir tout le milieu. Cela leur permet de s'exercer dans des structures très variées à l'intérieur des phases condensées : c'est le cas par exemple pour les forces dipolaires et ioniques d'origine coulombienne.

Les liaisons physiques ont un double rôle organisateur dans la matière condensée : organisation *spatiale* des structures géométriques et organisation *temporelle* des structures dynamiques. L'origine, l'intensité et la portée des forces s'expriment dans les états solide et liquide de la matière, où la proximité des atomes en interaction les maintient en permanence dans le champ de forces de leurs voisins. Les cinq premiers chapitres décrivent ces caractéristiques des forces. On montre ensuite comment leur principe organisateur est mis en œuvre dans les méthodes de modélisation par simulation numérique sur ordinateur, où les propriétés de la matière sont reconstruites à partir des interactions entre les atomes d'une molécule déterminée et ceux des molécules environnantes (chapitre 6). Un exemple particulièrement riche du pouvoir explicatif de cette méthode est fourni par l'étude de l'eau et des solutions dans l'eau, faisant l'objet du chapitre 7.

1.2. ATOMES OU MOLÉCULES

En parlant des constituants de la matière condensée on englobe dans le terme général *molécules* les atomes et les groupes d'atomes ayant une stabilité suffisante pour conserver leur identité lors de leurs interactions avec les molécules environnantes. Dans le cas général de molécules comprenant plusieurs atomes, c'est l'énergie de liaison intramoléculaire qui assure cette stabilité. Cette énergie de liaison est importante et varie assez largement selon la nature et la valence des atomes impliqués. Des valeurs typiques élevées sont de $870 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour C-N dans HCN, ou $690 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour C=O dans HCHO. Des valeurs moyennes ou plus faibles sont de $150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour F-F dans F_2 , ou $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour Li_2 . Comparées à l'énergie thermique kT cela correspond à une variation allant de 350 fois kT à 24 fois kT (avec $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \sim 0.4 kT$ par liaison à 300 K).

Cependant la frontière entre atomes et molécules peut devenir plus diffuse. Par exemple dans certains cas limites l'énergie de liaison tombe à une valeur de l'ordre de kT , comme pour certains dimères formés en phase gazeuse que l'on appelle *molécules de van der Waals*. Ce peuvent être soit des molécules diatomiques de gaz rares telles que Ar_2 , soit des complexes de type A-B ... C où la molécule AB est attachée à l'atome C par une liaison de van der Waals : des exemples en sont $\text{I}_2 \dots \text{He}$ ou $\text{HCl} \dots \text{Ar}$. Les complexes de transfert de charge sont aussi des exemples où les interactions sont intermédiaires entre les liaisons physiques et les liaisons covalentes.

Enfin, si l'identité des molécules n'est pas perdue dans leur interaction avec l'environnement, celui-ci peut cependant influencer beaucoup sur leur *conformation*, en particulier lorsque plusieurs conformations assez différentes et stables ont des énergies très proches. C'est le cas par exemple pour des molécules simples telles que NH_3 ou $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$, ou pour des assemblages complexes telles les chaînes polypeptidiques constituant les protéines, où les différentes conformations jouent un rôle dans la fonction biologique même des molécules.

1.3. SOLIDES OU LIQUIDES

Les deux grands états de la matière condensée ont en commun la mise en jeu d'un très grand nombre de molécules soumises à des forces attractives les maintenant collées les unes contre les autres à la limite de l'interpénétration, tandis que les forces répulsives leur imposent des structures d'empilement respectant leurs formes. De plus, dans l'état liquide, la *mobilité* s'ajoute au *nombre* et à la *proximité*, ces trois caractères cumulés rendant l'état liquide le plus complexe et le plus complet des trois états de la matière. Une grande partie de la chimie s'y déroule et au niveau moléculaire toute la biologie. En contrepartie, sa compréhension est aussi beaucoup plus difficile que celle des états solide ou gazeux.

Dans les deux états condensés, les interactions moléculaires déterminent à la fois la structure et la dynamique, directement accessibles aux mesures dans le cas des solides et seulement statistiquement dans le cas des liquides. En effet, l'ordre dans les positions et les orientations moléculaires de la phase solide y rend la structure et la dynamique stables dans le temps, tandis qu'à l'opposé en phase liquide l'agitation incessante des molécules rend leurs positions insaisissables. On doit alors construire différentes fonctions statistiques décrivant l'énergie du système (fonctions de partition), sa structure moyenne (fonctions de distributions radiales) et les mouvements moléculaires (fonctions de corrélations temporelles). Les méthodes de la mécanique statistique sont donc naturellement celles de la description des liquides et leur mise en œuvre est devenue systématique avec le perfectionnement des calculs numériques sur ordinateurs.

