

Ch.C2 Forces intermoléculaires

Dans ce chapitre

I. Polarisation des liaisons	2
I.1. Critère de polarisation d'une liaison	2
I.2. Classement des liaisons polarisées	3
II. Forces de van der Waals	3
II.1. Les dipôles électriques	3
II.2. Moment dipolaire d'une molécule	3
II.3. Paramètres influençant les interactions dipôle – dipôle	4
II.4. Forces de VAN DER WAALS et températures de changement d'état	5
III. La liaison hydrogène	5
III.1. Présentation de la liaison hydrogène	5
III.2. Exemples concrets	6
III.3. Bases azotées des acides nucléiques	6
IV. Les interactions ioniques	7
V. Comparaison des interactions	7
VI. Hydrophobie - hydrophilie	8
VI.1. Composés hydrophobes	8
VI.2. Application en biologie : les membranes phospholipidiques	8
VII. Application : la chromatographie	9
VII.1. Principe général	9
VII.2. Vocabulaire de la chromatographie	9
VII.3. chromatographie sur couche mince (CCM)	9
VII.4. Chromatographie sur colonne	10
VII.5. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	10

Introduction : températures de changement d'état

La température minimale possible – **le zéro absolu** – se trouve à -273°C . À cette température, tous les corps sont **solides**.

Les espèces chimiques suivantes se vaporisent toutes à basse température, avec cependant quelques différences.

He	N ₂	O ₂	CH ₄	éther	H ₂ O
-269	-196	-183	-162	35	+100

TAB. 1 – Températures d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$).

Comment expliquer ces différences de températures d'ébullition ?

Lors du passage du solide au liquide, puis du liquide au gazeux, les molécules sont **de plus en plus espacées**. Augmenter la température pour provoquer la fusion ou l'ébullition consiste donc à **fournir de l'énergie pour séparer les molécules**.

Les températures de changement d'état reflètent donc la difficulté à séparer les molécules.

Le fait que les molécules puissent exister à l'état solide ou liquide, ne peut s'expliquer que par l'**existence de forces attractives entre molécules voisines** : les **forces intermoléculaires**.

Il existe trois types de forces intermoléculaires :

- les forces de VAN DER WAALS
- la liaison hydrogène
- les interactions ioniques

I. Polarisation des liaisons

I.1. Critère de polarisation d'une liaison

Définition : électronégativité

On appelle **électronégativité** d'un atome sa capacité à attirer vers lui les électrons d'une liaison covalente.

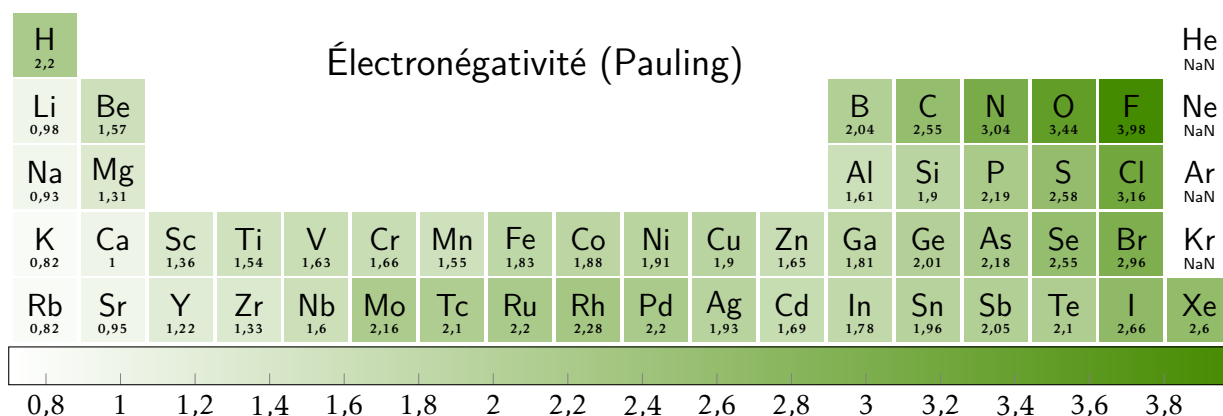


FIG. 1 – Évolution de l'électronégativité des éléments dans le tableau périodique. Les 4 atomes les plus électronégatifs sont F, O, Cl et N.

Électronégativité des 4 atomes les plus répandus dans les milieux biologiques :



Dans une liaison covalente entre deux atomes d'électronégativités différentes, les électrons de liaison sont décalés vers l'atome le plus électronégatif.

Critère de définition d'une liaison polarisée

On considère qu'une liaison covalente A — B est **polarisée** si la différence d'électronégativité entre les atomes A et B est **supérieure à 0,4**.

