

5. Les interactions intermoléculaires

Questions fondamentales du chapitre 5:

Qu'est qui détermine l'état d'un composé (i.e. gaz, liquide ou solide) aux conditions normales?

Quels sont les types de forces intermoléculaires?

Littérature Chapitre V

Atkins et Jones: Principes de *Chimie* :

Chapitre 5: Liquides et Solides

Forces Intermoléculaires

5.1 La formation des phases condensées

5.2 Forces Ion-Dipôle

5.3 Forces Dipôle-Dipôle

5.4 Forces de London

5.5 La liaison hydrogène

Littérature Chapitre V

Atkins and Jones: Chemical Principles, the Quest for Insight

Chapter 5: Liquids and Solids

Intermolecular Forces

5.1 The Formation of Condensed Phases

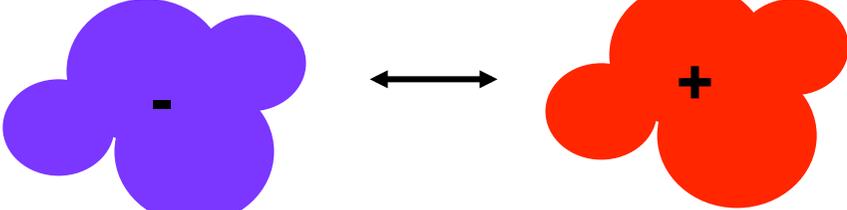
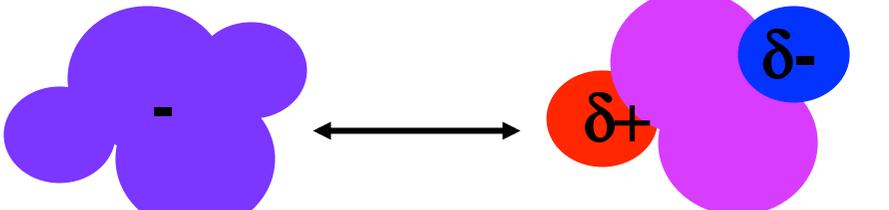
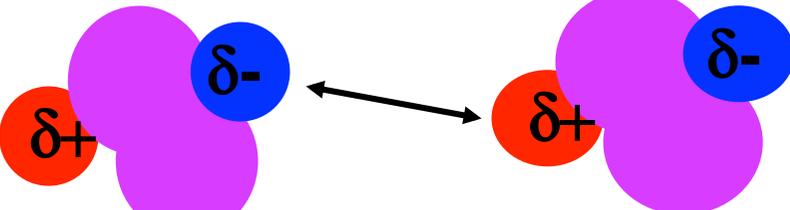
5.2 Ion-Dipole Forces

5.3 Dipole-Dipole Forces

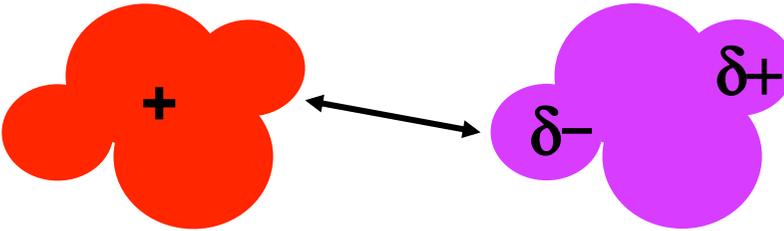
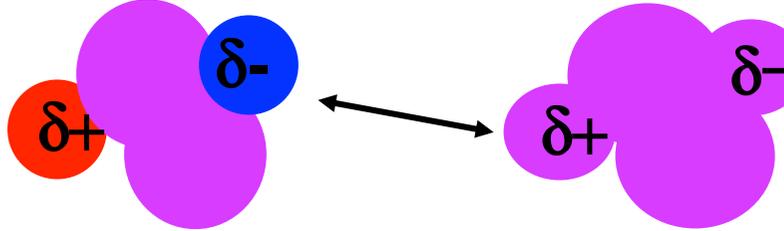
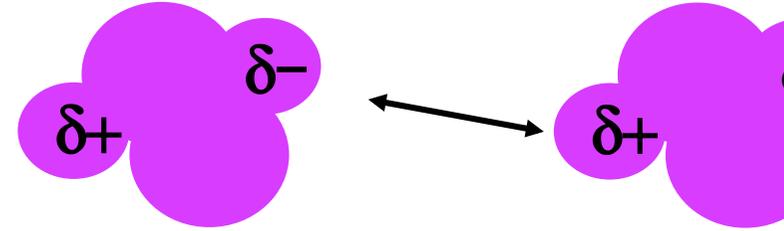
5.4 London Forces

5.5 Hydrogen Bonding

Les interactions intermoléculaires

 <p>monopôle ClO_4^-</p> <p>monopôle NH_4^+</p>	Interaction	force relative
ion - ion	1000	
 <p>monopôle CO_3^{2-}</p> <p>dipôle permanent molécule polaire H_2O</p>	Ion - dipôle	100
 <p>dipôle permanent H_2O</p> <p>dipôle permanent H_2O</p>	dipôle - dipôle cas spécial: liaison hydrogène	10 100

Les interactions intermoléculaires

		Interaction	force relative
 <p>monopôle Na⁺</p> <p>dipôle induit CH₄</p>	<p>ion - dipôle induit</p>	<p>10</p>	
 <p>dipôle permanent H₂O</p> <p>dipôle induit CH₄</p>	<p>dipôle – dipôle induit</p>	<p>1-10</p>	
 <p>dipôle instantané CH₄</p> <p>dipôle instantané CH₄</p>	<p>dipôle instantané – dipôle instantané forces de London= Forces de dispersion Interaction van der Waals</p>	<p>1</p>	

Les interactions ion – ion



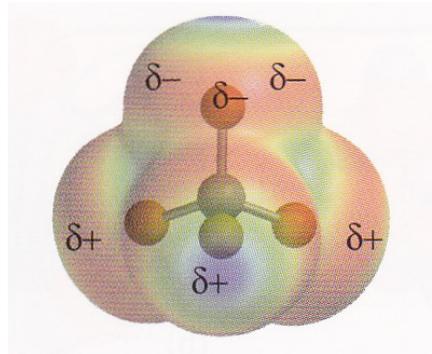
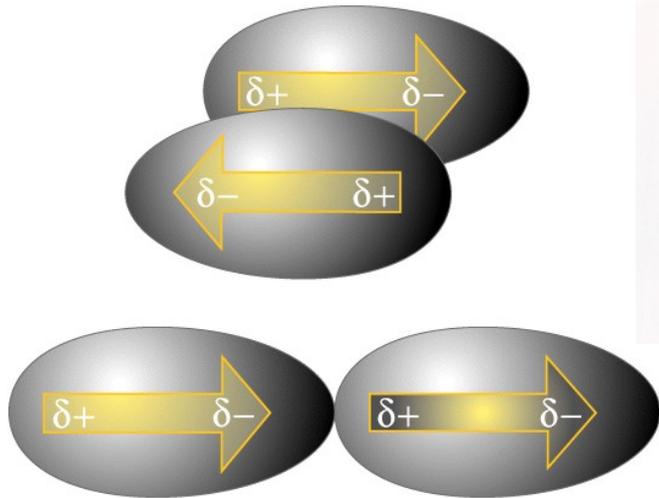
$$E = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