La figure 1.1 illustre ces divers caractères des trois états de la matière.

L'étude de la dynamique microscopique montre que l'organisation des mouvements moléculaires correspond assez précisément à l'organisation de la structure spatiale.

Imaginons un petit élément de volume au sein d'un liquide où les molécules sont à la fois assez resserrées et très mobiles. Sous l'effet de leur énergie cinétique les molécules sont en permanence soit en état de proche *contact* soit en état de *saut* entre deux contacts, où la conséquence de la dureté des interactions est la brièveté des rencontres. Plus les rencontres sont brèves et plus les molécules passent leur temps en état de saut. On voit ainsi apparaître une première relation directe entre la structure et la dynamique : l'échelle de temps la plus courte de la dynamique est déterminée par les petites *oscillations* de translation ou de rotation qui s'organisent dans la structure locale, nées de l'énergie cinétique des molécules. La fréquence des oscillations et leur durée de vie dépendent de la structure locale, celle de l'espace où se déplacent les molécules, elle-même une conséquence de la géométrie moléculaire. En phase liquide, ces oscillations sont continuellement amorties et relancées, tandis qu'en phase solide la rigidité de la structure augmente leur durée de vie et leur confère un caractère collectif à longue portée : dans les cristaux les oscillations se mettent en phase pour constituer des vibrations de réseau.

Aux temps plus longs, les oscillations dans l'environnement local se couplent aux fluctuations de plus grande amplitude de la structure. En phase liquide, on voit ainsi se développer des mouvements de rotation changeant l'orientation des molécules par des angles de 120 à 180° ou des mouvements de translation sur des parcours de un à deux diamètres moléculaires. A une échelle de temps encore plus longue s'établissent des rotations et des translations collectives formant des tourbillons. De proche en proche la dynamique microscopique révèle ainsi une hiérarchie des échelles de temps où se manifeste le couplage entre les caractéristiques de la structure et celles de son évolution dans le temps. La présence de couplages entre ces différents modes de la dynamique est à l'origine du concept important de localisation dans le temps. Un processus est local dans le temps s'il ne dépend