L'atome le plus électronégatif acquiert un excédent de charge négative, et l'atome le moins électronégatif un déficit de charge négative, c'est-à-dire un excédent de charge positive.

Ces charges sont appelées **charges partielles**, et sont représentées ainsi sur une formule :



I.2. Classement des liaisons polarisées

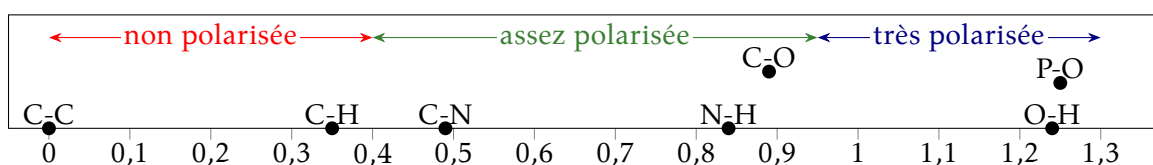


FIG. 2 – Quelques liaisons courantes classées par **différence d'électronégativité**.

II. Forces de van der Waals

II.1. Les dipôles électriques

On appelle **dipôle** un ensemble de deux charges électriques opposées, à distance fixe l'une de l'autre.

Pour caractériser un dipôle, on peut définir une grandeur vectorielle : **le moment dipolaire** $\vec{\mu}$.

Une liaison polarisée, avec ses charges partielles, peut être modélisée par un moment dipolaire : c'est un vecteur dirigé vers l'atome **le moins électronégatif**.

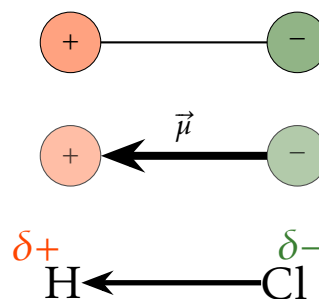


FIG. 3 – Application du modèle du dipôle à la liaison H-Cl. La **pointe** de la flèche désigne toujours l'atome **positif**.

II.2. Moment dipolaire d'une molécule

Pour des molécules comportant quelques liaisons autour d'un atome central, on définit **le moment dipolaire de la molécule** comme **la somme des moments dipolaires de ses liaisons**.

molécules polaires

On qualifie de **polaires** les molécules ayant un **moment dipolaire** non nul.
Dans le cas contraire, les molécules sont dites **apolaires**.

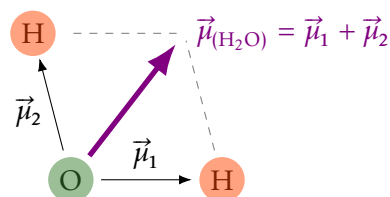


FIG. 4 – Construction du moment dipolaire de la molécule d'eau.

La molécule de CO_2 est **apolaire**, car son moment dipolaire est nul.

Cet exemple montre que *la présence de liaisons polarisées ne suffit pas* à juger du caractère polaire ou apolaire de la molécule. Sa **géométrie** joue un rôle important ; l'outil vectoriel est donc adapté.

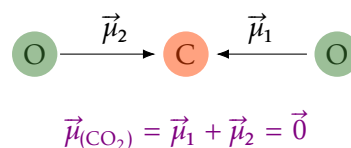
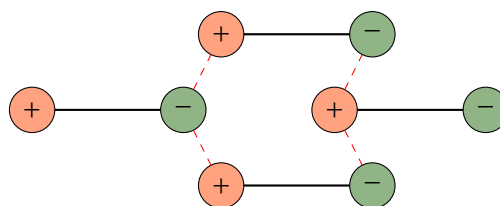


FIG. 5 – Construction du moment dipolaire de la molécule CO_2 .

II.3. Paramètres influençant les interactions dipôle – dipôle

On appelle **forces de van der Waals** les interactions attractives entre molécules se comportant comme des dipôles.

FIG. 6 – Schématisation d'un exemple d'interactions entre dipôles. Les charges opposées s'attirent et occasionnent des forces attractives entre molécules voisines.



L'expression « forces de VAN DER WAALS » regroupe des interactions différentes ; certaines interactions se produisent même entre composés **apolaires**. On peut lister les principaux paramètres qui influent sur la plupart des interactions dipôle – dipôle :

Distance entre les molécules. Les interactions sont plus intenses en phase solide qu'en phase liquide. Elles sont négligeables en phase gazeuse.

Moment dipolaire. La présence de liaisons polarisées ($\text{O}-\text{H}$, $\text{N}-\text{H}$, $\text{C}-\text{O}$) rend les interactions plus intenses.

