

Chapitre 7

Le contrôle de la forme des molécules et des interactions moléculaires

Forces attractives et répulsives ; Interactions non liantes

Exemple: Interactions entre charges partielles

Dans le vide: forces attractives et répulsives, selon la loi de Coulomb:

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

q_1, q_2 : charges partielles
 r : distance entre les charges

Si les charges sont séparées par des molécules ou des fragments moléculaires, la force de l'interaction entre charges décroît:

$$V = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r}$$

$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ $\epsilon_r (\text{H}_2\text{O}) = 78$
Permittivité relative

Pour biopolymères: $\epsilon_r \sim 3.5$

1

Exemple: lien peptidique:

Énergie d'interaction entre N ($q_1 = -0.36e$) et C=O ($q_2 = +0.45e$) séparés par une distance de 3 nm. Dans le vide:

$$V = \frac{(-0,36e) \times (+0.45e)}{4\pi\epsilon_0 \times (3.0 \text{ nm})} = -1,2 \times 10^{-20} \text{ J}$$

Pour 1 mole: $E = -7,5 \text{ kJ/mol}$

Dans un milieu de permittivité ~ 3.5 : $E = -2,1 \text{ KJ/mol}$

Dans l'eau, permittivité ~ 78 : $E = -0,96 \text{ kJ/mol}$

Les molécules d'eau peuvent bouger/tourner sur elles-mêmes en réponse à un champ électrique

2

Energie de la liaison ionique

On envisage la formation d'une molécule de type ionique isolée à l'état gazeux à partir d'ions de signes contraires (à l'état gazeux), eux mêmes isolés:

La liaison ionique est la conséquence de l'attraction électrostatique entre ces ions, à moyenne distance, et de leur répulsion à courte distance, L'énergie de liaison correspond à l'énergie de formation de cette molécule.

On assimile ces ions à deux petites sphères élastiques

- a) A grande distance, leur énergie potentielle électrostatique d'interaction U_{∞} est nulle
- b) Si elles se rapprochent, la variation d'énergie potentielle est égale et de signe opposé au travail des forces électrostatiques.

3

Pour un rapprochement élémentaire dr , à une distance r :

$$dU_c = -F.dr, \text{ avec } F = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

- c) Pour un rapprochement jusqu'à la distance r_0 correspondant à leur position d'équilibre dans la molécule:

$$U_c = -\int_{\infty}^{r_0} F.dr = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int_{\infty}^{r_0} \frac{dr}{r^2} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r_0}$$

Soit pour une mole d'ions:

$$U_c = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0}$$

4

d) Si les deux ions se rapprochent de trop, des forces de répulsion dues à des interactions électrostatiques, d'une part entre les noyaux, d'autre part entre leurs couches externes, entrent en jeu pour empêcher l'interpénétration de ces couches.

En mécanique ondulatoire, on dit qu'il ne peut y avoir recouvrement des OA; d'après Bohr, l'énergie de répulsion correspondante est:

$$U_R = \frac{B}{r^n}$$

B: constante empirique
n: dépend de la structure périphérique de l'ion

Donc, l'énergie potentielle totale est:

$$U_T = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{B}{r^n}$$

5

La liaison est établie quand les deux ions ont atteint leur position d'équilibre stable à une distance r_0 l'un de l'autre pour laquelle U_T est minimale:

$$U_T = -\frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} + \frac{B}{r^n} \quad \left(\frac{dU_T}{dr}\right)_{r=r_0} = 0 \Rightarrow B = \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 n} r_0^{n-1}$$

Dans ces conditions:

$$U_T = \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left[1 - \frac{1}{n} \left(\frac{r_0}{r}\right)^{n-1} \right]$$

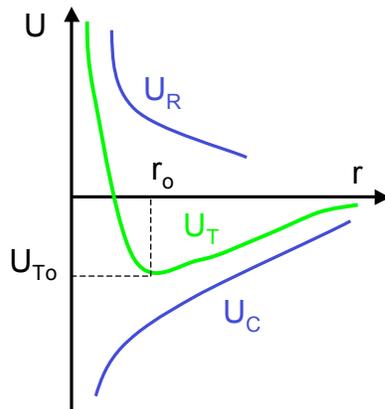
Pour $r = r_0$:

$$U_{T_0} = \frac{N_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left[1 - \frac{1}{n} \right]$$

Cette **diminution** d'énergie potentielle correspond à l'énergie de liaison du système ionique ainsi formé

6

Représentation graphique des différentes composantes de l'énergie de liaison



U_T est la somme algébrique des énergies d'attraction U_C toujours négative et de répulsion U_R toujours positive

Exemple: pour NaCl: $r_0 = 2.36 \text{ \AA}$
Déterminée expérimentalement par diffraction des Rayons X

7

La liaison ionique en chimie quantique

formation

Soient A et B, deux atomes d'électronégativité différente; pour former une OM, les 2 OA d'énergie les plus voisines doivent pouvoir se recouvrir axialement; le niveau énergétique de l'OM formée est plus proche de celui de l'OA de plus basse énergie;

Le niveau énergétique de l'OM antiliante formée est plus proche de celui de l'OA de plus haute énergie.