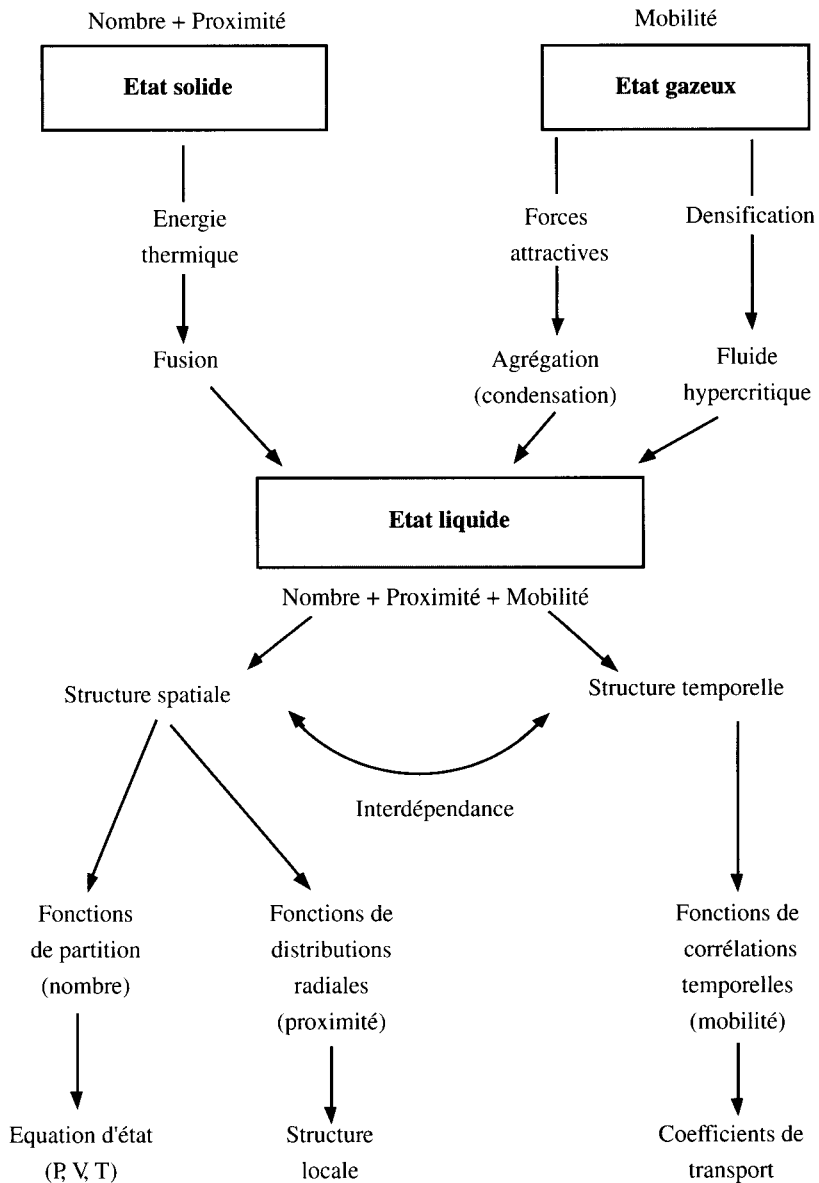


Figure 1.1 : Description statistique des trois états de la matière.

que de l'état présent du système, il est non local dans le temps s'il dépend des états antérieurs d'une manière plus ou moins répartie dans le temps. Ces phénomènes de non-localisation ou de mémoire existent dans l'état liquide où ils peuvent être visualisés à l'aide de fonctions dépendant du temps, les fonctions de corrélations temporelles et les fonctions mémoires, décrites au chapitre 5.

1.4. FORCES OU POTENTIELS

En parlant des interactions on parlera indifféremment des *forces* intermoléculaires ou du *potentiel*, c'est-à-dire de l'énergie potentielle intermoléculaire, qui est généralement la quantité utilisée dans les calculs. Elle se définit comme l'énergie $U(r)$ résultant des interactions à une séparation r des molécules. Comme les interactions ont une portée limitée dans les milieux condensés, on choisit pour origine de $U(r)$ la valeur zéro à séparation infinie des molécules. La force intermoléculaire $F(r)$ est reliée à l'énergie par la relation :

$$F(r) = - \frac{dU(r)}{dr}$$

De même l'énergie intermoléculaire $U(r)$ est égale au travail effectué pour amener les molécules à la distance r l'une de l'autre en partant de l'infini :

$$U(r) = \int_r^{\infty} F(r) dr$$

La figure 1.2 représente les fonctions $U(r)$ et $F(r)$ dans le cas simplifié de molécules sphériques pour lesquelles ces fonctions ne dépendent pas de l'orientation des molécules mais seulement de leur séparation r . En général on caractérise ce type de fonctions par un petit nombre de paramètres : le *diamètre de collision* σ qui est la séparation pour laquelle $U(r) = 0$, la séparation r_m au minimum de la fonction $U(r)$ et la valeur $-\epsilon$ de l'énergie à ce minimum. En comparant la force $F(r)$ à la forme de $U(r)$ on voit que la force intermoléculaire est *attractive* (c'est-à-dire que $F(r)$ est négative) lorsque r est plus grand que r_m , et *répulsive* quand $r < r_m$. On remarque aussi que dans la zone $\sigma < r < r_m$ la force est répulsive alors que l'énergie est négative, d'où le danger de considérer à tort que tous les potentiels négatifs sont forcément attractifs.

Dans ce chapitre les forces sont classées selon leur origine et illustrées par l'expression de leur intensité et de leur portée *dans le vide* (ou en phase gazeuse diluée). Bien que de même nature, les forces agissant dans un *milieu dense* sont en général multiples. Certaines proviennent de l'organisation même du milieu : c'est le cas par exemple de l'*effet hydrophobe* dont l'origine est entropique, c'est-à-dire résultant d'un changement d'ordre de l'environnement. Les *effets d'écran*

