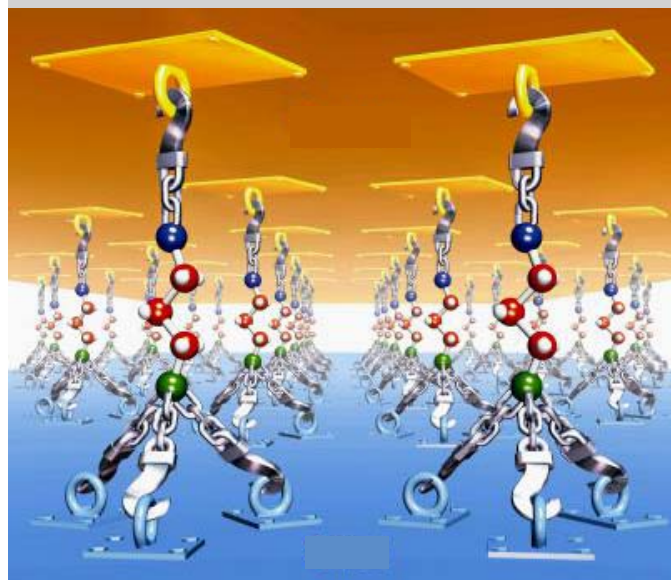


PROPRIETES DES MOLECULES



Propriétés des molécules

- Introduction
- Déplacements d'électrons dans les molécules
- Interactions électroniques
- Interactions : importance
- Conclusion

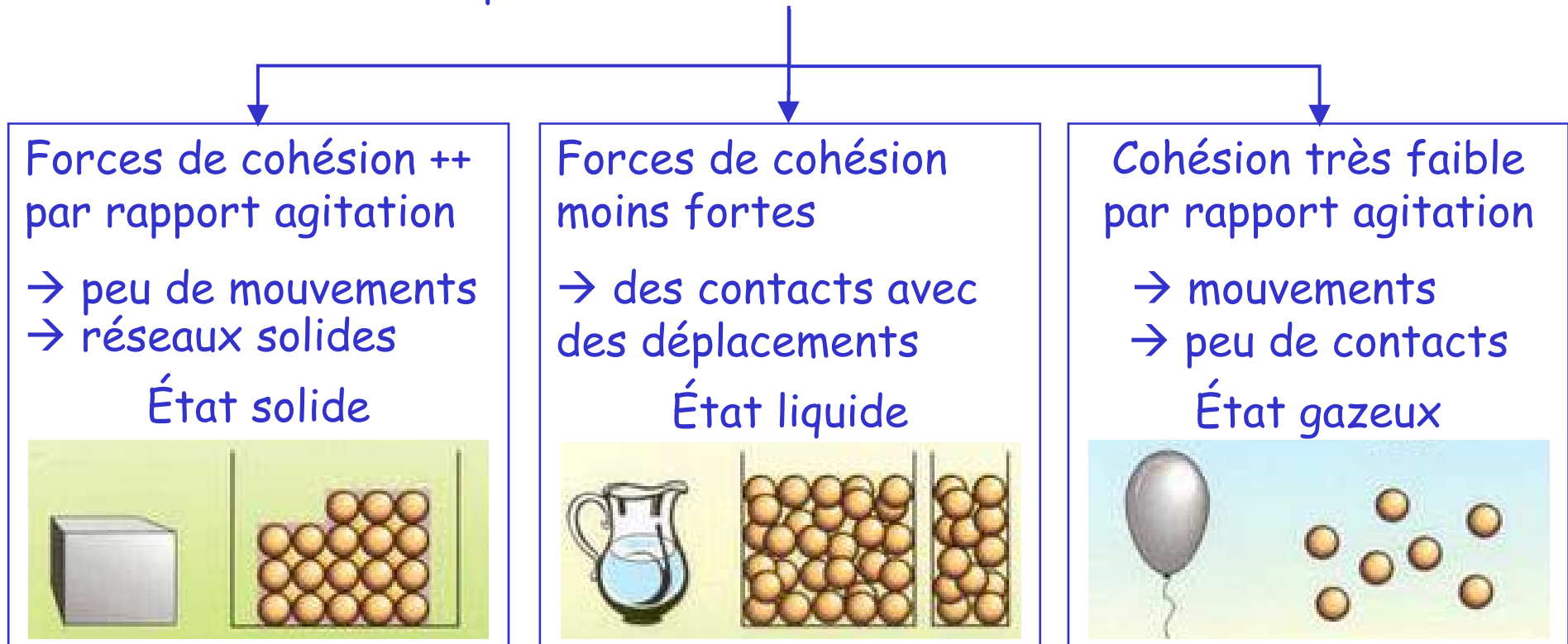
Cohésion de la matière

- Comment expliquer la cohésion des structures moléculaires, ioniques, et des phases condensées (liquides et solides) ?
- Quelles sont les relations entre la structure de la matière et ses propriétés physico-chimiques ?

Etats de la matière

□ Constituants de la matière

- Soumis en permanence à l'agitation thermique
- Maintenus par interactions de cohésion



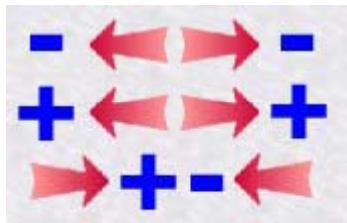
Différences de comportement peuvent être interprétées en envisageant les interactions entre molécules

suite

□ Interactions de cohésion

= interactions électrostatiques

- forces répulsive ou attractive agissant sur les objets ayant une charge électrique



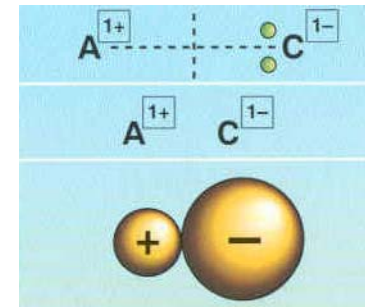
- deux objets de charges électriques de même signes se repoussent
- deux objets de charges électriques de signes opposés s'attirent
- permettent
 - la cohésion des atomes en liant les électrons (charge électrique négative) et le noyau des atomes (charge électrique positive)
 - la combinaison des atomes en molécules
- sont présentes dans les molécules : intramoléculaires
entre les molécules : intermoléculaires

suite

□ Origine des charges électriques dans le molécules

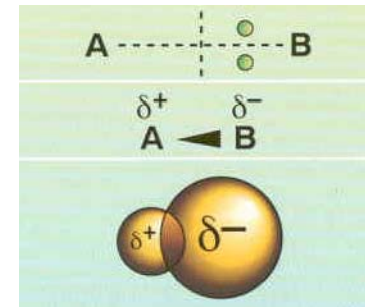
Molécules ionisées

- Molécules possèdent des charges entières soit par perte soit par gain d'électrons
 - anions (1-, 2-, 3- ...)
 - cations (1+, 2+, 3+ ...)



Molécules polaires

- Molécules possèdent des charges partielles en raison de l'attraction des électrons d'une liaison par l'atome électronégatif
 - molécule avec un coté δ^+ et un coté δ^-



Polarisabilité

- Autres molécules : comment envisager un déplacement des électrons ?