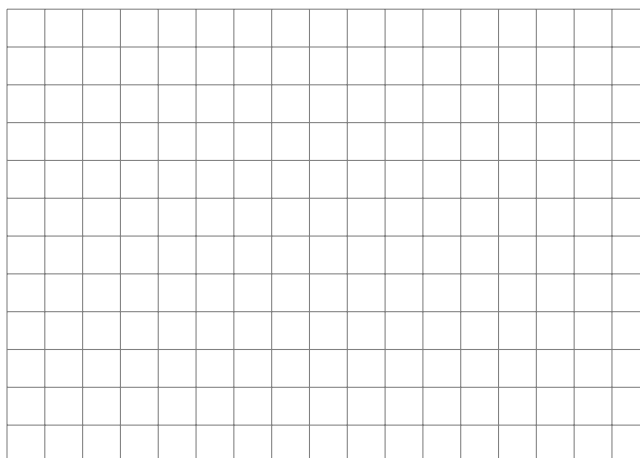
Taille des atomes. Certaines interactions sont favorisées si les molécules portent des atomes de grande taille, avec un cortège électronique étendu.

Nombre d'atomes. Certaines interactions augmentent en fonction du nombre d'atomes dans la molécule.

Ces paramètres sont particulièrement utiles pour **comparer l'intensité des interactions dipôle – dipôle** pour des molécules de structure similaire.

TAB. 2 – Comparaison de températures d'ébullition de molécules similaires.

a	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	+1°C
b	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	+4°C
c	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-42°C
d	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	-0,5°C
e	$\text{H}-\text{S}-\text{H}$	-60°C
f	$\text{H}-\text{Se}-\text{H}$	-41°C



II.4. Forces de van der Waals et températures de changement d'état

Les éléments de la 16^e colonne du tableau périodique forment des composés avec 2 atomes d'hydrogène. Puisque ces molécules sont de structure similaire, on peut interpréter facilement des différences dans leurs propriétés physiques.

On observe (FIG. 7) que les températures de chan-

gement d'état de ces composés augmentent régulièrement de H_2S à H_2Te .

On interprète cette tendance par une **augmentation de l'intensité des forces intermoléculaires** à mesure que **la taille des atomes** augmente.

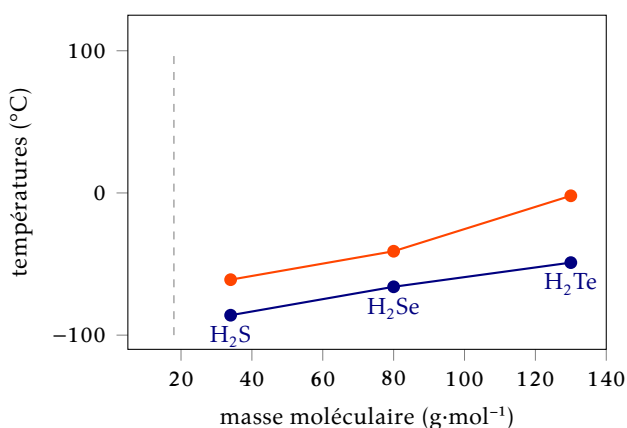


FIG. 7 – Températures de changement d'état des composés du type H_2O .

Compléter ce graphique avec les températures de fusion et d'ébullition de l'eau.

On note **une irrégularité** spectaculaire pour l'eau, qui ne peut pas s'expliquer par la taille des atomes. Elle est due à une force intermoléculaire de nature différente des forces de VAN DER WAALS, et qui fait l'objet du paragraphe suivant.

III. La liaison hydrogène

Cette interaction est d'une importance considérable pour expliquer de très nombreuses propriétés physiques et chimiques, en particulier pour l'eau, pour de nombreuses molécules biologiques, ainsi que pour l'étude de l'ADN.

III.1. Présentation de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène

Une **liaison hydrogène** met en jeu **3 atomes** A, H et B :

- l'atome A – très électronégatif – est relié à un atome H par une liaison covalente.
- l'atome B – lui aussi très électronégatif – appartient à une molécule voisine.

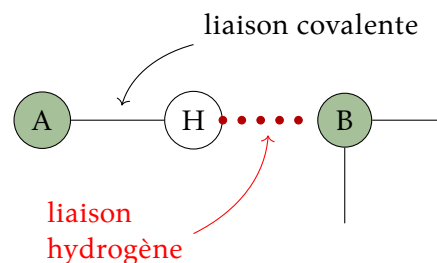


FIG. 8 – Principe de formation d'une liaison hydrogène. A et H appartiennent à la même molécule. La liaison hydrogène est représentée en **tirets** ou en **pointillés** pour éviter la confusion avec une liaison covalente.