**Interaction coulombienne
entre deux molécules
chargées (ions).**

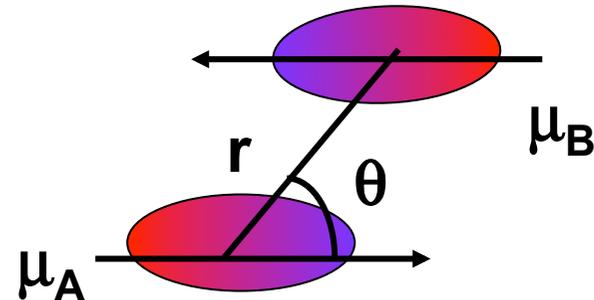
Energies typiques=250 kJ mol⁻¹

Les interactions dipôle – dipôle

L'interaction dipôle – dipôle concerne les molécules qui contiennent des liaisons polaires, i.e. qui possèdent un **moment dipolaire permanent** (μ)



CH₃Cl



$$E_{AB} = -\frac{\mu_A \mu_B}{r^3} [3 \cos^2 \theta - 1]$$

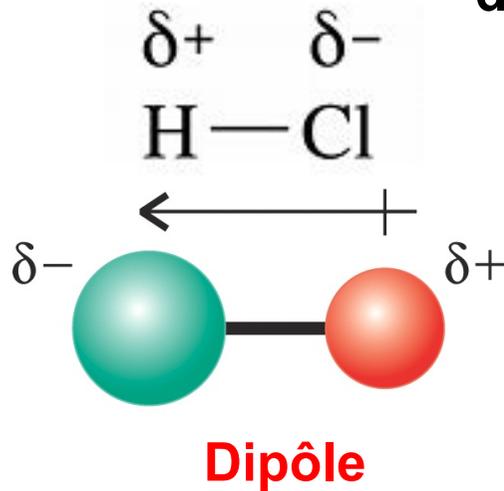
Les dipôles s'alignent pour maximiser l'interaction électrostatique
→ en compétition avec l'énergie thermique (rotation de la molécule)

Les composés de molécules polaires ont des **points de fusion et d'ébullition plus élevés** que ceux des molécules apolaires

Energies typiques = 2 kJ mol⁻¹

Rappel: moments dipolaires permanents

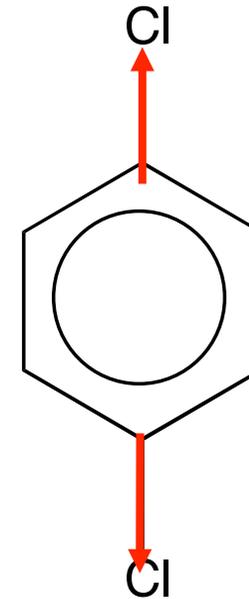
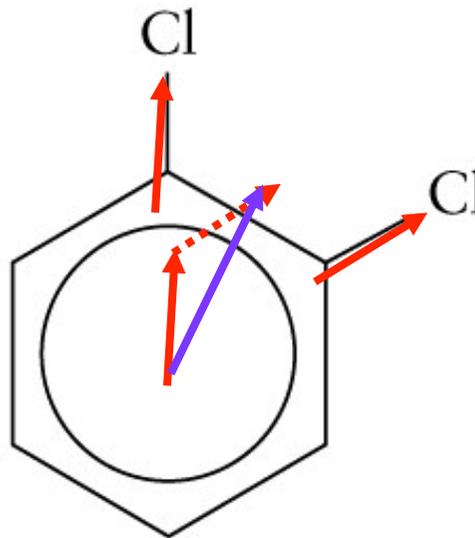
$\Delta EN > 0$, liaison polaire: le doublet est plus proche de l'atome le plus électronégatif



Moments dipolaires
en Debye 1 D =
 $3.33564 \cdot 10^{-30}$ Cm

$$\mu = \sum_i q_i \vec{r}_i$$

Addition vectorielle



- * CO₂: 0
- * CO: 0.112
- * O₃: 0.53

- * H₂O gaz: 1.85
- * HCN : 2.98
- * cyanamide CN₂H₂: 4.27
- * KBr: 10.41

L'électronégativité selon Pauling

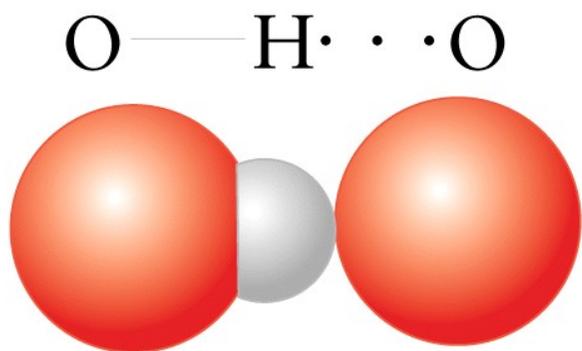
Period	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A										
1	H 2.1																
2	Li 1.0	Be 1.5															
3	Na 0.9	Mg 1.2															
4	K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.7	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
5	Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
6	Cs 0.7	Ba 0.9	La* 1.1	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2
7	Fr 0.7	Ra 0.9	Ac† 1.1														

*Lanthanides: 1.1–1.3
†Actinides: 1.3–1.5

Les liaisons H-F, H-O, H-N et H-Cl sont particulièrement polaires!