Plus les deux atomes ont des électronégativités différentes, plus ces deux niveaux énergétiques s'écartent.

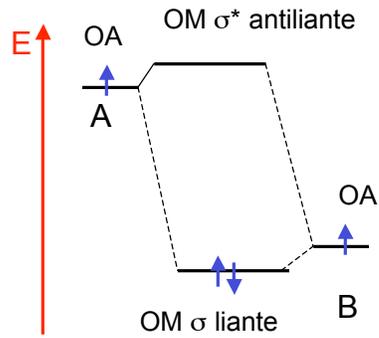
A la limite, le niveau de l'OM antiliante peut être confondu avec celui de l'OA la plus haute. Il n'y a plus formation de OM au sens précédent.

Le doublet électronique est localisé entièrement autour de l'atome le plus électronégatif:

La molécule est constituée de deux ions de signe contraire, elle est dite **ionique**; la liaison correspondante est une liaison de type ionique

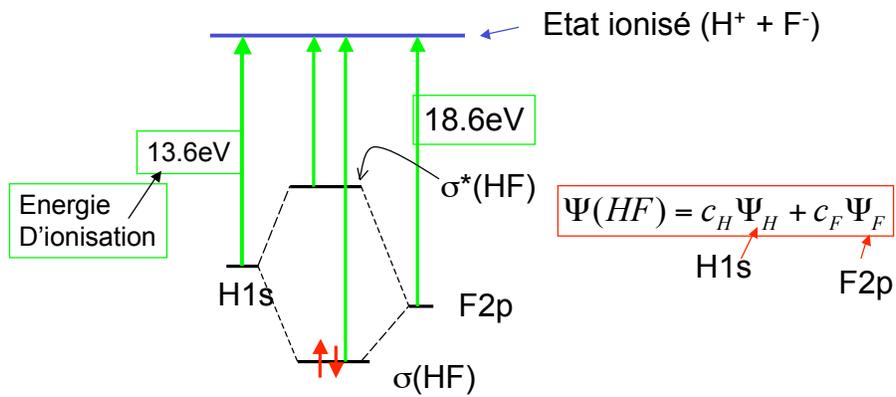
8

Diagramme énergétique dans le cas du recouvrement d'OA d'énergies très différentes



9

Liaison polaire



OM σ (HF): caractère dominé par F2p

OM σ^* (HF): caractère dominé par H1s

10

Caractère ionique partiel d'une liaison covalente

La mesure du moment dipolaire d'une molécule permet d'apprécier le caractère ionique partiel de la liaison

Si la molécule était purement ionique (constituée de deux ions $A^+ B^-$), son caractère ionique serait 100 %:

$$p_i = e.r$$

Si la molécule était purement covalente (A-B) son caractère ionique serait nul ($p = 0$); entre les deux cas extrêmes, $A^{\delta+} B^{\delta-}$:

$$p = \delta.r$$

Le rapport p/p_i % mesure son caractère ionique partiel

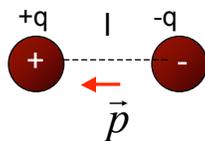
Pour HF: H^+F^- : $p_i = 4.4$ D; $H^{\delta+}F^{\delta-}$: $p = 1.82$ D ; $p/p_i = 41$ %

11

Conséquences: polarisation d'une liaison covalente et moment dipolaire

définition

Un dipôle électrostatique est constitué de l'ensemble de deux charges électriques égales, de signe contraire, maintenues à une distance fixe l'une de l'autre.