Déplacements des électrons dans les molécules

□ Facteurs électroniques des interactions

1. Liaisons polarisées - polarité

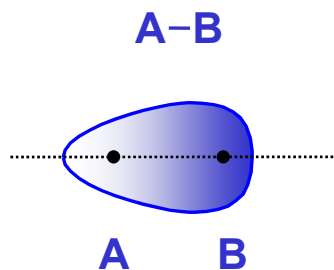
- Formation - cas des molécules diatomiques

liaison covalente entre 2 atomes différents : si différence entre électronégativités des atomes est suffisante

→ liaison polarisée

Molécule polaire

- atome le plus électronégatif attire le doublet
- apparition de charges partielles
- existence d'un dipôle électrique, caractérisé par son moment dipolaire



- Exemple : HF



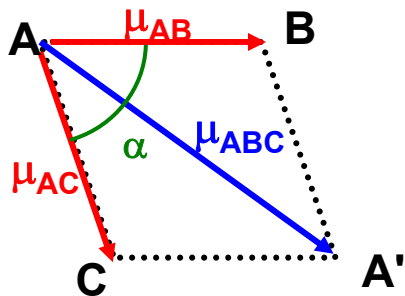
Moment dipolaire = grandeur vectorielle caractérisé par :
sa direction : celle de la liaison
son sens : en chimie du pôle + vers le pôle -
son module ou intensité : $m = q \times d$ exprimé en Debye

suite

- Cas des molécules polyatomiques

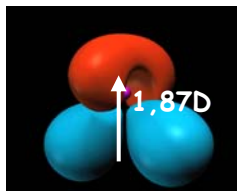
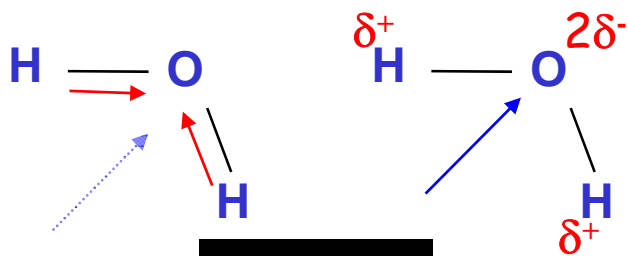
- Addition vectorielle des moments dipolaires de chaque liaison
→ résultante = moment dipolaire global de la molécule

Remarque : moments dipolaires des ≠ liaisons peuvent s'annuler pour des raisons géométriques : cas des molécules symétriques, linéaires ou tétraédriques.

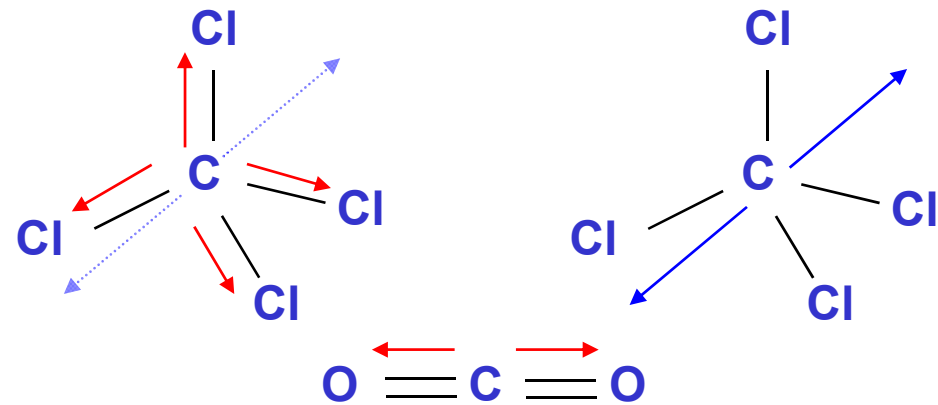


- 2 cas :

- » molécules polaires : moment dipolaire non nul.
- » molécules apolaires : moment dipolaire global nul
 - la résultante des moments dipolaires est nulle



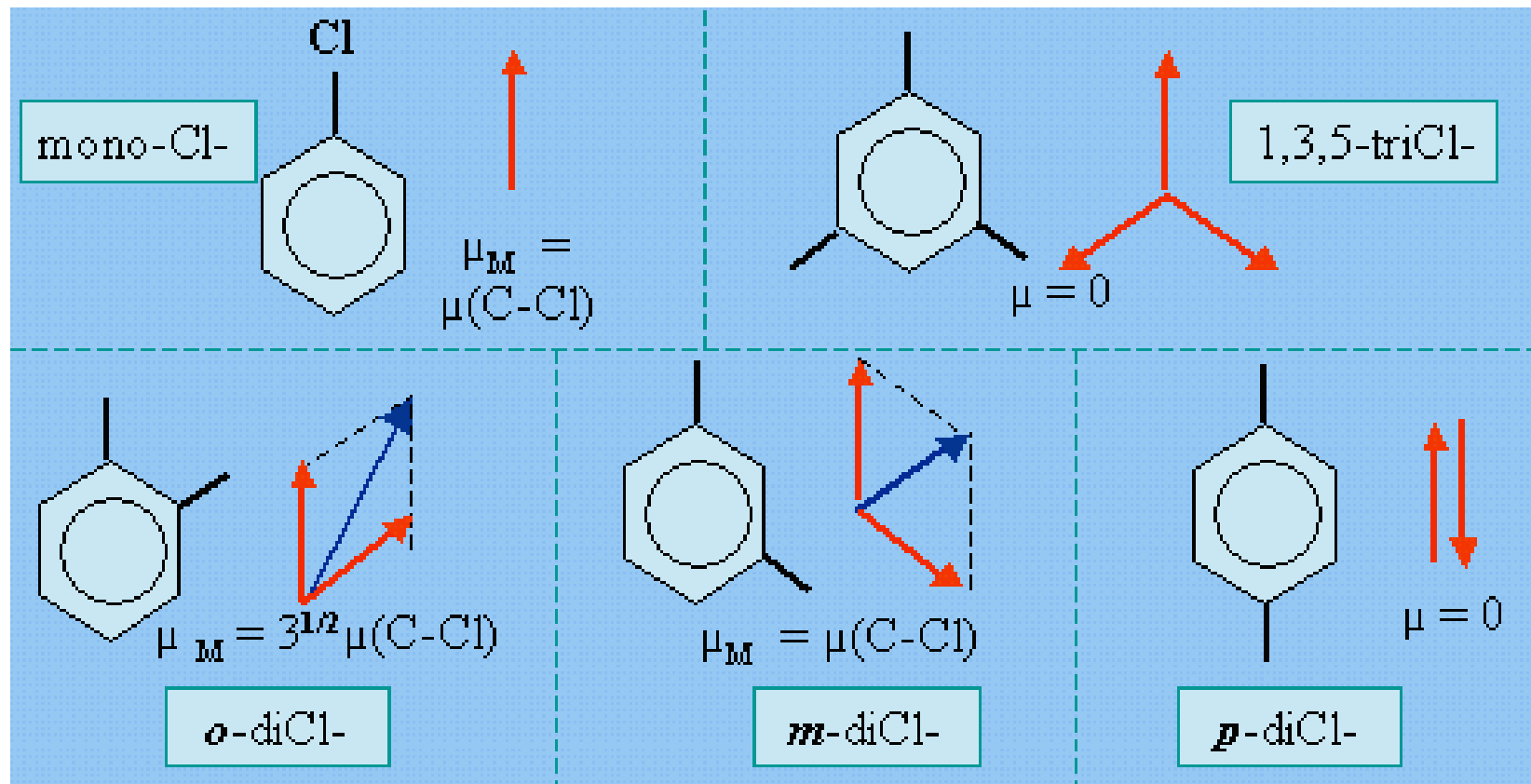
Molécule polaire



Molécules non polaires

suite

□ Quelques exemples



suite

2. Polarisabilité

polarité repose sur l'existence dans les molécules de moments dipolaires permanents (de charges partielles permanentes)
molécule dépourvue d'un moment permanent peut acquérir un moment transitoire sous effet champ électrique extérieur = moment induit