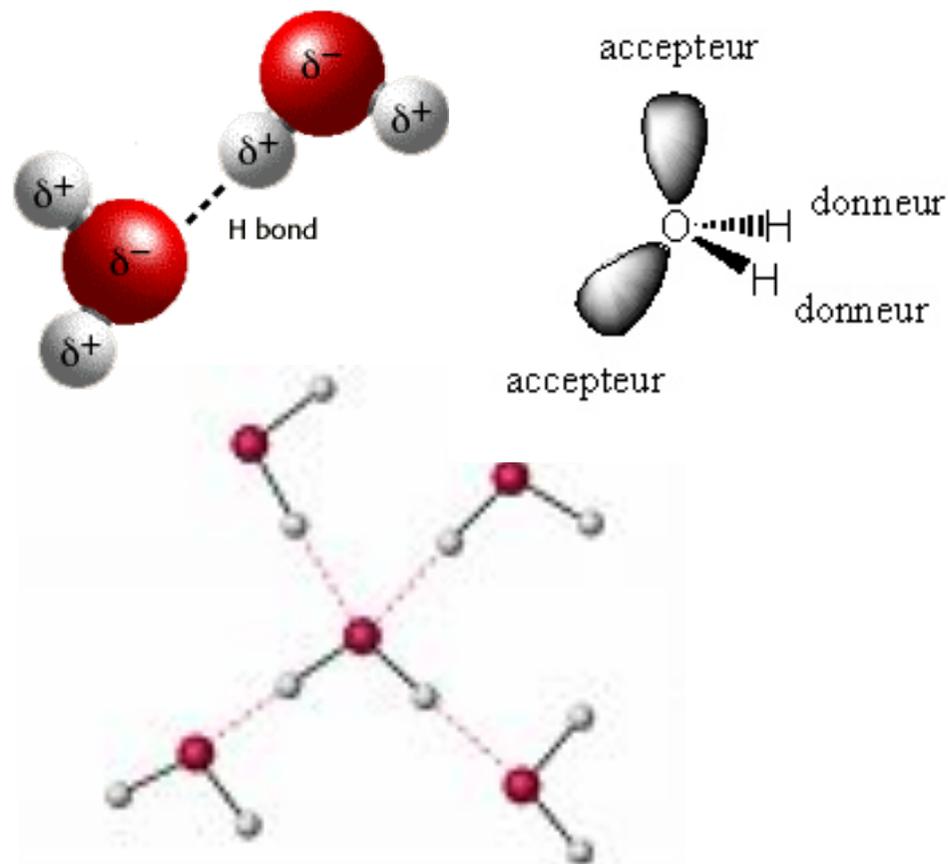
Liaison hydrogène ou pont hydrogène

La liaison hydrogène se forme lorsque des atomes d'hydrogène sont liés à l'oxygène, l'azote ou au fluor (**H-F, H-O, H-N**). C'est l'interaction intermoléculaire la plus forte (10% de la force d'une liaison covalente)



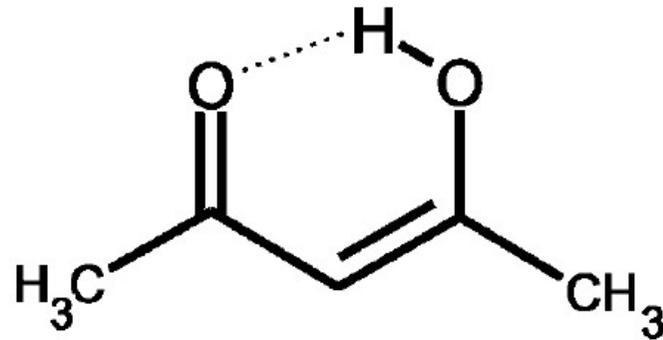
8 Hydrogen bond

La liaison hydrogène est responsable des **points de fusion et d'ébullition anormalement élevés de H_2O , HF , NH_3** .



La liaison hydrogène intermoléculaire:
e.g. réseau de liaisons hydrogènes de l'eau

Liaison hydrogène ou pont hydrogène



**Exemple de liaison hydrogène
intramoléculaire**

Forces typiques

L' énergie d'un pont hydrogène peut être faible (1-2 kJ mol⁻¹) ou très forte (40 kJ mol⁻¹ pour l'ion HF₂⁻).

énergies typiques:

O—H...:N	(29 kJ/mol)
O—H...:O	(21 kJ/mol)
N—H...:N	(13 kJ/mol)
N—H...:O	(8 kJ/mol)

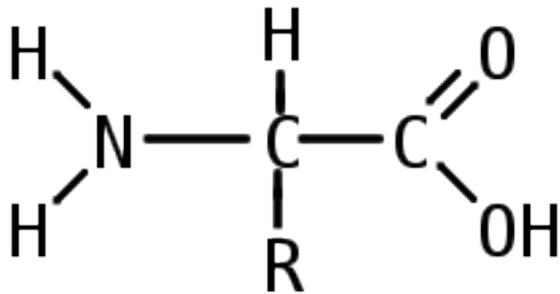
La liaison hydrogène en biologie

Les molécules biologiques contiennent de nombreux groupes polaires

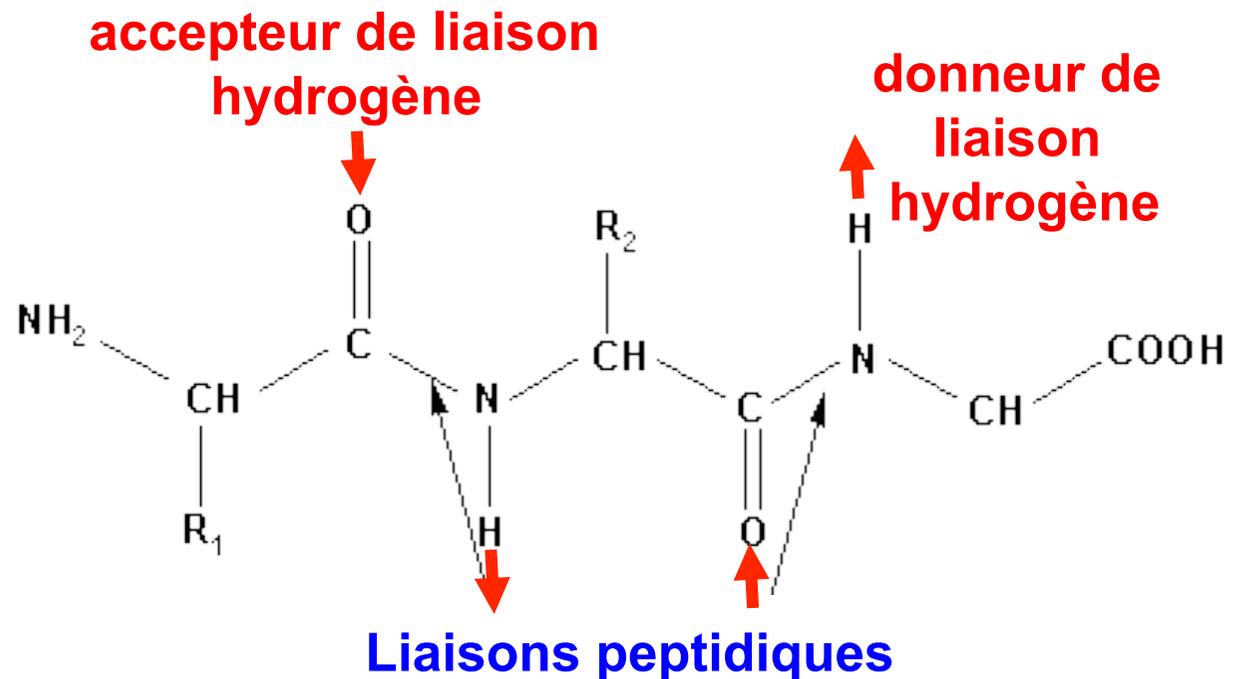
Les protéines:

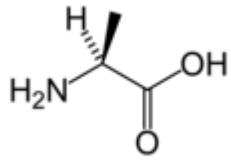
Une protéine, est une macromolécule composée d'une chaîne (ou séquence) d'acides aminés liés entre eux par des liaisons peptidiques.

acide aminé

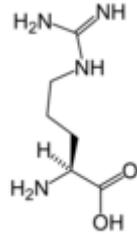


20 R différents → 20 acides aminés

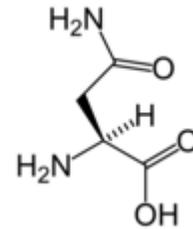




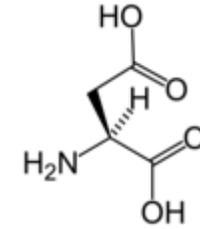
L-Alanine (Ala / A)



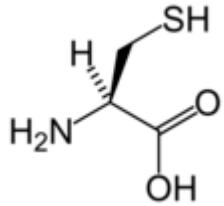
L-Arginine (Arg / R)



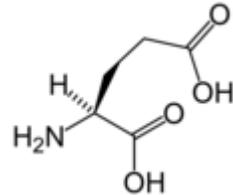
L-Asparagine (Asn / N)



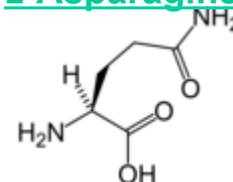
Acide L-aspartique (Asp / D)



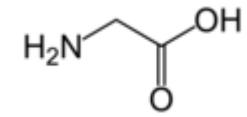
L-Cystéine (Cys / C)



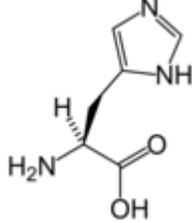
Acide L-glutamique (Glu)



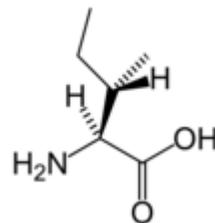
L-Glutamine (Gln / Q)



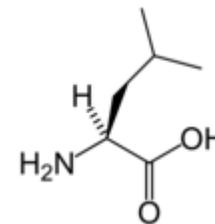
Glycine (Gly / G)



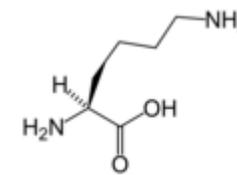
L-Histidine (His / H)



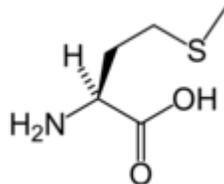
L-Isoleucine (Ile / I)



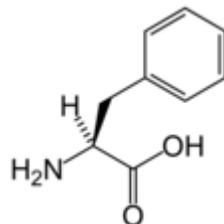
L-Leucine (Leu / L)



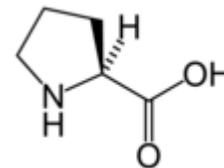
L-Lysine (Lys / K)



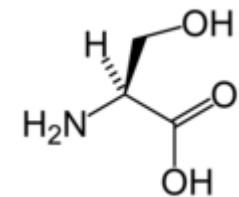
L-Méthionine (Met / M)



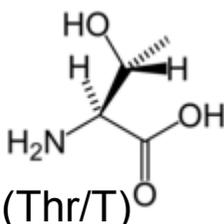
L-Phénylalanine (Phe / F)



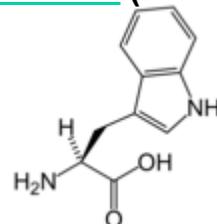
L-Proline (Pro / P)



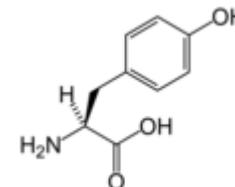
L-Sérine (Ser / S)



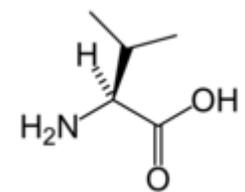
L-Thréonine (Thr/T)



L-Tryptophane (Trp / W)

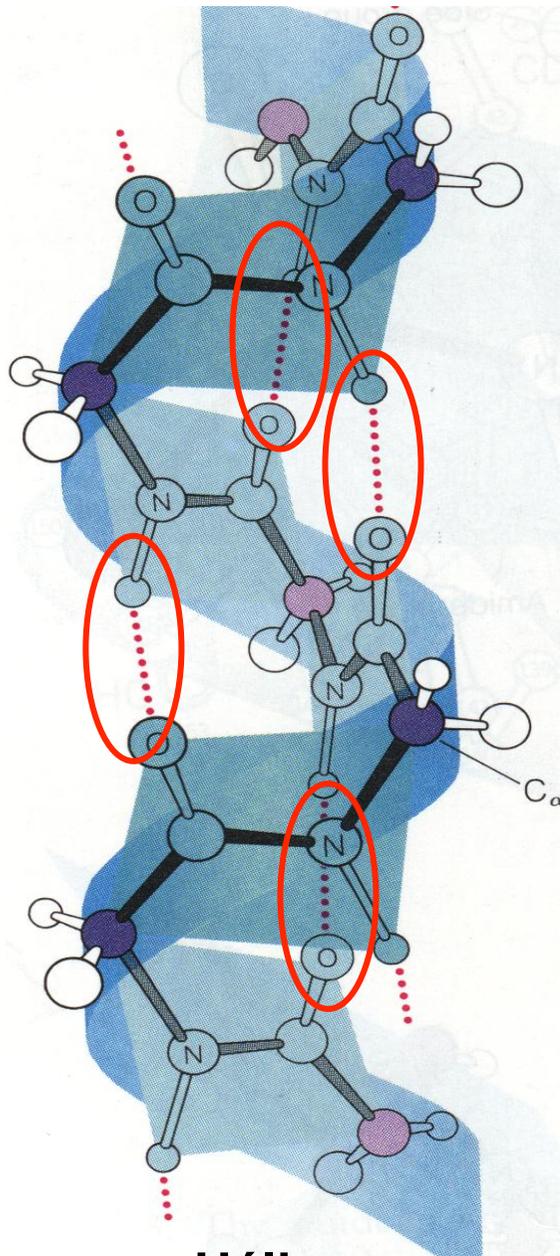


L-Tyrosine (Tyr / Y)