Dipôle électrostatique

p dirigé selon l'axe des charges, de la charge négative vers la charge positive

Moment dipolaire:

$$|\vec{p}| = ql$$

12

Unité de moment dipolaire:

Si $q = 1 \text{ C}$, $l = 1 \text{ m}$, $p = 1 \text{ C.m}$

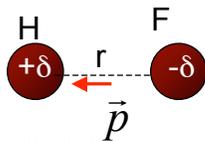
Unité SI trop grande à l'échelle moléculaire, on lui préfère le **Debye (D)**
qui correspond à:

$Q = 0.33 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ et $l = 1 \text{ \AA} (= 10^{-10} \text{ m})$

$$1 \text{ D} = 0.33 \cdot 10^{-29} \text{ C.m soit } 1 \text{ C.m} = 3 \cdot 10^{29} \text{ D}$$

Moment dipolaire moléculaire

Par suite de la distribution asymétrique de la densité électronique, les électrons de l'OM sigma de HF ayant une plus grande probabilité de se trouver au voisinage de l'atome de fluor, il apparaît une charge négative partielle $-\delta$ sur F et une charge positive partielle $+\delta$ sur H:



La liaison est polarisée

Moment dipolaire de la molécule de HF

13

Exercice

L'hydrure de lithium (LiH) présente un moment dipolaire de 6 Debyes;

Le pourcentage de caractère ionique de la liaison Li-H est d'environ

96 %. Quelle est (en Angstrom) la longueur de la liaison Li-H ?

Charge de l'électron: $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $1 \text{ D} = 3.33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$

Caractère ionique partiel:

$$CI = \frac{\mu}{\mu_i} \times 100$$

μ_i : correspond à une liaison totalement ionique, d : longueur de liaison

$$\mu_i = e \cdot d = 1.602 \times 10^{-19} \cdot d$$

μ : moment dipolaire expérimental,

q : valeur absolue de la charge portée par chaque atome

$$\mu = q \cdot d$$

$$CI = \frac{q \cdot d}{e \cdot d} = 0.96 \quad \Rightarrow \quad q = 0.96 \times 1.602 \times 10^{-19} = 1.54 \times 10^{-19} \text{ C}$$

14

$$d = \frac{\mu}{q} = \frac{6 \times 3.33 \times 10^{-30} \text{ Cm}}{1.54 \times 10^{-19} \text{ C}} = 1.3 \times 10^{-10} \text{ m} = 1.3 \text{ \AA}$$

15

Polarisabilité et pouvoir polarisant

Plus la taille d'un ion est faible, plus le champ créé dans son voisinage, pour une charge effective donnée, est intense;
Plus sa taille est importante, plus le noyau retient difficilement les électrons.

Donc, un cation sera plus petit que l'anion (il possède moins d'électrons) pour une charge effective donnée; lorsqu'on les met en présence l'un de l'autre, le champ créé par le cation va déformer le nuage électronique de l'anion:

On dit que le cation a un **pouvoir polarisant** élevé et l'anion a une grande **polarisabilité (P)**

Pour un champ électrique extérieur donné (E), la déformation et la polarisabilité seront plus grandes et le moment dipolaire induit plus élevé

$$P = \alpha \epsilon_0 E$$

α mesure la polarisabilité de l'ion

16

Le pouvoir polarisant d'un ion augmente de **droite à gauche** et de bas en haut de la classification périodique;
 La polarisabilité augmente de **gauche à droite** et de haut en bas de cette classification

La polarisabilité d'une liaison dépendant de la mobilité des électrons, plus leur nombre quantique principal n est élevé, plus ils seront éloignés du noyau, plus grande sera leur polarisabilité
 Sur une même sous-couche, un électron p est plus mobile qu'un électron s. Les OM pi sont plus polarisables que les OM sigma.

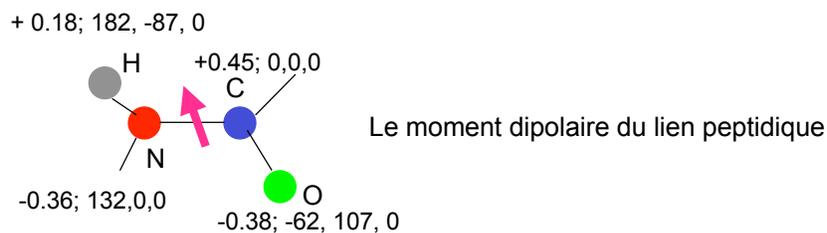
17

Le moment dipolaire de molécules polaires

On décompose les charges partielles selon les directions dans l'espace:

Amplitude: $\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)$ et $\mu_x = \sum_J q_J x_J$

q_J : charge partielle de l'atome J, x_J : coordonnée de J selon x



Le moment dipolaire du lien peptidique

$$\mu_x = (-0,36e) \times (132 \text{ pm}) + (0,45e) \times (0 \text{ pm}) + (0,18e) \times (182 \text{ pm})$$

$$+ (-0,38e) \times (-62 \text{ pm}) = 1,4 \times 10^{-30} \text{ C m} = 0,42 \text{ D}$$