- Définition

polarisabilité = capacité d'une molécule à se polariser sous l'action d'un dipôle ou d'un ion

- Caractères

- elle dépend de déformabilité du nuage électronique
- elle croît avec taille des atomes
- elle est plus grande pour les électrons p par rapport aux électrons s
- elle croît avec taille des molécules et nombre d'électrons
- elle est un facteur important de la réactivité

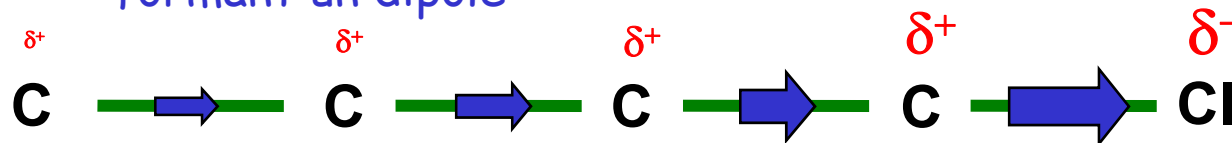
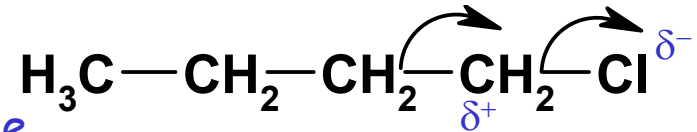
suite

□ Influence des facteurs électroniques

1. Effet inductif

effet de polarisation des liaisons σ successives par des atomes ou groupes d'atomes

- de nature électrostatique
- effet transmis de proche en proche
- s'amointrit avec l'éloignement.
- → molécule avec un atome porteur d'une charge partielle négative et un atome porteur d'une charge partielle positive, formant un dipôle



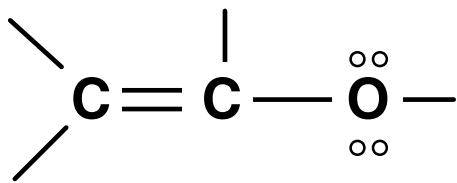
Cl plus électronégatif que C → électrons déplacés vers le chlore
C acquiert charge partielle δ^+ compensée par électrons provenant des liaisons C — C et C — H voisines.

Schématiquement : la taille des flèches et des symboles δ est représentative de l'importance du déplacement des électrons et des charges partielles

suite

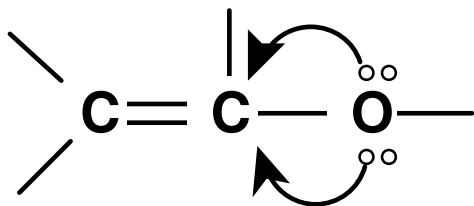
2. Effet mésomère

- influence qui s'exerce entre atomes directement ou indirectement liés et qui a pour origine la conjugaison
- lié à la nature ondulatoire des électrons
- électrons des liaisons π ou des paires libres plus mobiles que les électrons des liaisons σ \rightarrow effets mésomères peuvent s'étendre sur une molécule entière si elle est conjuguée
- peut être à l'origine de l'inversion de polarisation normale entre deux atomes.

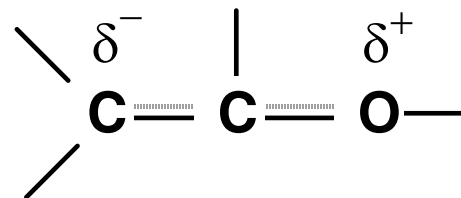


O plus électronégatif que C \rightarrow normalement électrons déplacés vers oxygène

Mais conjugaison doublet de O avec électrons π \rightarrow O acquiert charge partielle δ^+ et C une charge partielle δ^-



ou



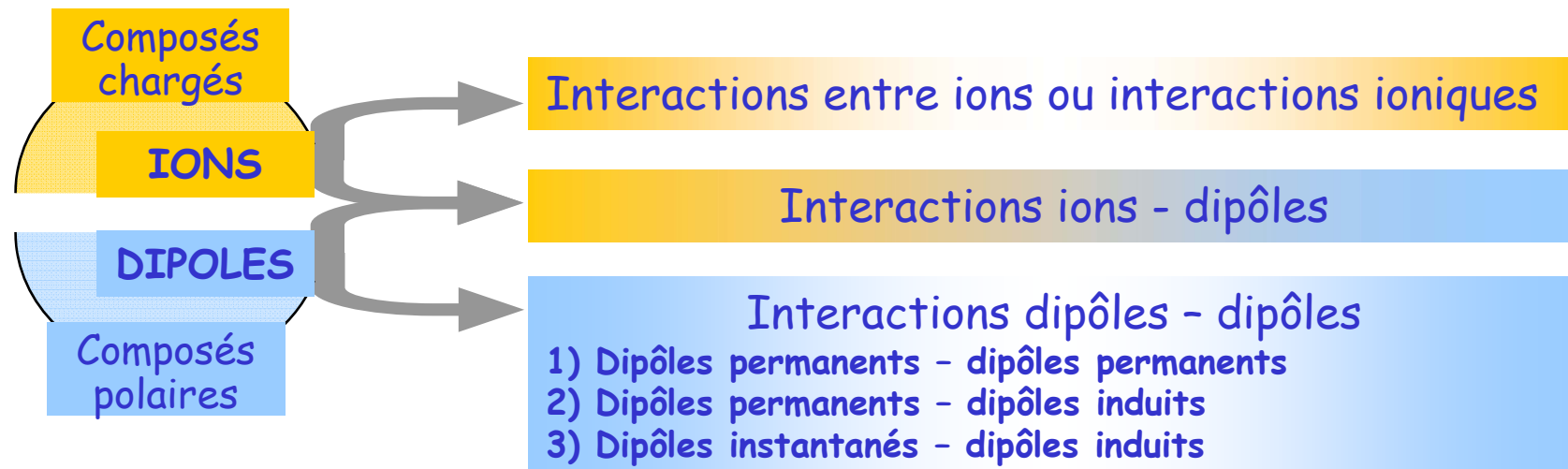
Interactions intermoléculaires

□ Définition

- Interactions électrostatiques à courte distance entre molécules liées à la présence de charges, de charges partielles ou de dipôles

□ Caractères

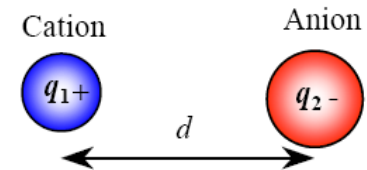
- Nature électrostatique
- Courte distance : > rayon de covalence donc pas de recouvrement des nuages électroniques
- → force d'attraction globale non négligeable