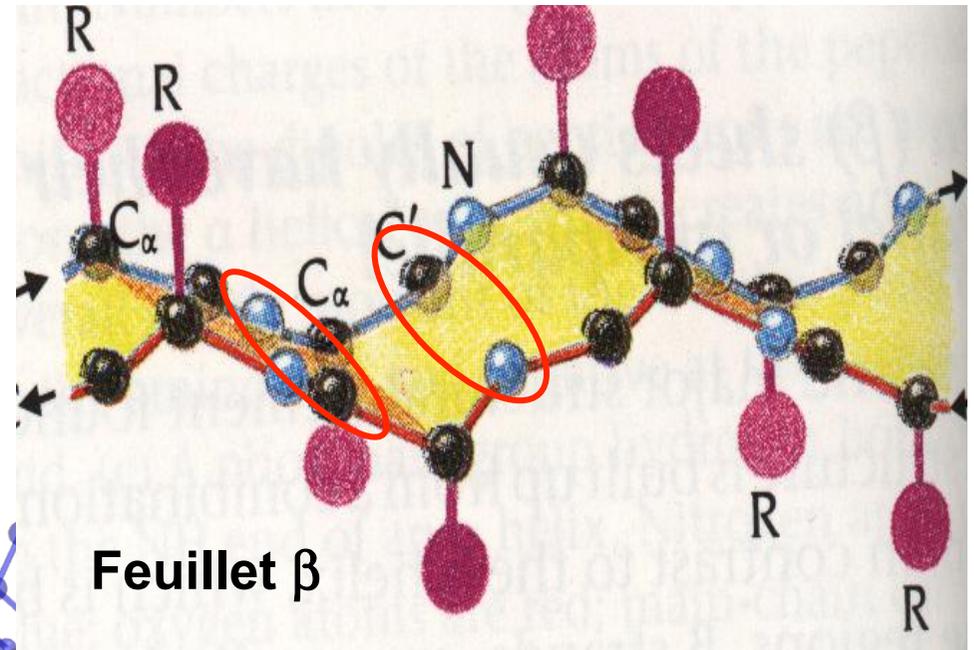


L-Valine (Val / V)

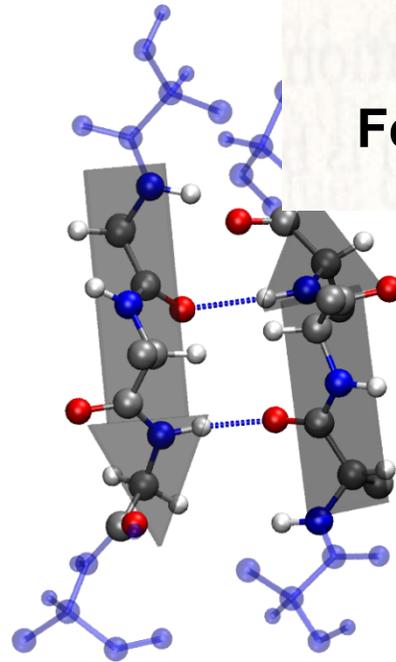
La liaison hydrogène en biologie



Hélice α



Feuillet β

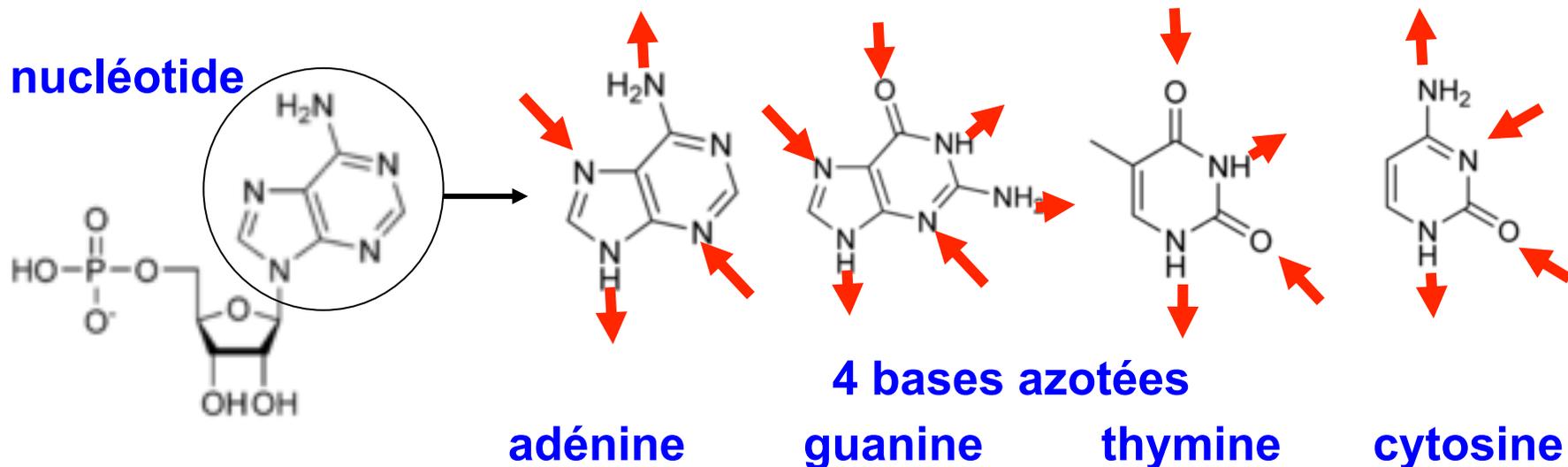


Les liaisons hydrogènes sont responsables de la structure secondaire des protéines

