

Les interactions non covalentes

Toutes les espèces chimiques sont liées entre elles par des liaisons dites faibles. Ces fameuses liaisons faibles sont des interactions électrostatiques entre espèces.

Vous connaissez tous une observation d'interaction électrostatique : les cheveux qui se dressent lorsque vous les avez frottés avec un pull. Comme vos cheveux, à l'échelle moléculaire, les espèces chimiques s'organisent sous l'effet d'interactions électrostatiques. Les forces d'attraction localisées entre les espèces que je vais vous décrire sont responsables de la cohésion des liquides et des solides mais elles déterminent aussi la structure 3D des macromolécules. Contrairement à la rupture de liaison covalente, la rupture de liaison faible n'implique pas de changement de la formule brute de l'espèce chimique.

LES ESPECES CHIMIQUES

Avant de décrire les différentes interactions, attardons-nous quelques instants sur la définition des différentes espèces chimiques concernées par cette vidéo.

MOLECULES

L'Union internationale de chimie pure et appliquée définit la molécule comme « une entité électriquement neutre comprenant plus d'un atome ($n > 1$) ». Selon la composition atomique de cette dernière, le nuage électronique peut être, en moyenne, hétérogène ou homogène. Le caractère hétérogène du nuage électronique est dû à la différence d'électronégativité des atomes composant la molécule.

Si une molécule possède un **nuage électronique hétérogène**, elle présente une ou des régions chargées positivement et d'autres négativement. On dit alors que la molécule possède des charges partielles, indiquées $\delta+$ et $\delta-$ sur la molécule. La molécule forme un **dipôle permanent**. On nomme ce type de molécule : **molécule polaire**.

Si une molécule possède un **nuage électronique homogène**, elle ne présente pas de charges partielles. On nomme ce type de molécule : **molécule apolaire**. Cependant son nuage électronique est sensible à la présence d'un champ électrique externe. Il sera donc possible de la polariser et de la transformer **en dipôle induit**. Toutefois le caractère dipolaire induit est temporaire et disparaît dès que le champ électrique est supprimé.

LES IONS

Un **ion, quant à lui**, est un atome ou une molécule qui a gagné ou perdu un ou plusieurs électrons. Sa charge globale est différente de zéro. On considère pour la suite qu'il se comporte comme une charge ponctuelle.

INTERACTIONS METTANT EN JEU UN ION

INTERACTION ION-DIPOLE PERMANENT

Tout d'abord, regardons l'interaction entre un ion et une molécule polaire. La molécule polaire va s'arranger de telle façon à maximiser son interaction avec l'ion. L'interaction sera attractive entre charges opposées et répulsive entre charges identiques. Ce phénomène est à l'origine de la solvation des ions. Lorsque le solvant est l'eau, on parle alors d'hydratation.

$$E_p \propto \frac{1}{r^3}$$

r

INTERACTION ION-DIPOLE INDUIT

Décrivons maintenant l'interaction entre un ion et un dipôle induit. La présence d'un ion près d'une molécule neutre non polaire crée un champ électrique polarisant. La molécule apolaire placée dans le champ électrique engendré par l'ion voit alors son nuage se déformer sous l'action du champ. Cette interaction est alors dite d'induction.

INTERACTION ION-ION

Toutefois, une petite remarque ! L'interaction entre 2 ions de charges opposées n'est pas considérée comme faisant partie des liaisons faibles. Cette interaction est appelée liaison ionique. C'est elle qui permet la cohésion du cristal ionique

INTERACTION ENTRE MOLECULES :

Concentrons-nous maintenant sur les interactions ayant lieu entre molécules. Elles regroupent les interactions de Van de Waals et la liaison hydrogène.

LES INTERACTIONS DE VAN DE WAALS

3 interactions de Van des Waals ont été identifiées. Elles résultent de l'orientation et/ou de la dynamique du nuage électronique des molécules.

Ces interactions n'existent qu'à très courte distance, c'est à dire guère au-delà de quelques nanomètres. On peut retrouver dans certains manuels, la notion de rayon de Van des Waals.

J'ai illustré chaque type d'interaction en ne considérant qu'un nombre restreint de molécules, cependant, dans la réalité ce type d'interaction a lieu en 3D sur toutes les molécules d'un volume défini.

INTERACTION DE KEESOM : INTERACTION DIPOLE PERMANENT- DIPOLE PERMANENT

La première interaction de Van des Waals que je vais vous présenter est nommée : « interaction de Keesom ». Elle n'a lieu qu'entre 2 molécules polaires, c'est pourquoi on l'appelle aussi interaction « dipôle permanent – dipôle permanent »

Cette interaction tente à aligner les moments dipolaires des molécules polaires pour maximiser l'interaction électrostatique entre elles.

INTERACTION DE DEBYE : INTERACTION DIPOLE PERMANENT – DIPOLE INDUIT

L'interaction de Debye, quant à elle, a lieu entre une molécule possédant un dipôle permanent, donc une molécule polaire, et une molécule quelconque polarisable, c'est à dire, une molécule apolaire.