□ Molécules chargées et interactions

- Interaction ion-ion ou ionique

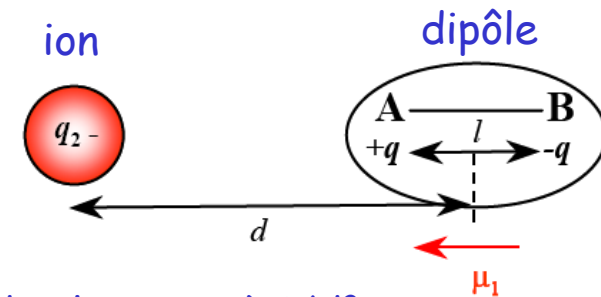
- Définition : attraction électrostatique entre 2 groupements ionisés de charges opposées
- Caractères
 - force attractive proportionnelle aux charges et inversement proportionnelle à leur distance ($1/d$) et à la constante diélectrique du milieu
 - agit à longue distance
 - pas d'effet directionnel
 - énergie attractive en milieu aqueux de l'ordre de 30 à 50 kJ/mole en valeur absolue.
- Remarque : dénomination de pont salin utilisée pour ce type d'interaction présente entre deux fonctions de charges opposées dans une protéine



□ Molécules chargées et interactions (suite)

- Interactions ion - dipôle permanent

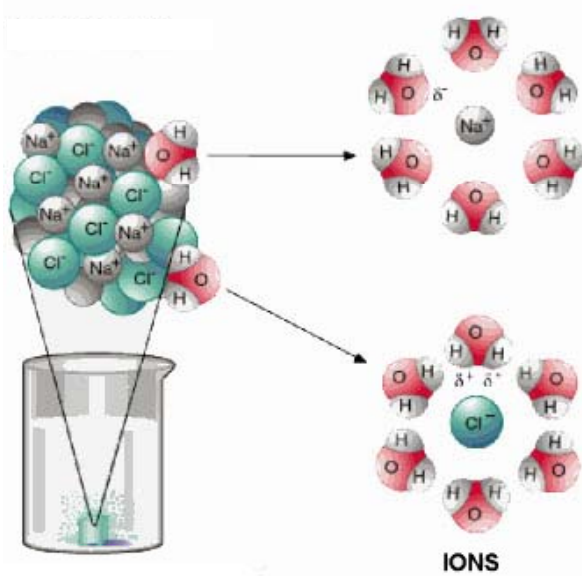
- Définition : interaction entre molécule chargée ou ion et une molécule polaire (= précisément situation d'une substance ionique mise dans l'eau)



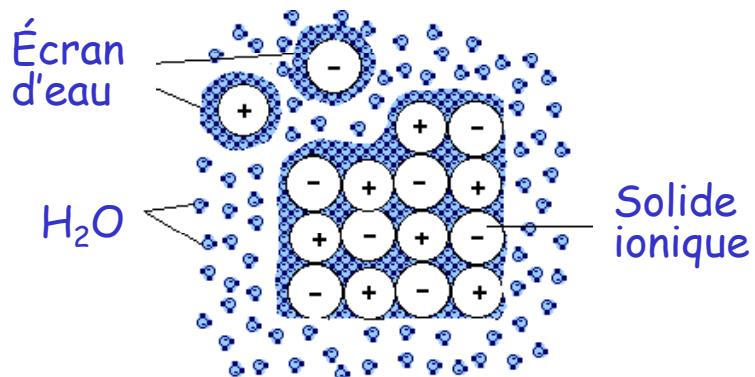
- Caractères
 - proportionnelle à charge et au moment dipolaire, et à $1/d^2$
 - liée à la nature de l'ion (anion > cation) et à sa taille (maximum si l'ion est fortement chargé et petit)
 - effet orienteur sur le dipôle
 - énergie attractive de l'ordre de 15 kJ/mole en valeur absolue.
- Responsable de la solvatation des ions dans l'eau
 - en présence d'eau
 - » composés ioniques se scindent en ions
 - » fonctions ionisables des molécules se présentent sous leur forme chargée
 - » charges électriques, positives ou négatives attirent molécules d'eau (dipôles permanents) → entouragement de molécules d'eau, organisé de ≠ manières

□ Molécules chargées et interactions (suite)

- Ionisation - solvatation



- dissociation entre espèces de charges opposées résulte de plusieurs phénomènes compétitifs :
 - agitation thermique favorise la dissociation
 - attraction électrostatique favorise le rapprochement
 - effet écran de l'eau (constante diélectrique = 80) s'oppose au rapprochement
- dans la solution
 - interactions ioniques entre ions à longue distance, plus ou moins empêchées par les molécules d'eau
 - interactions ion-dipôle entre les ions et l'eau à courte distance



explique solubilité dans l'eau des composés ioniques et diminution d'activité des ions en solution

suite

□ Molécules polaires et interactions entre dipôles

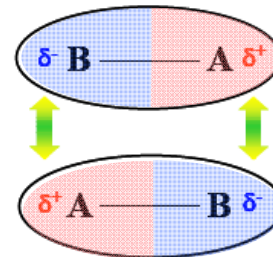
- molécules polaires caractérisées par
 - présence de liaison(s) polarisée(s),
 - absence de symétrie dans la molécule
- } donc un moment dipolaire résultant non nul
- interactions entre dipôles : 3 situations
 - Entre 2 dipôles permanents
 - Entre dipôle permanent et dipôle induit
 - Entre dipôle induit et dipôle induit

□ Molécules polaires et interactions (suite)

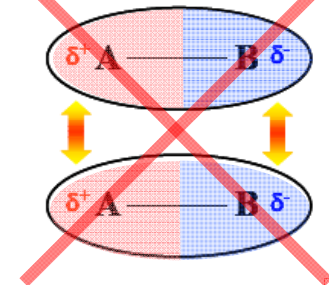
1. Interaction entre deux dipôles permanents

- dipôles permanents s'orientent spontanément de façon favorable : charges de signes opposés en face → attraction
- à l'état solide : dipôles figés

Attraction



Répulsion



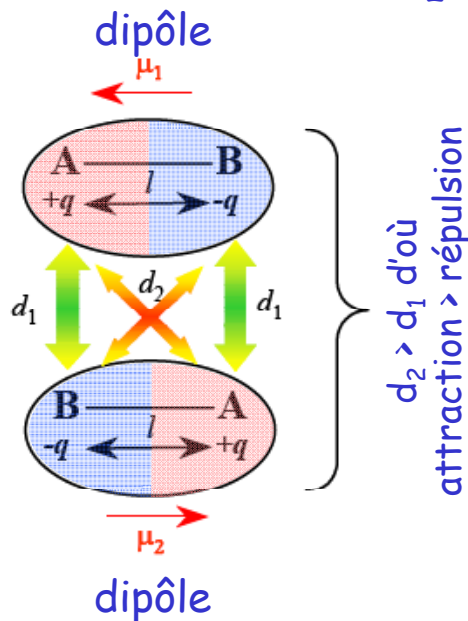
- force d'attraction proportionnelle à $1/d^3$
- faible élévation de température fait osciller et s'écarter les dipôles, diminuant la cohésion jusqu'à la fusion du solide

- dans les liquides : dipôles sont mobiles

- forces d'attraction proportionnelle à $1/d^6$
- statistiquement, tous les moments dipolaires s'annulent
- agitation thermique suffisante pour rompre les liaisons dipôle-dipôle → vaporisation du liquide