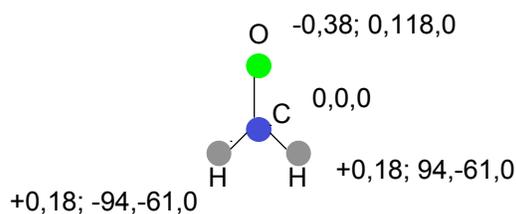
18

De même: $\mu_y = -2,7 \text{ D}$ et $\mu_z = 0$

Donc:

$$\mu = [(0,42 \text{ D})^2 + (-2,7 \text{ D})^2]^{1/2} = 2,7 \text{ D}$$

Calculer le moment dipolaire du formaldéhyde:



On trouve: -3,2 D

19

Électronégativité

L'électronégativité est la tendance que possède un atome à attirer les électrons d'une liaison chimique

Linus Pauling: soit une réaction: $AA + BB \longrightarrow 2AB$

E_{covalent} : énergie de dissociation purement covalente

D_{AA} , D_{BB} , D_{AB} : énergie de dissociation expérimentale

$$E_{\text{covalent}} = \sqrt{D_{AA} D_{BB}}$$

Chap 10.11

20

En général, on a: $D_{AB} > E_{\text{covalent}}$. Soit E_{ionique} , telle que:

$$E_{\text{ionique}} = D_{AB} - \sqrt{D_{AA}D_{BB}} \quad (\text{se détermine expérimentalement}).$$

Pauling a trouvé une relation empirique:

$$\sqrt{E_{\text{ionique}}} = K |\chi_A - \chi_B|$$

Il choisit $K=10$, et construit une table des valeurs de χ (électronégativité)

Plus la différence d'électronégativité entre deux atomes est grande, plus la liaison est **polaire** (ou même ionique)

21

TABLE 12.2 Atomic Electronegativities on the Pauling Scale²

H						
2.1(2.5)						
Li	Be	B	C	N	O	F
1.0	1.5	2.0	2.6	3.0	3.4	4.0 (3.8)
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
0.9	1.3	1.6	1.9	2.2	2.6	3.0 (3.0)
						Br
						2.8 (2.7)

Moment dipolaire:

Si les électrons sont distribués de façon asymétrique dans une molécule, le centre des charges positives ne correspond pas à celui des charges négatives. Il se forme des charges locales qui donnent naissance à un moment dipolaire permanent μ :

$$\mu = Qr$$

Q: charge (effective)

r: distance entre les charges positives et négatives

Unités: Debye (D) 1D = 3.336×10^{-30} C.m

22

On peut estimer le moment dipolaire d'une liaison à partir des électronégativités de Pauling

Exemple: liaison H-F (valeur expérimentale: 1.91D)

$$\mu_{HF} = \chi_F - \chi_H = 4.0 - 2.1 = 1.9D$$

Estimer le caractère ionique de la molécule HF, sachant que la distance interatomique de HF est 92 pm

Si la molécule était entièrement ionique, le moment dipolaire serait:

$$\mu = Qr = (1.602 \times 10^{-16} C) \times (92 \times 10^{-12} m) = 1.474 \times 10^{-29} Cm$$

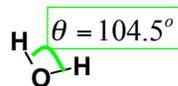
$$\mu(\text{électronégativité}) = 1.9 \times 3.36 \times 10^{-30} = 6.34 \times 10^{-30} Cm$$

23

Caractère ionique de HF:

$$\frac{6.34 \times 10^{-30} Cm}{1.474 \times 10^{-29} Cm} = 0.43 = 43\%$$

Moment dipolaire de l'eau, sachant que $\mu_{O-H} = 1.51 D$,

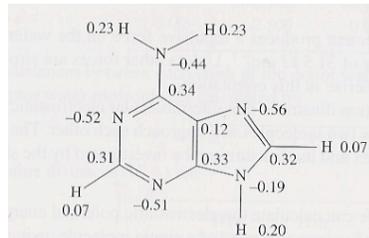


$$\mu_{H_2O} = 2 \cos \theta \times \mu_{OH} = 1.85D$$

Note: le benzène, CO_2 n'ont pas de moment dipolaire par raison de symétrie

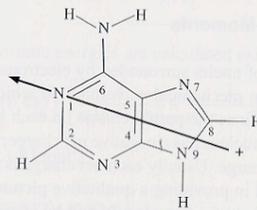
24

L'adénine



Distribution des charges

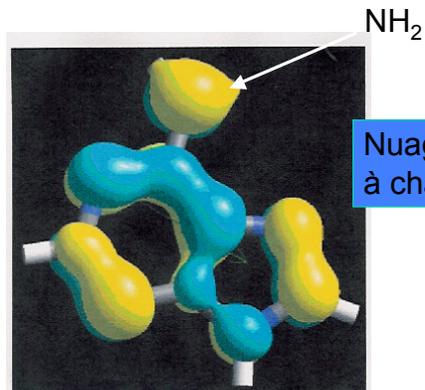
Azote des cycles sont plus négatifs que l'amine primaire