Dans ce cas, le dipôle permanent de la molécule polaire crée un champ électrique local à proximité des molécules voisines apolaires. Le champ électrique provoque alors une déformation temporaire du nuage électronique de la molécule apolaire voisine, créant ainsi un dipôle induit sur la molécule apolaire.

Cette interaction est aussi appelée effet d'induction de Debye ou « interaction dipôle permanent-dipôle induit »

INTERACTION DE LONDON : INTERACTION DIPOLE INSTANTANE-DIPOLE INDUIT

La dernière interaction de Van der Waals est l'interaction de London. Elle s'explique par la dynamique du nuage électronique.

En effet, à un instant t , une molécule peut présenter une répartition inhomogène de son nuage électronique créant ainsi un dipôle instantané. La molécule voisine est alors polarisée par la présence du dipôle instantané et devient alors un dipôle induit.

L'interaction de London a lieu entre toutes les molécules car toutes les molécules sont plus ou moins polarisables. Cette interaction est aussi appelée interaction de dispersion ou « interaction dipôle instanté – dipôle induit ».

REMARQUES

L'énergie totale des interactions de Van der Waals est égale à la somme des énergies potentielles des trois interactions. L'interaction de London est toujours présente quel que soit le type de molécule.

$$E_{vdW} = E_{Keesom} + E_{Debye} + E_{London}$$

LIAISON HYDROGENE

La dernière interaction décrite dans cette vidéo est celle impliquée dans la liaison hydrogène. Elle prend place entre deux entités dotées d'une constitution particulière. Ces deux entités peuvent appartenir à la même molécule ou à deux molécules distinctes.

Regardons le schéma de la liaison hydrogène de plus près : A et B sont des éléments fortement électronégatifs. A est lié à un atome d'hydrogène, tandis que B possède un doublet libre d'électrons. Dans vos études vous rencontrerez le plus souvent des liaisons hydrogène impliquant les atomes d'azote, de soufre, d'oxygène, de fluor. Pour des raisons géométriques, la liaison H atteint son énergie maximale lorsque les 3 atomes sont alignés.

Les propriétés d'association de l'eau sont essentiellement dues à la liaison hydrogène. Les liaisons H sont souvent présentes dans les systèmes biologiques. Par exemple, la structure de l'ADN est fortement tributaire de la force de la liaison H entre les paires de bases.

CLASSIFICATION DE CES INTERACTIONS ET BILAN DES INTERACTIONS

Il est toujours délicat de classer les différentes interactions vues dans cette vidéo.

Il est toutefois possible de les comparer entre elles en évaluant leur énergie potentielle. Je vous rappelle que l'énergie potentielle représente une énergie dont dispose le système et pouvant être transformée en une autre forme d'énergie.

Si on regarde de plus près le tableau récapitulatif sur les interactions entre molécules, on remarque que la contribution de l'interaction de London est importante quel que soit le type de molécule. L'interaction de Debye, quant à elle, est l'interaction qui apporte la plus petite contribution à la liaison faible. L'interaction de Keesom et la liaison H peuvent impliquer des énergies potentielles de l'ordre de plusieurs dizaines de kJ/mol.

Interaction	Energie (kJ/mol)
liaison H	10-40
Keesom	~10
Debye	1-10
London	0.05-40

Toutes les interactions précédemment vues possèdent une énergie potentielle inversement proportionnelle à la distance entre les espèces, r , à la puissance x .

$$E_p \propto \frac{1}{r^x}$$

Plus x est grand et plus la force diminuera rapidement avec la distance.

Interaction	Dépendance de E_p avec la distance r entre les 2 entités
Ion-dipôle	$1/r$
liaison H	$1/r^3$
Van der Waals	$1/r^6$

En comparant la dépendance de chaque énergie potentielle, on remarque que les interactions de Van der Waals sont les interactions qui disparaissent le plus vite avec la distance.

CONCLUSION

Les interactions impliquant un ion sont les interactions « ion – dipôle permanent » et « ion-dipôle induit ».

Les interactions impliquant des molécules sont les interactions de Van der Waals et la liaison hydrogène.

Le type d'interaction faible dépend fortement de la nature des espèces chimiques considérées.

Cependant, gardez à l'esprit qu'une même espèce chimique peut subir simultanément plusieurs types d'interaction faible.

Bilan des interactions

Identifier les interactions possibles entre composés est la clef de ce chapitre. Je vous propose une petite méthodologie qui n'est pas parfaite mais qui vous aidera lorsque vous devrez faire le bilan des interactions possibles entre deux espèces chimiques.

QUESTION DE CHARGE ? QUESTION DE POLARITE ? LIAISONS H POSSIBLE ?

Une interaction implique 2 espèces chimiques : une espèce A et une espèce B. Dans un premier temps, regardons le schéma suivant qui représente les interactions possibles impliquant l'espèce A. Regardons de plus près la logique de ce schéma.

Dans un premier temps, répondons à la question : **l'espèce chimique considérée possède-t-elle une charge globale** ? Il est facile de savoir si une molécule ou un atome est chargé : s'il est chargé, il présente une charge globale non nulle et cette charge est indiquée en exposant sur la formule brute de l'espèce chimique.