Cette situation ne se produit que pour une différence d'électronégativité suffisamment élevée entre l'atome H et les atomes A et B (voir FIG. 7).

En pratique, les rôles des atomes A et B sont joués par Cl, O ou N. On aura donc fréquemment les cas :



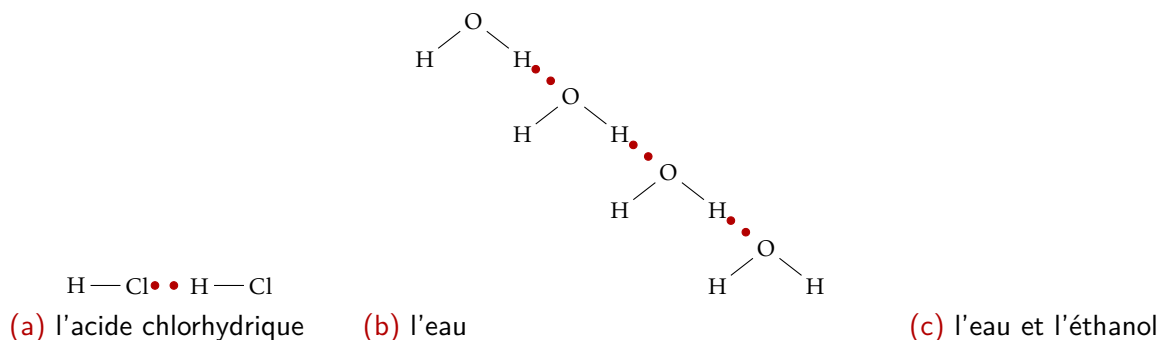
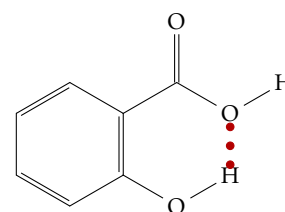


FIG. 9 – Exemples de représentations de liaisons hydrogène.

III.2. Exemples concrets

FIG. 10 – Les liaisons hydrogène peuvent être **intramoléculaires**, comme ici dans l'acide salicylique : les 3 atomes engagés dans la liaison hydrogène appartiennent à la **même** molécule.

Avec une liaison hydrogène intramoléculaire, les groupes hydroxyle de l'acide salicylique sont moins disponibles pour former des liaisons hydrogène *intermoléculaires* ; par conséquent, cet effet a tendance à **réduire** les forces intermoléculaires, et donc à **abaisser** la température d'ébullition.



III.3. Bases azotées des acides nucléiques

Le modèle de la liaison hydrogène trouve une illustration remarquable en chimie du vivant, par l'établissement de liaisons hydrogène entre les bases azotées des acides nucléiques.

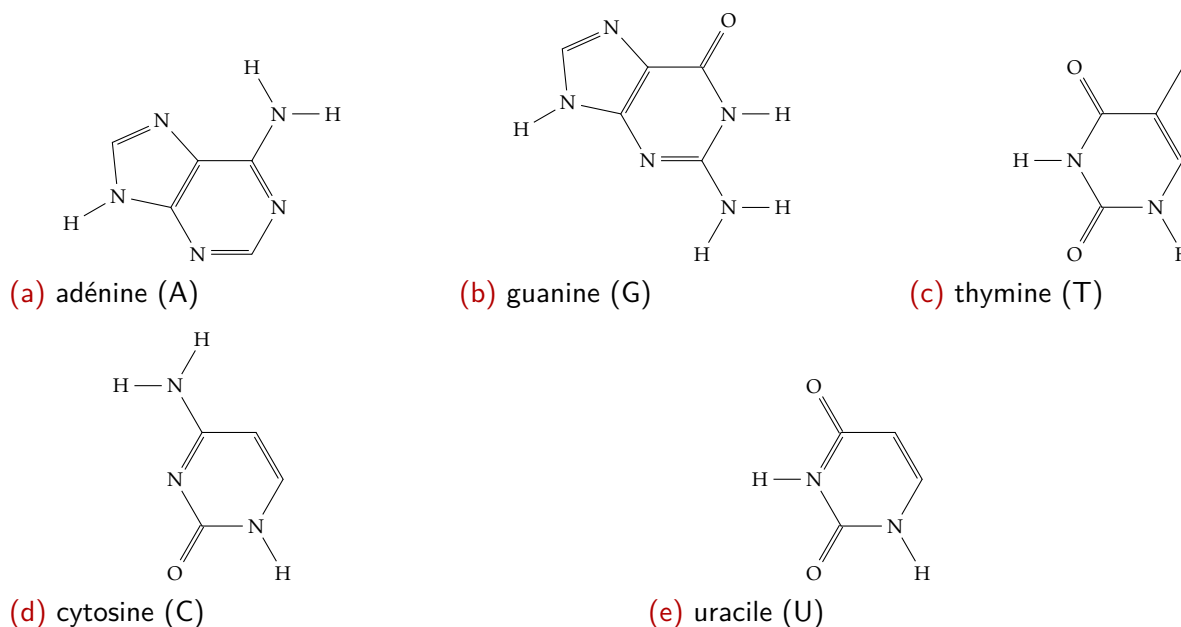
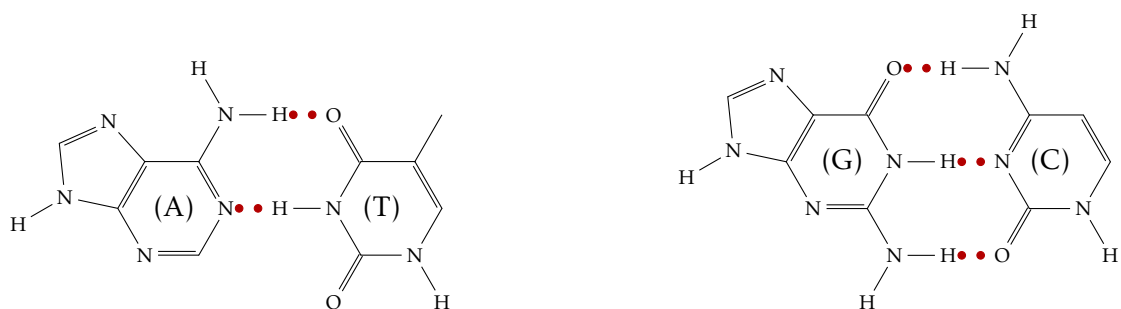