Moment dipolaire:
3.2 D

25

Orbitales moléculaires de l'adénine



Nuage électronique
à charge nette positive

Nuage électronique
à charge nette négative

26

Liaison par pont hydrogène

Indications expérimentales:

Point d'ébullition de H_2O ($100\text{ }^\circ\text{C}$) plus élevé que H_2S ($-70\text{ }^\circ\text{C}$)

Point d'ébullition de HF ($20\text{ }^\circ\text{C}$) plus élevé que HCl ($-100\text{ }^\circ\text{C}$)

Point d'ébullition de NH_3 ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) plus élevé que PH_3 ($-120\text{ }^\circ\text{C}$)

Etat solide: molécule isolée



Association moléculaire
Cristal moléculaire (glace)

Molécules liées par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène de l'une et un atome fortement électronégatif de l'autre (F, O, N)

Liaison par pont hydrogène

Energie : 41.8 kJ/mol

Il faut fournir cette énergie (en plus de l'énergie de fusion) pour changer de l'état solide à l'état liquide

Chap 11.9

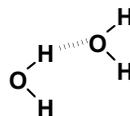
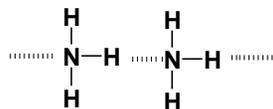
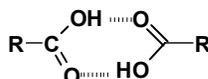
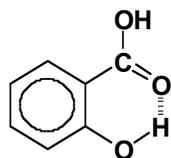
27

Etudes spectroscopiques

spectres infra-rouge (à voir plus tard)