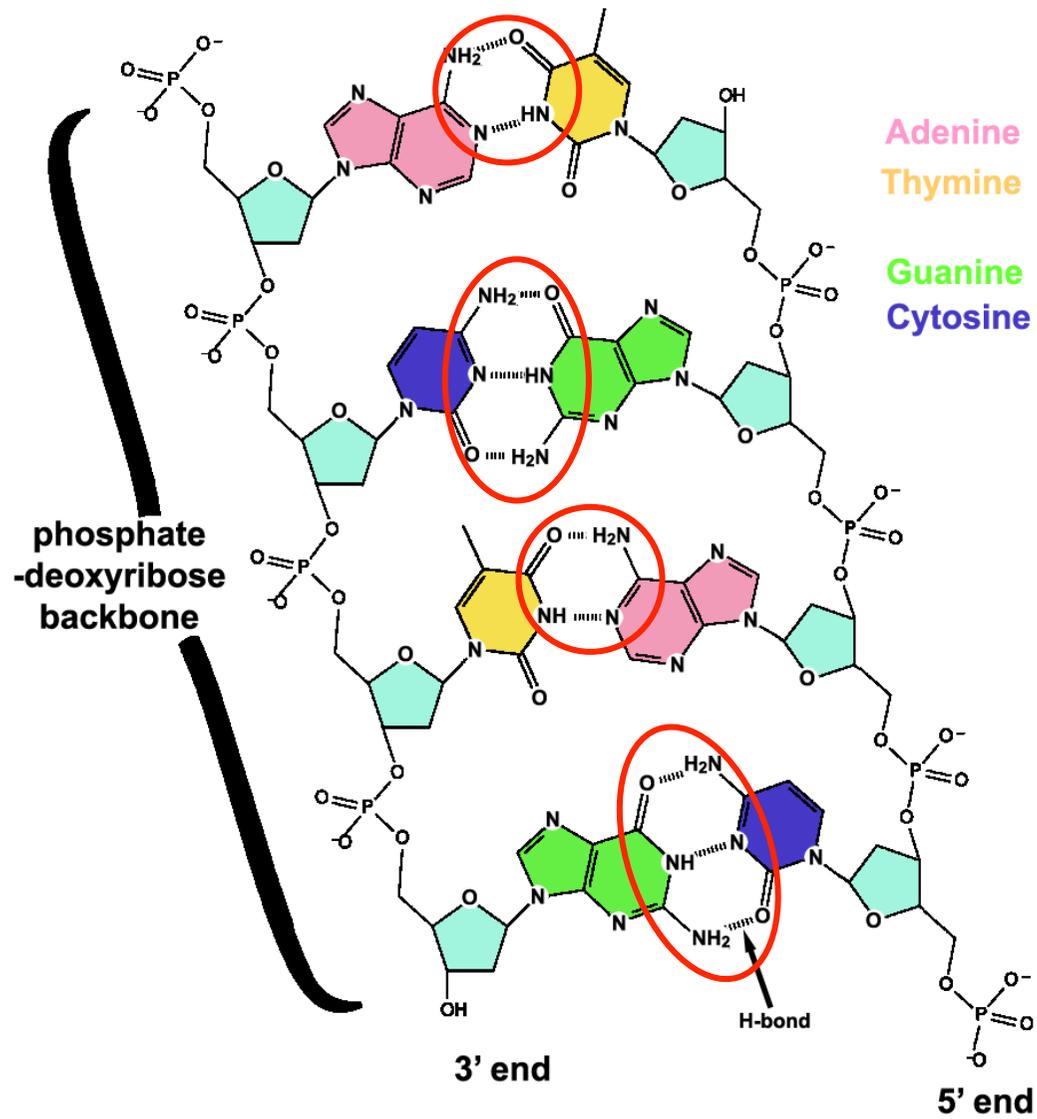
La liaison hydrogène en biologie

Acides nucléiques par exemple l'ADN:

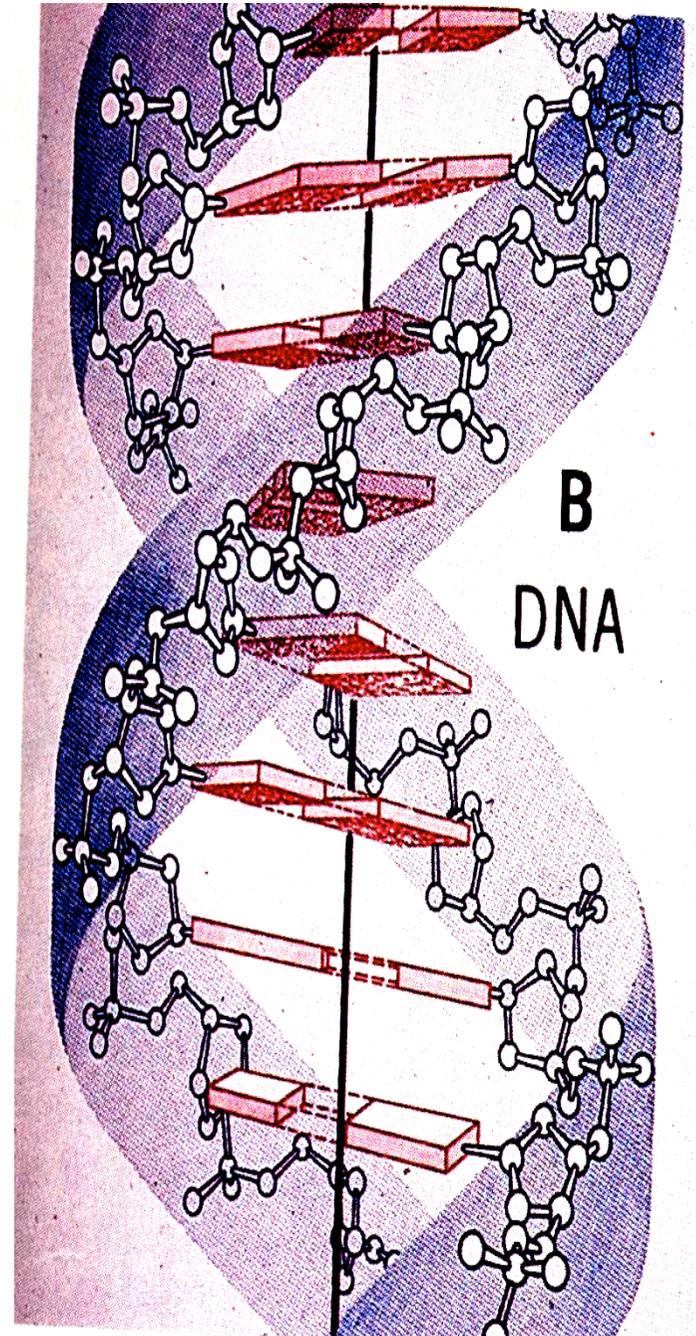
L'acide désoxyribonucléique (ADN) est un polymère de bases désoxyribonucléiques, plus communément appelées **nucléotides**. Chaque nucléotide est constitué d'un groupe **phosphate** lié au **désoxyribose**, un sucre, lui-même lié à une **base azotée**.