- énergie d'interaction entre dipôles permanents

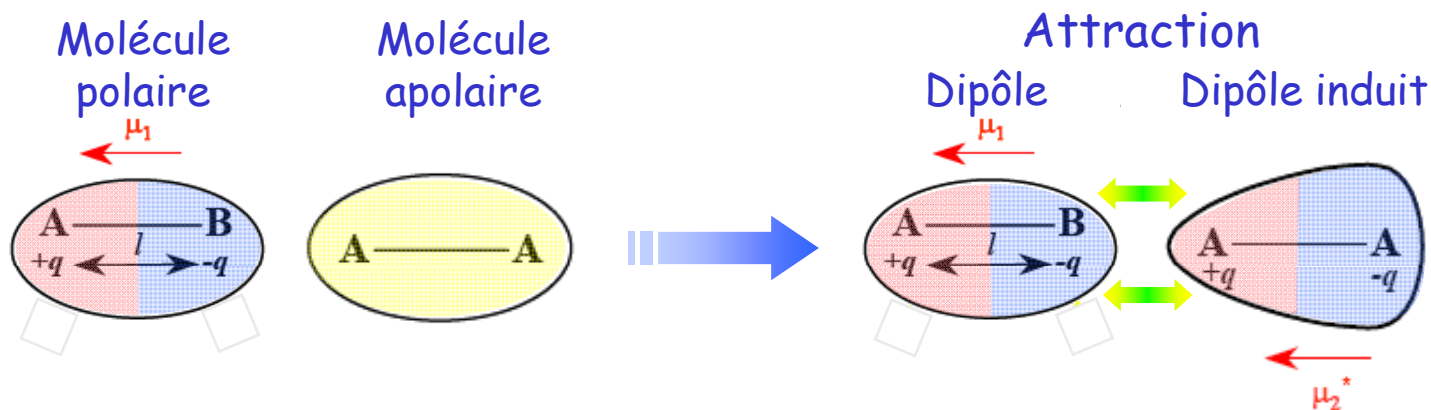
- est efficace à courte distance
- de l'ordre de 5 kJ/mole



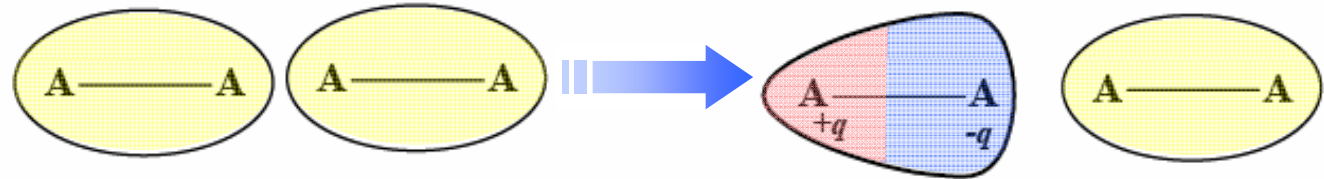
□ Molécules polaires et interactions (suite)

2. Interaction dipôle permanent - dipôle induit

- Considérons molécule non polaire, passant au voisinage d'un dipôle → déformation cortège électronique : polarisation par induction.
- Energie d'interaction moyenne
 - dépendante de grandeur du moment dipolaire permanent
 - proportionnelle à $1/d^6$
 - dépendante de polarisabilité de la molécule non polarisée
- interaction dipôle-dipôle induit explique la solubilité des substances non polaires comme I_2 , Br_2 , Cl_2 , O_2 , CO_2 dans l'eau.



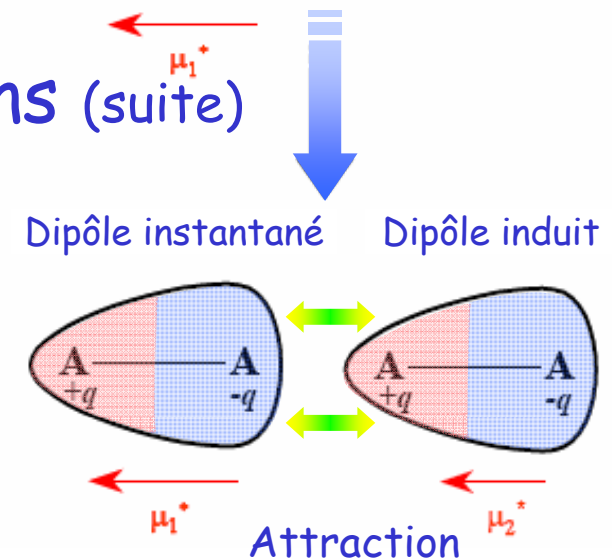
Molécule apolaire Molécule apolaire Dipôle instantané Molécule apolaire



□ Molécules polaires et interactions (suite)

3. Interaction dipôle instantané /dipôle induit

- molécule symétrique apolaire : moment dipolaire nul
- cependant, à tout instant dans toute molécule même non-polaire, mouvement des électrons peut créer une dissymétrie aléatoire du nuage électronique → confère à la molécule un moment dipolaire instantané
- apparition et disparition de ce moment → dans molécule voisine déplacement des charges électriques = apparition d'un moment induit qui réagit avec le premier
- dipôles instantanés étant fluctuants
 - création couplage entre oscillations des électrons des atomes voisins
 - attraction permanente entre ces atomes



□ Molécules polaires et interactions (suite)

4. Forces de Van der Waals

- Définition

ensemble des forces s'établissant entre dipôles

= forces d'attraction intermoléculaires responsables de la cohésion des liquides et des solides

- Caractères

- responsables de nombreuses propriétés physiques (solubilité, changement d'état, viscosité)
- expliquent que substances apolaires (benzène, gaz rares, CCl_4 ...) peuvent former des phases condensées et des solutions
- d'autant plus grandes que les électrons sont nombreux et la molécule étendue

- Remarques

- interactions dipôle permanent - dipôle permanent dominant les forces intermoléculaires entre molécules polaires
- interactions dipôle instantané - dipôle induit dominant les forces intermoléculaires entre molécules peu ou pas polaires et fortement polarisables
- interactions dipôle instantané-dipôle induit toujours présentes, même entre molécules polaires qui possèdent déjà un moment dipolaire permanent

Interactions dipôles - dipôles

- 1) Dipôles permanents - dipôles permanents
- 2) Dipôles permanents - dipôles induits
- 3) Dipôles instantanés - dipôles induits

- Exemples

- répartition en pourcentage entre les diverses formes d'interaction

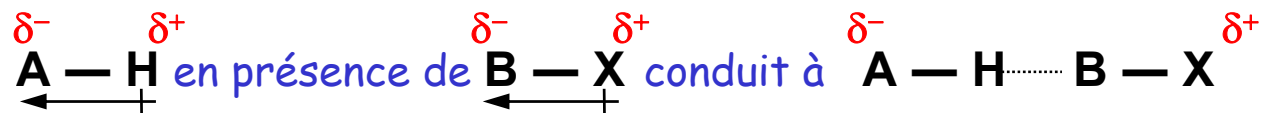
Composé	Dipôle permanent - dipôle permanent	Dipôle permanent - dipôle induit	Dipôle instantané - dipôle induit
Tétrachlorure de carbone CCl_4	0	0	100
Ethanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	42	10	48
Benzène C_6H_6	0	0	100
Chlorobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	13	9	78
Phénol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	14	9	77
Eau H_2O	85	5	10

□ Molécules polaires et interactions (suite)

5. Cas particulier des interactions hydrogène

• Définition

interaction dipôle permanent - dipôle permanent particulière faisant intervenir spécifiquement l'atome d'hydrogène présente chaque fois qu'un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif est à proximité d'un autre atome électronégatif impliqué dans un dipôle permanent.