FIG. 11 – Les 5 principales bases azotées de l'ADN. Dans l'ARN, l'uracile se substitue à la thymine.

Toutes ces molécules sont planes (FIG. 11), et leur géométrie est telle que l'adénine peut se lier à la thymine par **deux liaisons hydrogène** (FIG. 12a), alors que la guanine peut se lier à la cytosine par **trois liaisons hydrogène** (FIG. 12b). De ce fait, les molécules se « reconnaissent » l'une l'autre (l'association par exemple de l'adénine avec la cytosine se fera de manière beaucoup plus faible, voire pas du tout). C'est cette reconnaissance moléculaire qui permet à la molécule d'ADN d'exister sous

forme de deux brins complémentaires l'un de l'autre.



(a) Adénine – thymine avec 2 liaisons hydrogène.

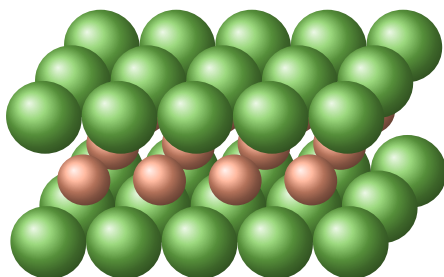
(b) Guanine – cytosine avec 3 liaisons hydrogène.

FIG. 12 – Appariement de bases azotées de l'ADN par des liaisons hydrogène.

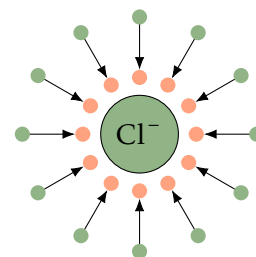
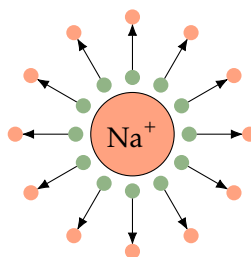
IV. Les interactions ioniques

Ces interactions ont lieu soit entre **deux ions**, soit entre **un ion et une molécule polaire**.

L'interaction ion-dipôle permet d'interpréter le **phénomène de solvation** des ions par les solvants très polaires comme l'eau (Fig. 13) : les ions sont entourés de molécules d'eau grâce à une interaction ion-dipôle. L'attraction entre anions et cations devient beaucoup moins forte qu'elle ne l'était à l'intérieur du cristal.



(a) L'interaction ion-ion est par exemple responsable de la cohésion des cristaux ioniques comme le chlorure de sodium NaCl.



(b) **Solvation.** Les molécules d'eau sont représentées par des dipôles (partie verte positive, partie orange négative). Une molécule polaire est capable de solvater aussi bien les cations que les anions.

FIG. 13 – Interactions ioniques.