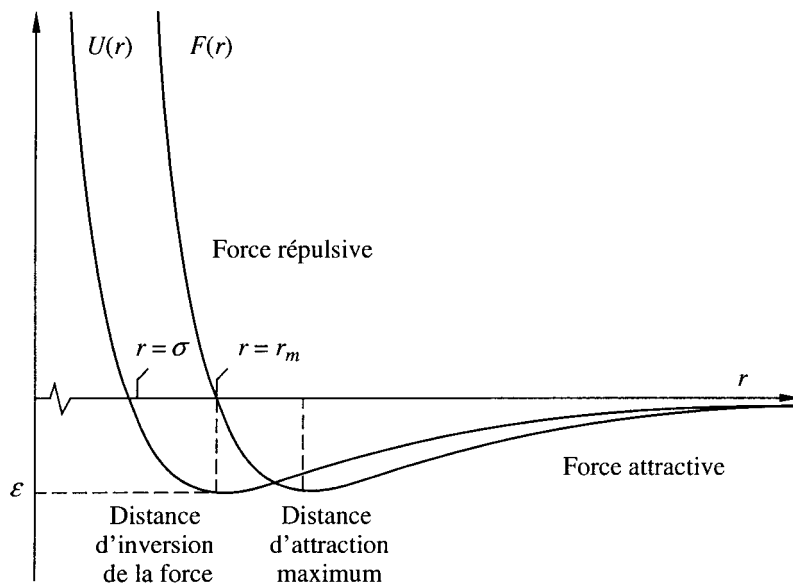


Figure 1.2 : Courbes du potentiel intermoléculaire $U(r)$ et de la résultante des forces d'interaction $F(r)$ en fonction de la distance intermoléculaire. Le minimum du potentiel correspond à l'inversion de l'interaction.

ou de *réverbération* viennent aussi souvent modifier l'intensité et la portée des forces par rapport à leurs valeurs en phase gazeuse diluée. Enfin il existe aussi des *effets collectifs* spécifiques dans les phases condensées. Le plus connu est la délocalisation des électrons de valence dans les solides conducteurs, semi-conducteurs ou supraconducteurs, créant la liaison métallique. Ces effets se combinent à ceux existant entre molécules isolées.

1.5. FORCES RÉPULSIVES

Les forces répulsives ont la même origine que les interactions covalentes mais un signe opposé. Elles résultent du recouvrement des orbitales électroniques lorsque les molécules se rapprochent à très courtes distances. Selon le principe d'exclusion de Pauli les électrons ne peuvent pas occuper toute la région de recouvrement, la densité électronique y devient alors plus faible et les noyaux chargés positivement étant moins écrantés se repoussent mutuellement. Ces forces répulsives ont une *très courte portée* et une croissance extrêmement rapide lorsque les molécules se rapprochent. On représente souvent l'énergie de répulsion par une fonction de forme exponentielle ou une loi de puissance, essentiellement pour des raisons de convenance de calcul :

$$U_{rep} = Ae^{-r/\kappa} \quad (1.1)$$

ou

$$U_{rep} = (\sigma/r)^n \quad (1.2)$$

Dans la première expression A et κ sont des paramètres ajustables, en général κ est de l'ordre de 0.02 à 0.03 nm. Dans la deuxième expression on prend pour n un entier compris entre 9 et 16 quand on veut rendre compte de la compressibilité des atomes, sinon on prend $n = \infty$ dans l'approximation dite de *sphères dures*.

1.6. FORCES COULOMBIENNES

On limite ici cette catégorie aux forces exercées entre une molécule chargée, c'est-à-dire un *ion*, et soit un autre *ion*, soit un *dipôle*. Les forces de nature électrostatique autres que celles faisant intervenir des ions entrent dans les catégories suivantes : forces dipolaires, de polarisation ou de dispersion.

1.6.1. Forces entre ions

L'énergie d'interaction entre deux ions de charges z_1e et z_2e situées à une distance r est :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.3)$$

où z est la valence ionique, $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$ C est la charge élémentaire, $e_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$ C² J⁻¹m⁻¹ est la permittivité du vide.

C'est une force intense et à *longue portée* qui peut être organisatrice d'effets collectifs dans les plasmas et la matière dense, mais elle se trouve le plus souvent écrantée comme nous le verrons dans la description des phénomènes de solvation. Elle est responsable de l'énergie de réseau des cristaux ioniques.