• Constitution

✓ résulte du "partage" d'un atome d'hydrogène entre 2 atomes très électronégatifs

✓ Pour que interaction hydrogène se forme, il faut :

1) un atome électronégatif (O ou N) lié à l'atome d'hydrogène par une liaison covalente polarisée de type σ pour former le groupe A — H, ou groupe donneur

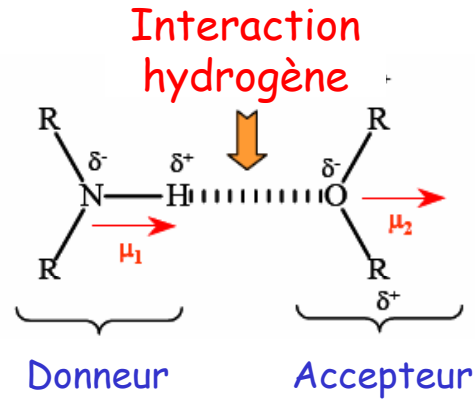
2) un second atome électronégatif (O, N ou F), à proximité, qui doit posséder une fraction de charge négative et une paire d'électron libre, appelé groupe accepteur

✓ Atome d'hydrogène est

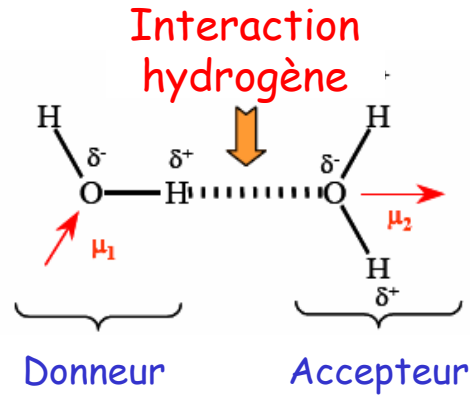
- lié de façon covalente avec un des atomes électronégatif
- en interaction électrostatique avec l'autre

Remarque : le doublet libre de l'accepteur contribue à stabiliser l'interaction

Interactions dipôles - dipôles



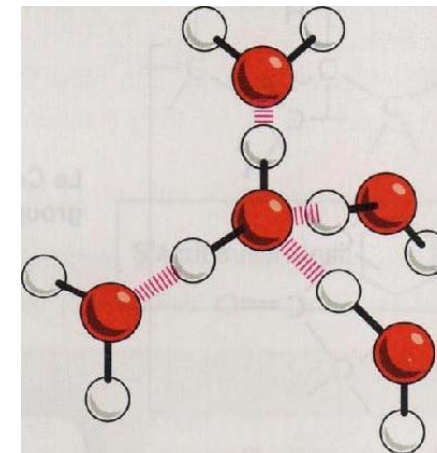
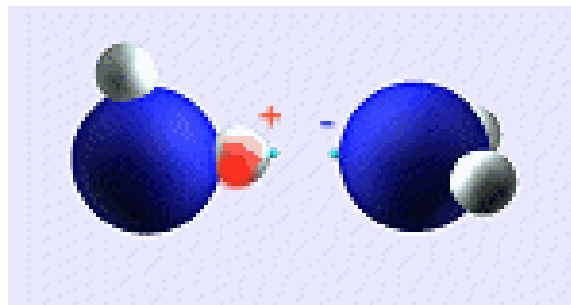
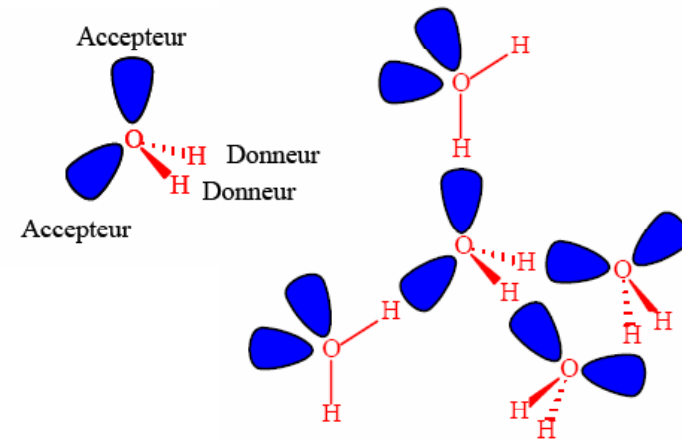
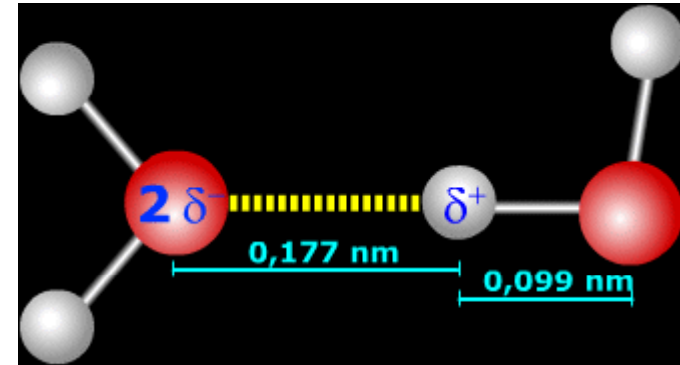
2 molécules différentes



2 molécules identiques

Interaction hydrogène		A — H B	
Type	Energie (kJ x mol ⁻¹)	Longueur AB (pm)	Distance HB (pm)
O — H O	- 12 à - 33	270	~ 170
N — H O	- 12 à - 17	290 - 300	180 - 200
O — H N			
N — H N	- 12 à - 20	310	~ 200

Exemple de l'eau

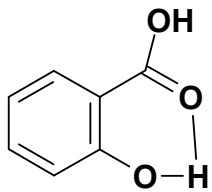


- Cas particulier des interactions hydrogène (suite)
 - Caractères
 - énergie de liaison de 15 à 50 kJ/mol
 - » supérieure à celle des interactions dipôle-dipôle,
 - » maximum lorsque les 3 atomes impliqués $X - H \cdots Y$ sont alignés \rightarrow effet orienteur important dans la disposition relative des molécules concernées
 - » beaucoup plus faible que celles des liaisons covalentes
 - atomes plus éloignés que dans une liaison covalente
 - en raison de leur énergie relativement élevée, il peut leur est donné le nom de liaison hydrogène
 - Classification
 - *Interactions hydrogène intermoléculaires* : entre atomes appartenant à des molécules \neq
 - » \rightarrow modifications de certaines propriétés physiques : augmentation des températures d'ébullition, de la viscosité, de la tension de vapeur et de la constante diélectrique
 - » Exemples : eau, alcools, acides carboxyliques, amides
 - *Interactions hydrogène intramoléculaires* : entre atomes appartenant à une même molécule

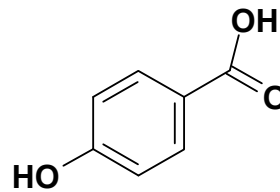
- Exemples

1) Cas des petites molécules : apparition d'une individualité plus marquée de la molécule, généralement variation des températures d'ébullition, de la viscosité et de l'acidité