V. Comparaison des interactions

type de liaison ou interaction		énergie $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
liaison covalente (pour comparaison)		400
forces intermoléculaires	ion-dipôle	250
	liaison hydrogène	30
	interactions de VAN DER WAALS	10

TAB. 3 – Ordres de grandeurs des énergies des interactions. On désigne par *interactions faibles* les interactions moins énergétiques que la liaison covalente.

VI. Hydrophobie - hydrophilie

VI.1. Composés hydrophobes

Les composés hydrophobes sont ceux qui établissent **uniquement des interactions intermoléculaires faibles** avec l'eau. Ce sont les composés qui :

- ne peuvent pas se lier par liaison hydrogène.
- qui ne sont pas ioniques.
- que ne sont pas polaires.

Ces composés **ne sont pas miscibles avec l'eau**. Ils sont en revanche miscibles entre eux. Les meilleurs exemples de tels composés sont les **hydrocarbures** et les constituants des **huiles**.

VI.2. Application en biologie : les membranes phospholipidiques

Une des conséquences importantes de l'existence de l'interaction hydrophobe est l'organisation de molécules **amphiphiles** en bicouches lipidiques.

On appelle **amphiphiles** (adjectif) ou **tensio-actifs** (nom commun) les espèces chimiques comportant à la fois **une partie hydrophobe** et **une partie hydrophile**.

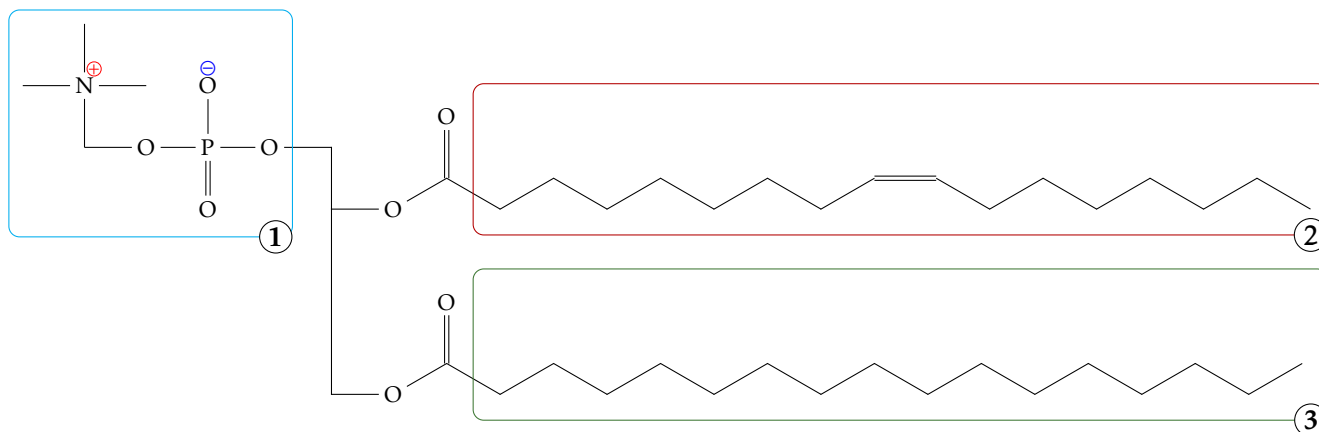
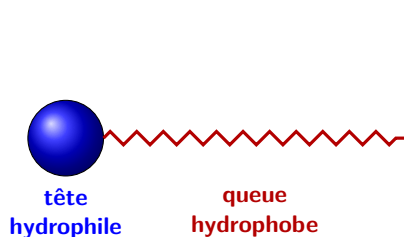
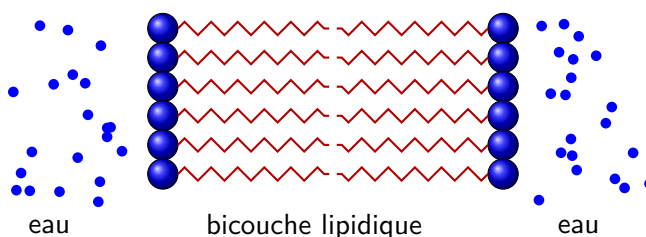


FIG. 14 – La lécithine d'œuf est un exemple de **tensio-actif** naturel. La partie ① est très hydrophile, tandis que les longues chaînes hydrocarbonées ② et ③ sont fortement hydrophobes.



(a) On représente souvent les tensio-actifs de manière très schématique.



(b) Association de molécules amphiphiles en **bicouche lipidique** séparant deux milieux aqueux. Les queues hydrophobes ne sont pas au contact de l'eau.

FIG. 15 – Schématisation des tensio-actifs et organisation en bicouche lipidique.