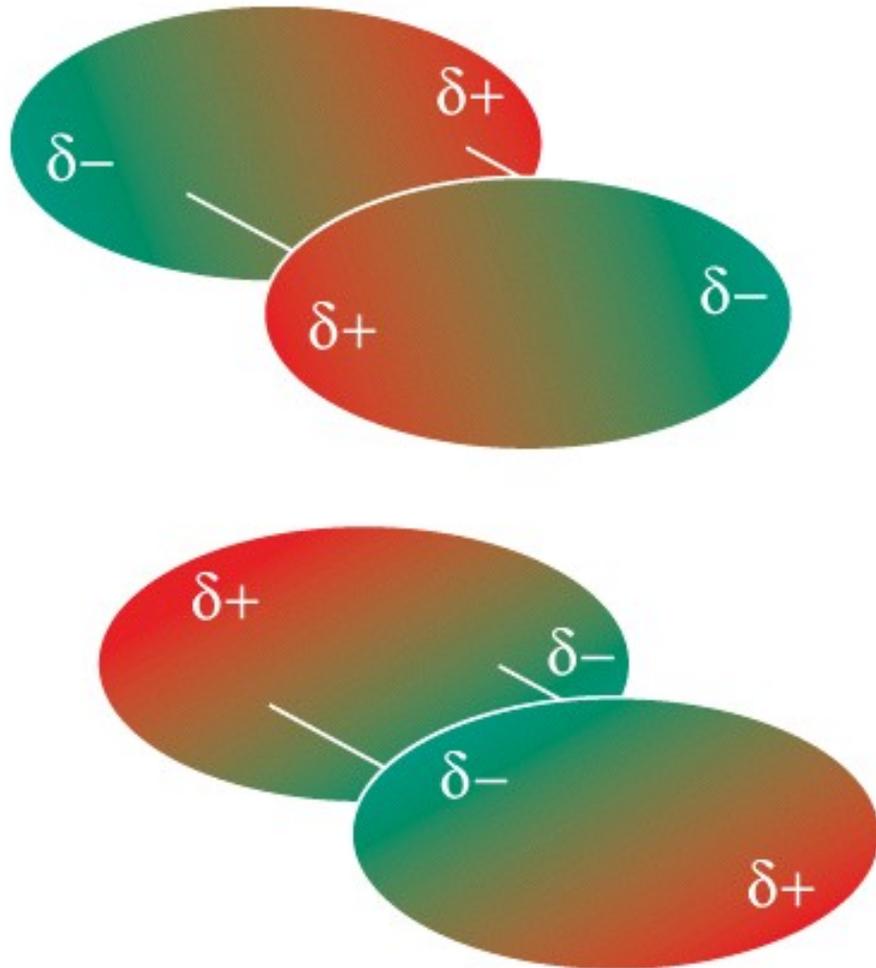
La structure double hélice de l'ADN



Paires de bases Watson-Crick



Forces de London (dispersion)



Energies typiques = 2 kJ mol⁻¹

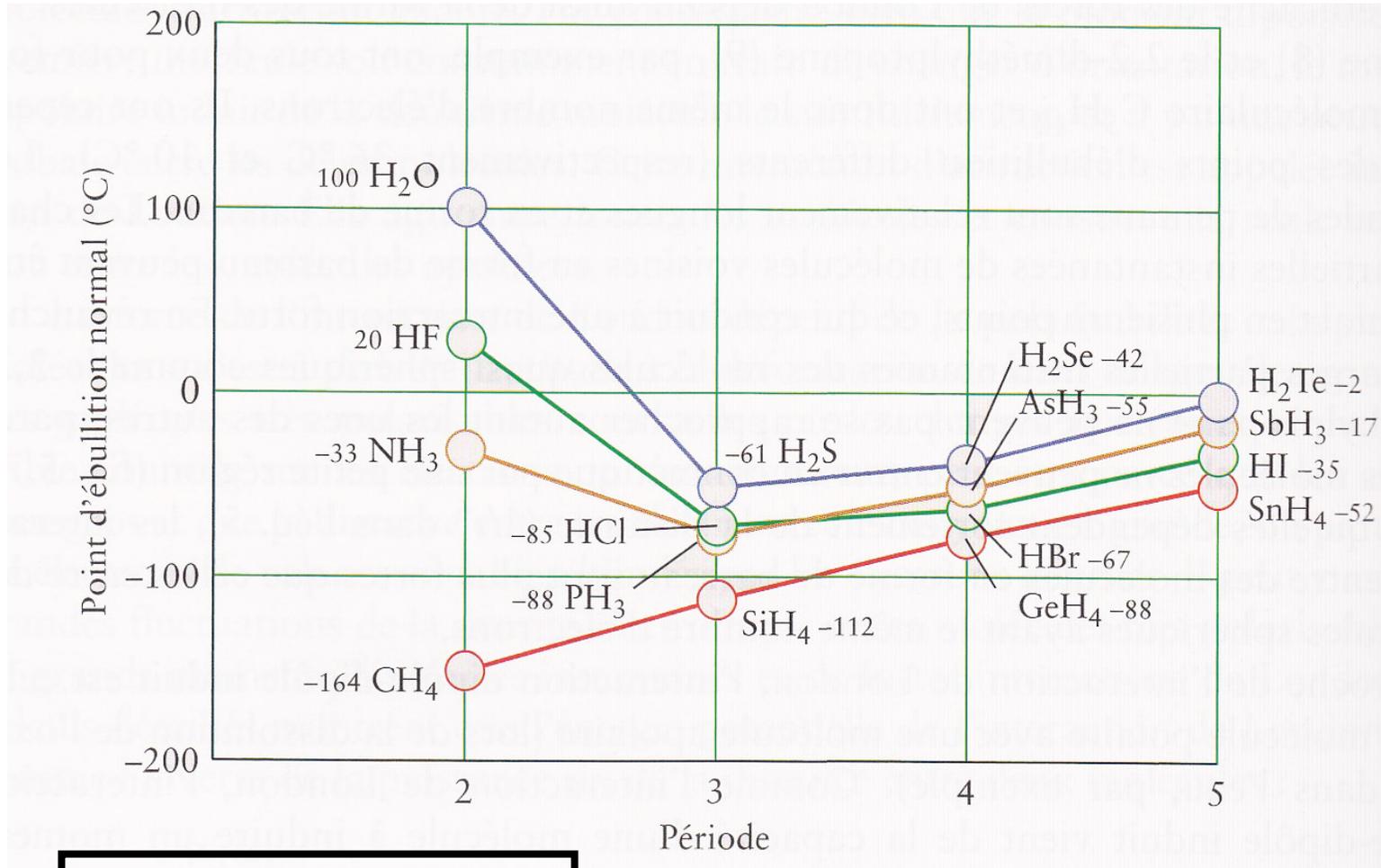
Les interactions de London sont dues à des interactions entre des **moments dipolaires instantanés** causées par des fluctuations de charges spontanées. Elles sont moins fortes que les interactions entre les dipôles permanents mais proportionnelles au nombre d'électrons, au volume et à la polarisabilité