Exemple : acide hydroxybenzoïque



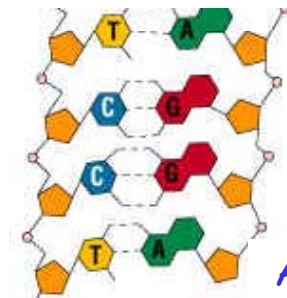
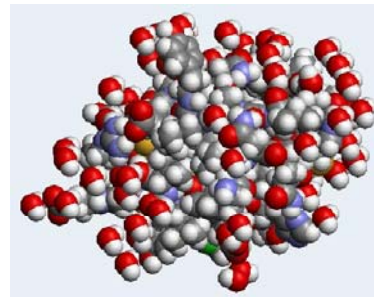
ortho-hydroxy
 $pK_1 = 2,8$; $pK_2 = 12,3$



para-hydroxy
 $pK_1 = 4,3$; $pK_2 = 9,8$

2) Cas des macromolécules : accumulation d'un grand nombre d'interactions hydrogène → stabilité accrue et caractéristiques conformationnelles particulières

Exemple : protéines, acides nucléiques



ADN

Interactions : importance

- Interactions vont conditionner
 - Solubilité
 - Etat physique
 - Structures tridimensionnelles
 - Réactivité des macromolécules

Biochimie

suite

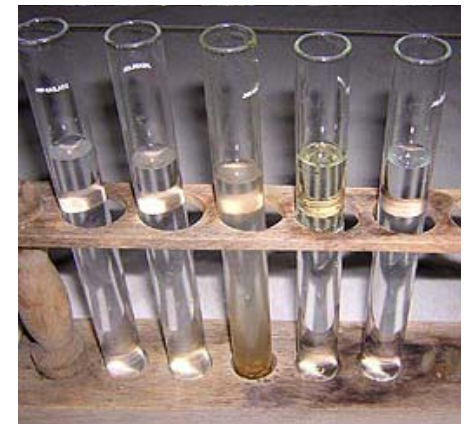
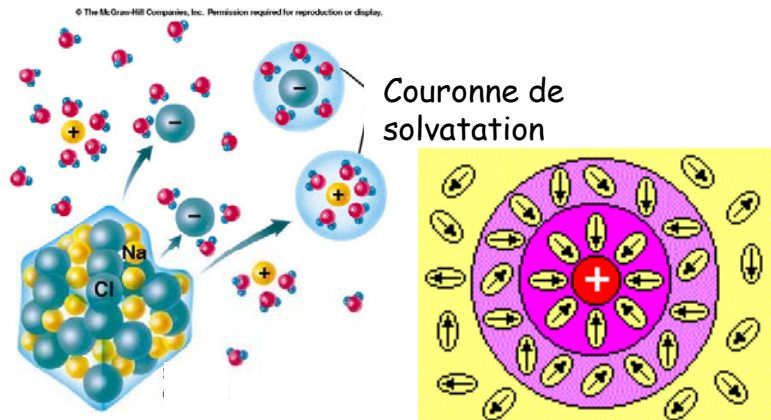
□ Interactions et solubilité

Solubilité des solides, liquides et gaz dans les liquides se résume ainsi :

1. Molécules très polaires sont solubles ou miscibles dans l'eau ou les solvants polaires (solubilité augmentée si des interactions hydrogène peuvent se former)
 - Exemples : méthanol dans l'eau, eau dans l'acétone, chlorure d'hydrogène et ammoniac dans l'eau, NaCl dans l'eau
- Eau peut dissoudre

les solides ioniques : par interactions ion-dipôle (solvatation)

les composés polaires (dits hydrophiles) : par interactions hydrogène

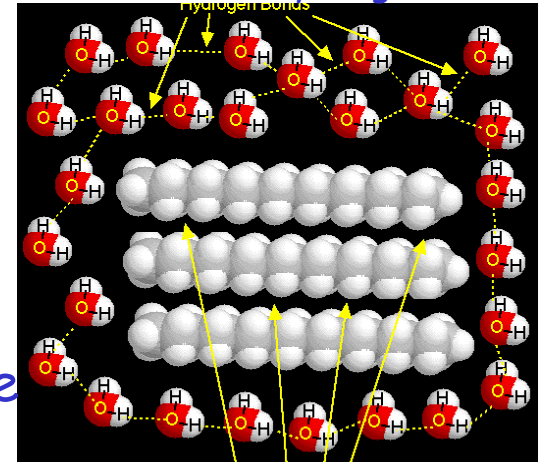


□ Interactions et solubilité (suite)

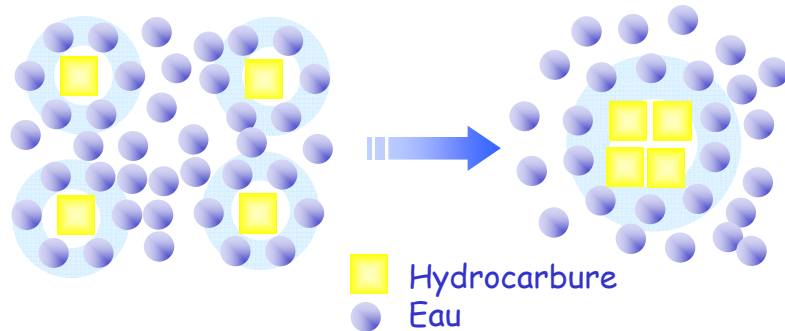
2. Molécules non polaires ne sont pas solubles ou miscibles dans l'eau

- Exemple : l'huile et l'eau, l'essence et l'eau
- molécules non polaires associées par des interactions dipôles induits - dipôles induits
- molécules d'eau ont tendance à rester groupées pour entourer et isoler les composés non polaires, ce qui diminue l'énergie potentielle du mélange qui demeure hétérogène

Interactions hydrogène



Interactions van der Waals



L'hydrophobie résulte

- de la tendance des molécules d'eau à interagir ensemble par des interactions hydrogène
- du regroupement naturel des molécules d'eau qui abaisse l'énergie potentielle du système

L'hydrophobie ne résulte pas d'une répulsion entre molécules d'eau et d'alcane : il n'y a que des forces d'attraction en jeu !

suite

□ Interactions et état de la matière

- Constituants de la matière

- Soumis en permanence à l'agitation thermique
- Maintenus par interactions de cohésion

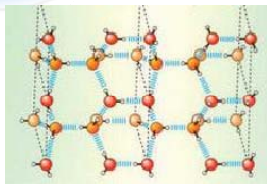
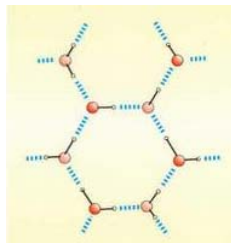
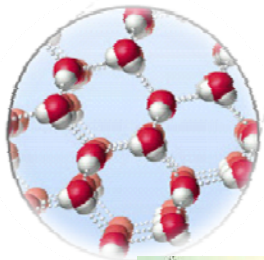
- Exemple de l'eau

Eau solide : glace $\xrightarrow{\Delta}$ *Eau liquide* $\xrightarrow{\Delta}$ *Eau gaz : vapeur*