Lorsqu'on disperse des molécules amphiphiles dans de l'eau, elles peuvent s'auto-organiser de manière à totalement **séparer la partie hydrophobe** de l'eau. Pour cela, les molécules se placent côte à côte d'une part, en plaçant les têtes polaires face à l'eau, et deux monocouches s'associent en bicouche en plaçant leur partie hydrophobe en vis-à-vis, afin de ne pas du tout être en contact avec de l'eau. Ce type de bicouche constitue de nombreuses **membranes cellulaires** du monde vivant.

VII. Application : la chromatographie

La chromatographie désigne un ensemble de techniques de **séparation** et d'**identification** d'espèces chimiques. Elle se base sur des **différences de polarité** entre les espèces d'un mélange.

VII.1. Principe général

L'échantillon à analyser est entraîné à travers un **support**. Des molécules différentes atteignent l'extrémité du support avec des temps différents, qui dépendent de leur **affinité** avec le support, c'est-à-dire des **forces intermoléculaires** entre les molécules et le support.

VII.2. Vocabulaire de la chromatographie

éluant. C'est un liquide, ou un mélange de liquides, dans lequel on dissout l'échantillon. Il est chimiquement inerte vis-à-vis des espèces analysées.

phase mobile. C'est le rôle joué par l'éluant. La phase mobile entraîne l'échantillon à travers le support.

phase stationnaire. (ou phase fixe). C'est le support qui ne migre pas pendant l'élution. Sa polarité modifie le temps de parcours.

VII.3. chromatographie sur couche mince (CCM)

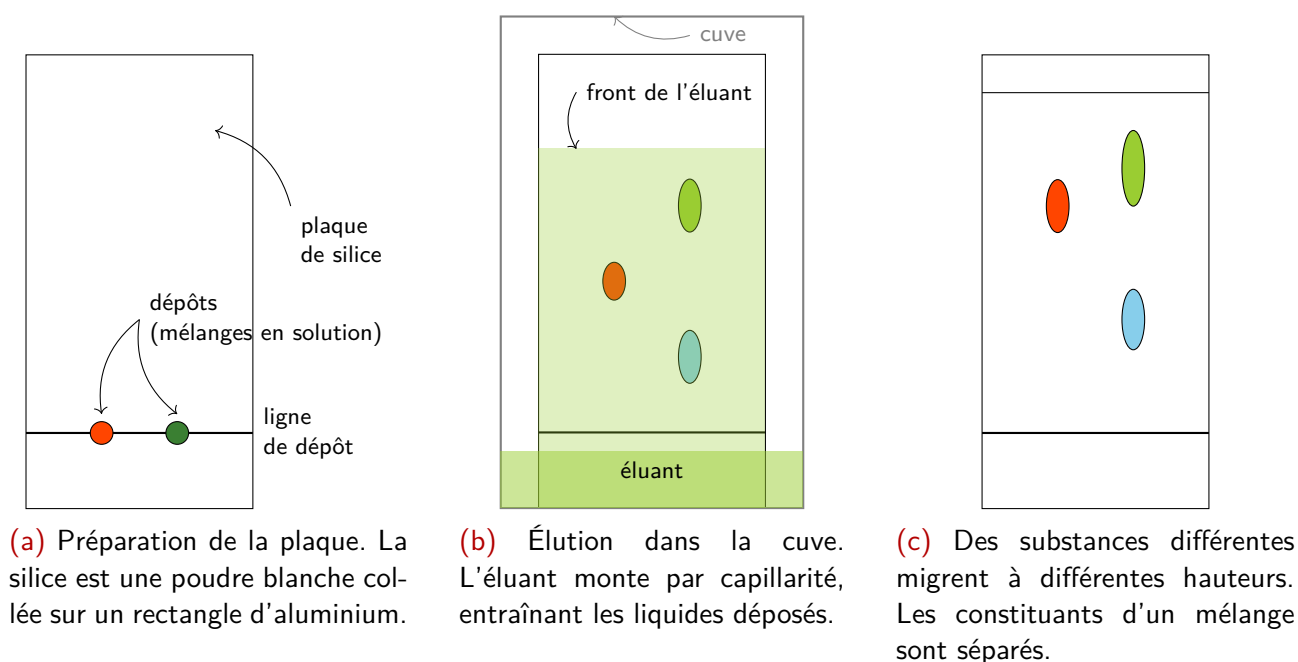


FIG. 16 – Étapes de réalisation d'une CCM.

La phase stationnaire et la phase mobile sont choisies pour leur polarité très différente ; la silice est **très polaire**, du fait d'un grand nombre de liaisons $\text{Si} - \text{O} - \text{H}$ à sa surface. Elle peut donc notamment **former des liaisons hydrogène**. L'éluant est souvent un solvant peu polaire ou apolaire (acétone, pentane, cyclohexane...).