$$E^{disp} = \frac{\alpha_A \alpha_B I_A I_B}{2(I_A + I_B) r^6}$$

α : polarisabilité

I : énergie d'ionisation

Forces de London (dispersion)



$$E^{disp} = \frac{\alpha_A \alpha_B I_A I_B}{2(I_A + I_B) r^6}$$

α : polarisabilité
 I : énergie d'ionisation

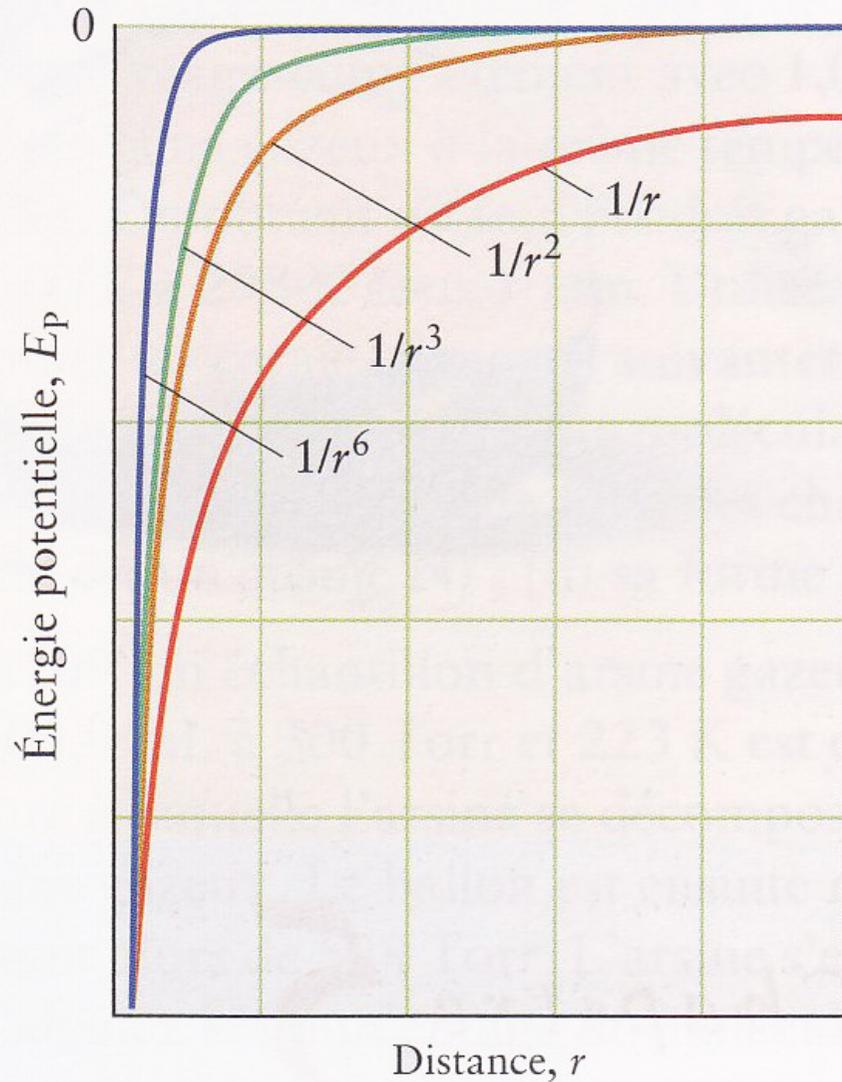
Interactions intermoléculaires

Substance	Melting point, °C	Boiling point, °C	Substance	Melting point, °C	Boiling point, °C
Noble gases			Small inorganic species		
He	— [†]	-269 (4.2 K)	H ₂	-259	-253
Ne	-249	-246	N ₂	-210	-196
Ar	-189	-186	O ₂	-218	-183
Kr	-157	-153	H ₂ O	0	100
Xe	-112	-108	H ₂ S	-86	-60
Halogens			NH ₃	-78	-33
F ₂	-220	-188	CO ₂	—	-78s [†]
Cl ₂	-101	-34	SO ₂	-76	-10
Br ₂	-7	59	Organic compounds		
I ₂	114	184	CH ₄	-182	-162
Hydrogen halides			CF ₄	-150	-129
HF	-93	20	CCl ₄	-23	77
HCl	-114	-85	C ₆ H ₆	6	80
HBr	-89	-67	CH ₃ OH	-94	65
HI	-51	-35	glucose	142	d [†]
			sucrose	184d [†]	—

Résumé: interactions intermoléculaires

Type d'interaction	Dépendance de la distance	Énergie typique (kJ/mol)	commentaire
ion-ion	$1/r$	250	ions uniquement
ion-dipôle	$1/r^2$	15	ions et molécules polaires
dipôle-dipôle Liaisons hydrogène	$1/r^3$	20	Molécules contenant O, N, F partageant un H.
dipôle-dipôle	$1/r^3$	2	Molécules polaires statiques, alignées (solide, basse T)
dipôle-dipôle	$1/r^6$	0.6	En rotation (gaz, haute T)
London (dispersion)	$1/r^6$	<1	Tous les types de molécules

interactions intermoléculaires vs distance



Les interactions entre deux ions diminuent moins vite avec la distance ($1/r$) que celles entre deux dipôles instantanés ($1/r^6$)

À maîtriser

- Prédire les forces relatives des interactions intermoléculaires.
- Identifier les molécules qui peuvent prendre part à des liaisons hydrogène.
- Expliquer d'où viennent les forces de London et comment elles varient avec la polarisabilité et la taille d'un atome ou d'une molécule.
- Prédire l'ordre relatif des points d'ébullition ou de fusion de deux substances à partir de l'intensité de leur forces intermoléculaires.