Édifice organisé

Maximum d'interactions
hydrogène

r O-O : 0,28 nm

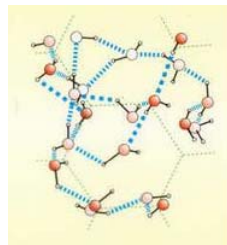
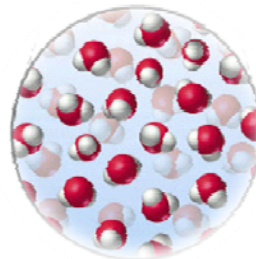


Édifice désorganisé

Interactions hydrogène
changeantes

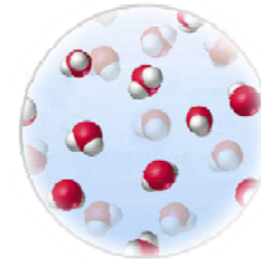
r O-O : 0,23 à 0,32 nm

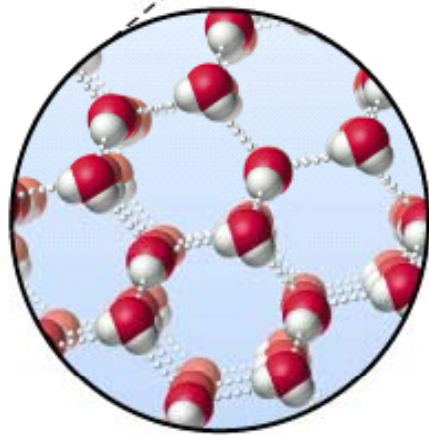
(état plus condensé)



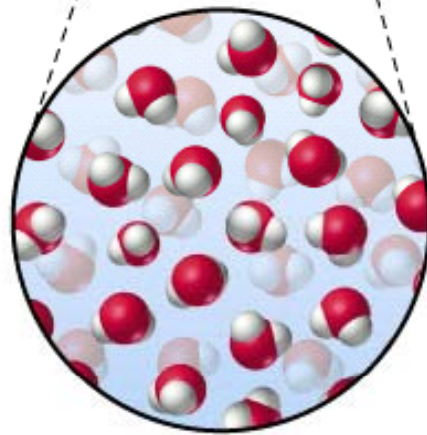
Plus d'édifice

Plus d'interactions
hydrogène

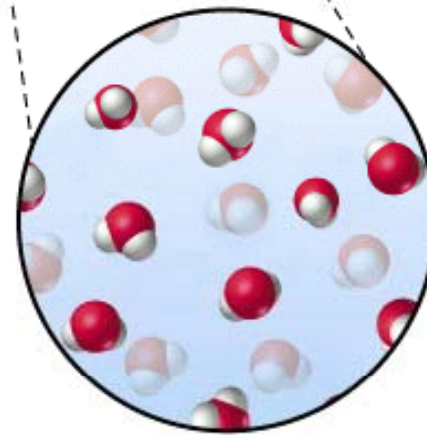




(a)



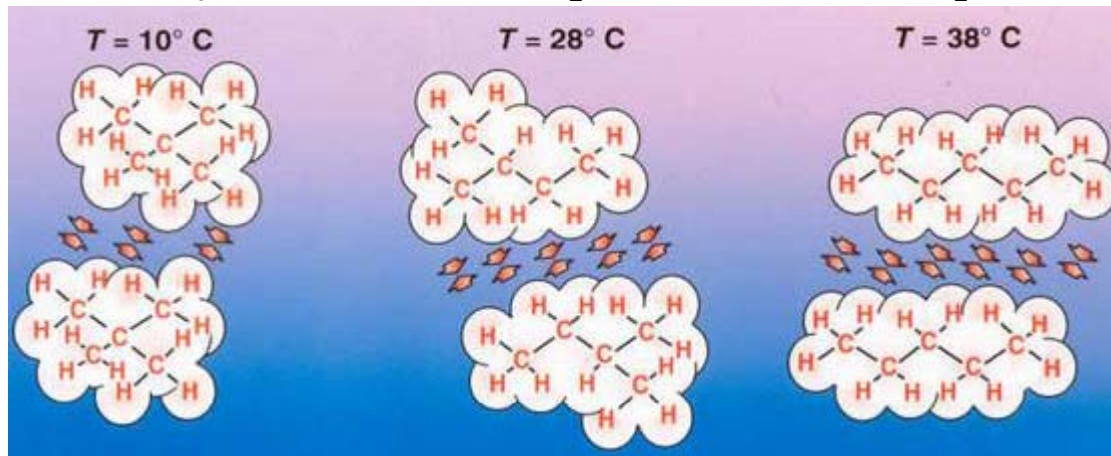
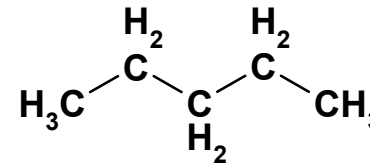
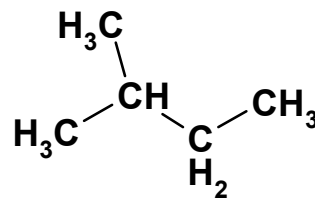
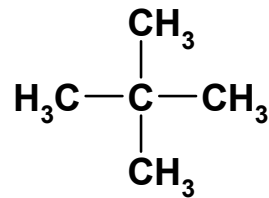
(b)



(c)

suite

- Exemple des alcanes



Molécules plus longues → plus d'interactions de Van der Waals
→ augmentation de la T° de vaporisation

Alcanes : à température ambiante


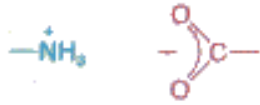

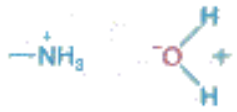
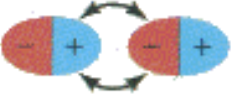

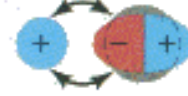
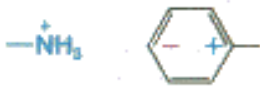
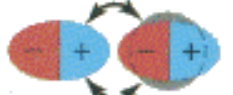
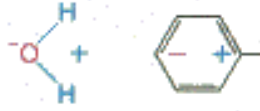
- pour les valeurs de $n < 4$: état gazeux (propane),
- pour $5 < n < 18$: état liquide (hexane),
- pour $n > 18$: état solide (paraffine)

Conclusion

□ *Caractères généraux des interactions*

- sont de nature électrostatique
- concernent des molécules (ou des gaz rares) : couche électronique externe est saturée
- distance entre partenaires supérieure rayon covalence :
 \geq somme des rayons de Van der Waals
- force : $< 30\text{-}40$ kJ/mole
- dépendantes de la température et des conditions physico-chimiques
- durée de vie courte
- très nombreuses entre les partenaires
- permet de stabiliser la structure tridimensionnelle et d'assurer les contacts entre molécules

suite

Interaction	Force	Fonction énergie-distance	Exemple
Ion-ion	Forte ++	$1/r$, portée relativement longue	 
Ion-dipôle	Forte	$1/r^2$, courte portée dépend de l'orientation	 
Dipôle-dipôle	Moyenne	$1/r^6$, courte portée effet orienteur	 
Ion-dipôle induit	Faible	$1/r^6$, très courte portée dépend de la polarisabilité	 
Dipôle-dipôle induit	Très faible	$1/r^6$, portée extrêmement courte	 
Interaction hydrogène	Moyenne	Nécessite H effet orienteur	