1.6.2. Forces entre ions et dipôles fixes

Le moment dipolaire apparaît lorsque les barycentres des charges positives et négatives d'une molécule ne coïncident pas. Les forces coulombiennes s'exercent entre les noyaux chargés positivement et les électrons chargés négativement d'une molécule et les charges correspondantes d'une autre molécule (interactions dipôle-dipôle) ou d'un ion (interactions dipôle-ion). L'énergie d'interaction entre

un ion de charge ze situé à la distance r du centre d'une molécule polaire formant un angle θ avec la droite joignant les deux molécules est :

$$U(r) = -\frac{ze\mu\cos\theta}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (1.4)$$

Cette interaction est à *longue portée*. Son signe et son intensité dépendent fortement de l'*orientation* du dipôle par rapport à l'ion, un facteur qui joue un rôle essentiel dans les mécanismes de solvation où les dipôles se réorientent autour des ions de la solution.

1.6.3. Forces entre ions et dipôles mobiles

Lorsque l'énergie d'interaction ion-dipôle n'est pas très différente de l'énergie thermique kT , du fait de la distance ou des charges en jeu, le dipôle reste en état de *rotation thermique* naturelle. L'interaction coulombienne pondère seulement sa probabilité d'orientation par rapport à l'ion. Dans ce cas l'expression de l'énergie d'interaction est :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2\mu^2}{6(4\pi\epsilon_0)^2kT r^4} \quad (1.5)$$

1.7. FORCES DIPOLAIRES

L'interaction entre deux molécules polaires proches l'une de l'autre est semblable à celle entre deux petits aimants. L'énergie de cette interaction se calcule en sommant toutes les contributions coulombiennes entre charges et on obtient une expression fortement dépendante de la *séparation* et de l'*orientation* des molécules.

$$U(r) = -\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} [2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\varphi] \quad (1.6)$$

Ici les angles θ_1 , θ_2 , φ spécifient les orientations respectives des deux molécules comme schématisé sur la figure 1.3. μ_1 et μ_2 sont les moments dipolaires des deux molécules distantes de r . C'est encore une interaction à *longue portée* mais l'intensité est sensiblement plus faible que dans les cas précédents ion-ion et ion-dipôle.

En phase liquide l'alignement d'un dipôle dans le champ d'un dipôle voisin est rare, bien plus souvent l'énergie d'interaction est celle correspondant à des dipôles en rotation thermique naturelle, dont l'orientation mutuelle est pondérée sta-

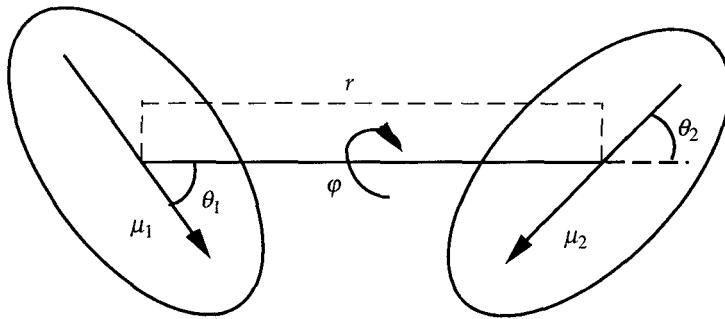


Figure 1.3

tistiquement par un facteur de Boltzmann. L'expression correspondante, dite de *Keesom*, est l'un des trois termes constitutifs des interactions en $1/r^6$ de van der Waals :

$$U(r) = - \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3 (4\pi\epsilon_0)^2 kT r^6} \quad (1.7)$$

En général, la représentation correcte de la distribution des charges d'une molécule correspond à un ensemble de moments multipolaires de différents ordres : quadrupolaire, octupolaire et plus élevés. Si l'on prend en compte ces moments d'ordre supérieur dans le calcul des interactions on voit apparaître des termes à plus courte portée. Ainsi l'introduction des interactions quadrupôle-dipôle et quadrupôle-quadrupôle rajouterait dans (1.6) deux termes croisés $\mu_1 Q_2$ et $\mu_2 Q_1$ en $1/r^4$ et un terme $Q_1 Q_2$ en $1/r^5$ (où Q_1 et Q_2 sont les moments quadrupolaires).

1.8. FORCES DE POLARISATION

En phase condensée les molécules sont soumises aux champs de leurs voisines et ces champs eux-mêmes altèrent la distribution des charges. Les forces de polarisation sont celles existant entre les distributions de charges induites par les champs de polarisation. Le moment dipolaire induit, qui représente la distribution de charge d'une molécule polarisée, est proportionnel au champ de polarisation et le coefficient de proportionnalité est la polarisabilité α :

$$\mu_{ind} = \alpha E$$