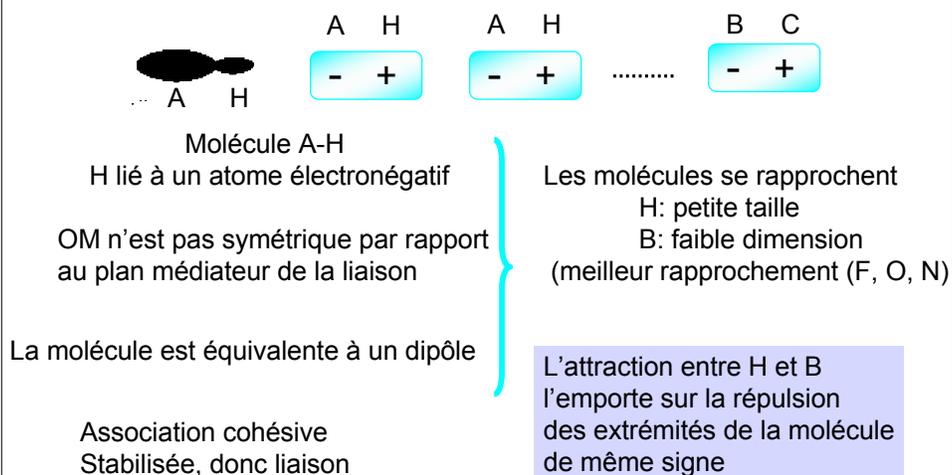
Chélation

pont hydrogène intramoléculaire



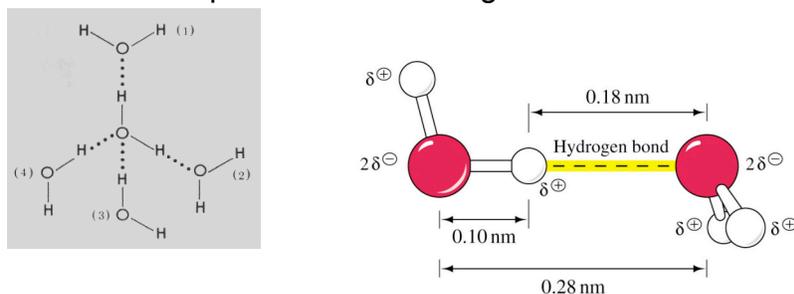
28

Mécanisme



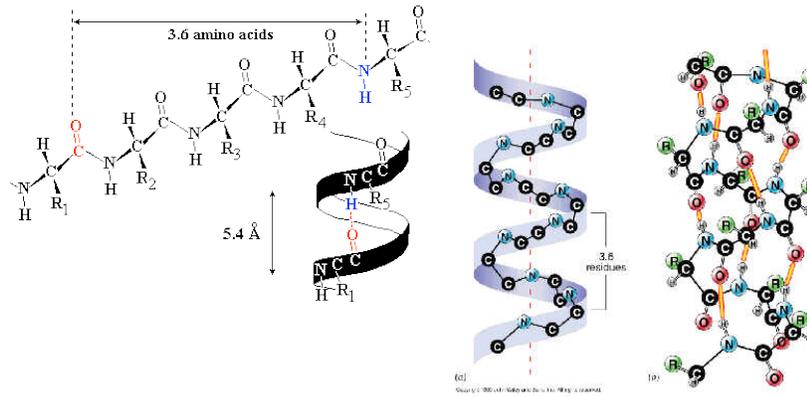
29

Exemple: structure de la glace



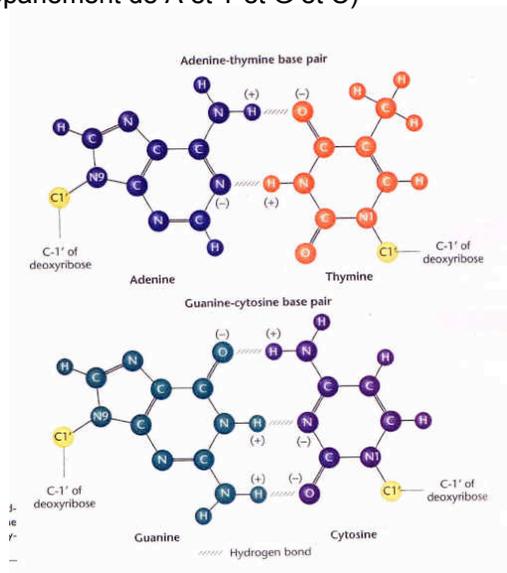
30

Structure secondaire des protéines



31

Liaisons hydrogènes assurent la cohésion des brins sens et anti-sens de l'ADN (appariement de A et T et G et C)



32

Liaisons de Van der Waals

Données expérimentales: permettent d'expliquer
la cohésion des cristaux moléculaires
écarts entre propriétés des gaz réels (GR) et des gaz parfaits (GP)

Loi des GP: $p.V = RT$ Valide uniquement à faible pression

Pour les gaz sous haute pression: $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$

Relation empirique établie par Van der Waals, le terme correctif (a/V^2) tient compte des forces d'attraction entre les molécules, créant des liaisons faibles (8.3 à 41.8 kJ/mol)

Origine électrostatique, liées à la polarité d'une molécule polaire ou à l'aptitude de se polariser (polarisabilité) des molécules apolaires

Voir p 494

33

Il y a trois types de liaisons de Van der Waals
(selon le mécanisme de formation)

Interaction de Keesom: dipôle – dipôle

Interaction de Debye: dipôle-dipôle induit

Interaction de London: dipôle instantané-dipôle induit

Note: ces liaisons interviennent lors de l'adsorption physique d'une molécule gazeuse à la surface d'un solide

34

Interaction de Keesom ou interaction d'orientation



(1)



(2)

Deux molécules polaires (1) et (2)
de moment dipolaire p_1 et p_2

La molécule (1) est dans le champ électrique E_2 créée par la molécule (2)

Energie potentielle d'interaction:

$$U = -p_1 \cdot E_2 \cos \theta \text{ avec } \theta = (\vec{p}_1, \vec{p}_2)$$

Par suite de l'agitation thermique, le moment dipolaire et le champ électrique peuvent prendre n'importe quelle orientation, mais selon les résultats statistiques de Boltzmann, l'effet global n'est pas nul, car les orientations de plus faibles énergies sont privilégiées

35

En remplaçant E_2 par sa valeur moyenne:

$$U_K = -\frac{2}{3} (9 \cdot 10^9)^2 \cdot \frac{(p_1)^2 (p_2)^2}{r^6} \frac{1}{kT}$$

K: constante de Boltzmann ($1.3805 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

T: température absolue (K)

r: distance intermoléculaire (m)

p_1, p_2 : moments dipolaires (C.m)

9×10^9 coefficient lié aux unités SI

Energie diminue rapidement dès que r devient grand ($1/r^6$)

Si les deux molécules sont identiques ($p_1 = p_2 = p$):

$$U_K = -\frac{2}{3} (9 \cdot 10^9)^2 \cdot \frac{p^2}{r^6} \frac{1}{kT}$$

Note: énergie plus faible que liaison H (molécules plus grandes que H)