Mis en présence de deux phases de polarités différentes, les constituants du mélange déposés sur la plaque migrent à des vitesses différentes :

- les composés **les plus polaires** ont tendance à **rester sur la phase stationnaire polaire**, et par conséquent migrent le plus lentement.
- les composés **les moins polaires** ont peu d'affinité pour la phase stationnaire et sont **entraînés plus rapidement par la phase mobile**.

- étant donné qu'il existe une large gamme de polarités variables et de types de forces intermoléculaires, il est possible d'ajuster les conditions expérimentales afin que les composés se répartissent sur des distances de migration différentes.

Par exemple si on souhaite augmenter les distances de migration, on diminue la polarité de l'éluant. Ce dernier est donc souvent un mélange de liquides plus ou moins polaires en proportions optimisées pour une meilleure séparation des constituants.

VII.4. Chromatographie sur colonne

La colonne est un récipient cylindrique en verre de forme haute, rempli de phase stationnaire (souvent la silice) immergée dans un éluant. La colonne est pourvue d'un robinet en partie basse.

L'échantillon dissous dans l'éluant est déposé en tête de colonne, en veillant à l'étaler horizontalement.

Progressivement, on fait s'écouler l'éluant par le robinet, en ajoutant de l'éluant en tête de colonne. Cette circulation entraîne l'échantillon vers le bas. Les constituants du mélange sont séparés en raison de leur affinité avec la phase stationnaire et l'éluant.

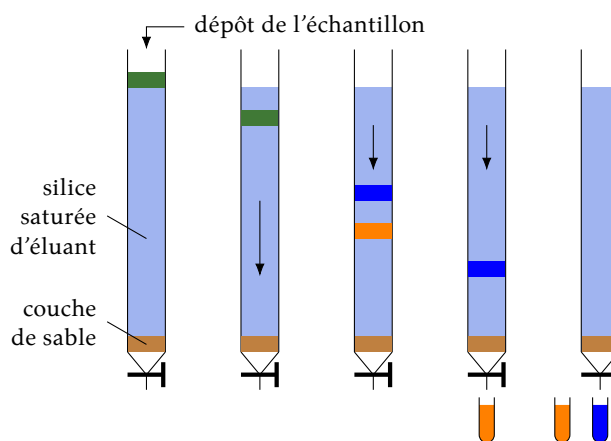


FIG. 17 – Principe de la chromatographie sur colonne. Les constituants du mélange sont séparés en fin d'élution.

VII.5. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

(acronyme anglais : GC, pour *gas chromatography*)

L'appareil de CPG comprend un four et un injecteur. L'échantillon est injecté puis **vaporisé**, et entraîné à travers une colonne constituée d'un tube très fin de plusieurs mètres de long, enroulé dans l'appareil.

Les produits ressortent de la colonne avec des **temps de rétention** différents, selon leur affinité avec la colonne.

En sortie, un **détecteur** permet de mesurer les quantités relatives des constituants (**chromatographie quantitative**).

L'un des détecteurs les plus fréquemment utilisés est le **spectromètre de masse**. D'autres détecteurs fournissent des spectres, dans lesquels chaque pic est attribué à un constituant (Fig. 19). La taille relative des pics reflète les quantités relatives des constituants du mélange. L'appareil mesure l'**aire sous la courbe** pour chaque pic.

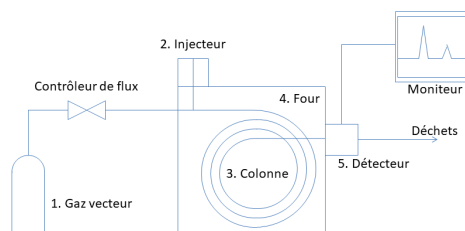


FIG. 18 – Schéma d'un appareil CPG. Wikipédia Licence : Domaine public. Source : Article : *Gas chromatography*.

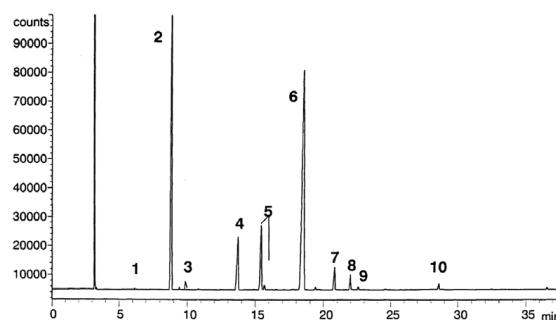


FIG. 19 – Spectre d'un mélange d'esters d'acides gras obtenu en CPG.