Interaction de Debye

Energie potentielle de Keesom concerne des molécules polaires, dépend de la température

Expérimentalement:

il existe des interactions entre molécules polaires et apolaires

Une composante de l'énergie d'interaction ne dépend pas de la température

due à l'effet d'induction

met en jeu une molécule polaire AB et une molécule polarisable qui acquiert un moment dipolaire induit sous l'effet du champ électrique créé par l'autre molécule:

(1): molécule polaire
Dipôle permanent p
créant un champ électrique E



(2) Molécule polarisable

37

Moment dipolaire induit

$$P' = \alpha \epsilon_0 E$$

α : polarisabilité de (2), traduit son aptitude à se polariser

$\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ SI: permittivité électrique du vide

Energie potentielle selon Debye:

$$U_D = -9 \times 10^9 \frac{2\alpha p^2}{r^6}$$

38

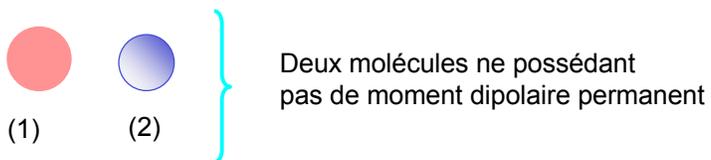
Interaction de London

Certaines molécules ou atomes ne possédant pas de moment dipolaire permanent (molécules symétriques : O_2 , N_2 ..., gaz rares) ne sont pas susceptibles d'interagir par mécanismes de Debye ou Keesom

Expérimentalement:

Energie d'attraction intervenant dans le facteur correctif de Van der Waals, est supérieure à la somme des énergies de Keesom et Debye

Ceci nécessite l'intervention d'une troisième composante:
interaction de dispersion de London



39

A un instant donné, très bref, par suite

(a) Du mouvement des électrons (négatifs) par rapport au noyau (>0), dans chaque molécule

(b) De la proximité des deux molécules,

Les centres de masse des charges positives et négatives ne peuvent plus coïncider dans une des molécules qui va former un dipôle instantané ou temporaire, dont le moment dipolaire induit un dipôle dans l'autre molécule

Interaction dipôle instantané-dipôle induit



40

Energie potentielle selon London

$$U_L = -\frac{3}{4} 9 \cdot 10^9 E_i \frac{\alpha^2}{r^6}$$

E_i : énergie d'ionisation de la molécule, α sa polarisabilité

Note: les trois interactions (Keesom, Debye et London) sont des forces d'attraction; à très courte distance, pour éviter l'interpénétration des nuages électroniques des deux molécules, des forces de répulsion entrent en jeu

Energie de répulsion de la forme:

$$U_R = \frac{b}{r^n}$$

B,n: constantes ($8 < n < 12$)

41

Importance relative des interactions

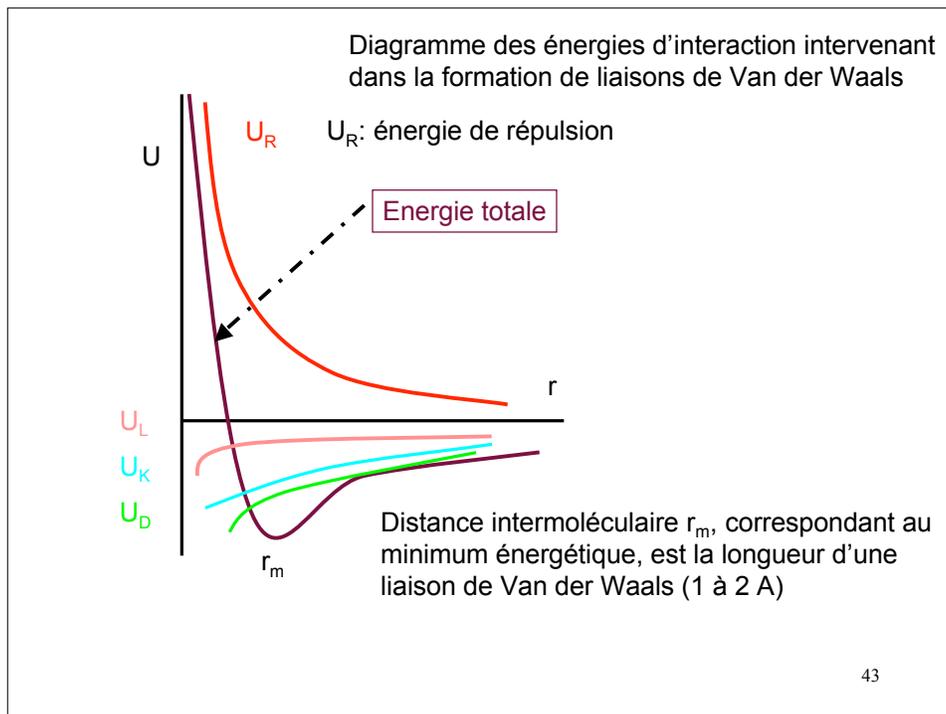
U_W : énergie potentielle totale des liaisons de Van der Waals:

$$U_W = U_K + U_D + U_L$$

U(J.mol ⁻¹)	$U_K \cdot 10^{-3}$	$U_D \cdot 10^{-3}$	$U_L \cdot 10^{-3}$
CO	0,00042	0,008	8,73
HCl	3,3	1	16,8
NH ₃	13,3	1,46	14,7
H ₂ O	36,3	1,92	9

Interaction de Debye négligeable
Interaction de London est toujours importante
Interaction de Keesom est variable

42



exercice

Attribuer à chacun des composés suivants I_2 , F_2 , Cl_2 , Br_2 un point de fusion ($^{\circ}C$): -219, -101, -7, 114.

Quel type d'interaction caractérise ces molécules ?

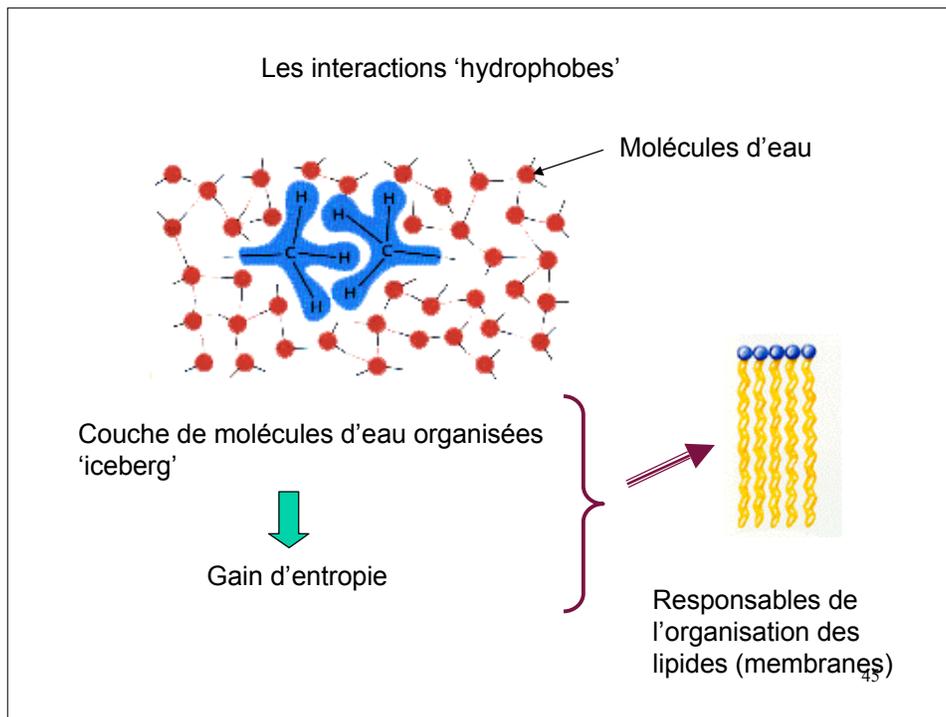
Molécules apolaires

Forces intermoléculaires mises en jeu sont des forces de dispersion de London (moments dipolaires spontanés) qui permettent la formation de cristaux moléculaires

Plus la molécule est polarisable (déformation du nuage électronique), plus ces forces seront prépondérantes et les molécules seront plus difficiles à séparer; la polarisabilité augmente avec la masse atomique

F_2 -219, Cl_2 -101, Br_2 -7, I_2 114

44



A retenir

La liaison hydrogène résulte de l'interaction électrostatique entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif et un atome présentant un doublet non-liant lui aussi électronégatif
 Les atomes impliqués doivent être de petite taille (O, N, F)
 Energie 20 à 30 kJ/mol

Les forces de Van der Waals sont d'origine électrostatique
 Energie 2 à 12 kJ/mol

Selon leur origine on distingue:

- 1) interaction d'orientation de Keesom (dipôle permanent/dipôle permanent)
- 2) Interaction d'induction de Debye (dipôle permanent/dipôle induit)
- 3) Interaction de dispersion de London (dipôle instantané/dipôle induit)

Atkins: chapitre 11
 Exercices: 11.26, 28, 32, 33, 34