Si l'espèce A porte une charge globale, alors c'est un **ion**. Selon la nature de l'autre espèce chimique considérée, un ion pourra impliquer une interaction ion-ion, ion-dipôle permanent ou ion-dipôle induit.

Maintenant, si l'espèce A ne porte pas de charge alors c'est une **molécule**.

Pour une molécule, on peut se poser la question suivante: **possède-t-elle un dipôle permanent** ? ou autrement dit, possède-t-elle un nuage électronique hétérogène ? si oui, la molécule est dite polaire. Si non, la molécule est dite apolaire. Si vous ne vous rappelez plus la notion de polarité, je vous invite à regarder la vidéo sur ce sujet. Suivant la nature de l'autre molécule considérée, une **molécule polaire** peut être impliquée dans une interaction dipôle permanent-dipôle permanent ou une interaction dipôle permanent-dipôle induit.

Suivant la nature de l'autre molécule considérée, une **molécule apolaire** peut être impliquée dans une interaction dipôle permanent-dipôle induit.

Rappelons que toutes les molécules, qu'elles soient polaires ou apolaires peuvent présenter des déformations de leur nuage électronique et l'interaction dipôle instantané-dipôle induit sera toujours présente.

Enfin, pour une molécule polaire, on peut se demander si des liaisons H peuvent être créées. Cette possibilité dépendra fortement de l'espèce B considérée. Si oui, alors l'interaction due aux liaisons H sera à considérer.

Nous pouvons appliquer le même schéma à l'espèce B considérée. Les interactions possibles en commun aux deux espèces donneront le bilan des interactions à considérer.

EXEMPLES

Prenons un premier exemple. Regardons les interactions possibles entre l'éthanol et l'eau.

Ce sont deux espèces sans charge, donc deux molécules. Elles présentent toutes deux un dipôle permanent. Elles peuvent mettre en jeu une liaison hydrogène inter moléculaire parce qu'elles possèdent toutes deux un proton lié à l'atome d'oxygène qui est un atome électronégatif et des doublets non liants portés par l'oxygène. Ainsi, les interactions mises en jeu entre ces deux molécules sont, l'interaction dipôle permanent-dipôle permanent, dipôle permanent-dipôle induit, dipôle instantané-dipôle induit et liaison H.

Prenons un deuxième exemple. Regardons les interactions possibles entre le diiode et l'eau. Ce sont deux espèces sans charge, donc deux molécules. Le diiode ne présente pas de dipôle permanent, c'est une molécule apolaire. Tandis que l'eau est une molécule polaire. Aucune liaison H n'est possible entre une molécule d'eau et de diiode. Ainsi, les interactions mise en jeu entre ces deux molécules sont l'interaction dipôle instantané-dipôle induit et l'interaction dipôle permanent- dipôle induit.

COURBE DE MORSE

Enfin, je porte votre attention sur le fait que lorsque des molécules sont confinées dans un très petit volume, les répulsions nucléaires et électroniques sont prédominantes par rapport aux forces d'attractions. L'évolution de l'énergie potentielle relative aux interactions d'attraction et de répulsion en fonction de la distance entre deux molécules sont représentés sur le schéma suivant. La somme des interactions subies forme alors une courbe dite de Morse.

CONCLUSION

Dans cette vidéo, nous avons vu comment identifier les interactions mises en jeu entre deux entités chimiques. Je vous invite à regarder la vidéo suivante pour savoir comment la nature de l'interaction non covalent peut influencer les phénomènes physico chimiques telle que la solubilité.

Influence de la nature de l'interaction sur la cohésion de la matière

Dans les systèmes biologiques, les interactions non covalentes dictent la structure tridimensionnelle des macromolécules et des interactions entre les molécules. De plus, la force des interactions non covalentes est invoquée pour rationaliser les températures d'ébullition et fusion de composés purs ainsi que leur solubilité relative dans un solvant polaire ou apolaire.

RAPPEL

Tout d'abord, je vous rappelle que toutes les interactions non covalentes précédemment vues possèdent une énergie potentielle inversement proportionnelle à la distance entre les espèces, r , à la puissance x .

$$|E_p| \propto \frac{1}{r^x}$$

Plus x est grand et plus la force diminuera rapidement avec la distance.

Interaction	Dépendance de E_p avec la distance r entre les 2 entités
Ion-dipôle	$1/r$
liaison H	$1/r^3$
Van der Waals	$1/r^6$

En comparant la dépendance de chaque énergie potentielle, on remarque que les interactions de Van der Waals sont les interactions qui disparaissent le plus vite avec la distance.

Dans ce chapitre, nous avons vu que l'identification des interactions moléculaires est liée à la difficulté de l'appréhension de la structure moléculaire des espèces considérées. Nous allons voir dans cette vidéo qu'une deuxième difficulté apparaît lorsqu'on essaie d'évaluer l'importance relative des différents types d'interactions identifiées. Si on regarde de plus près le tableau récapitulatif sur les interactions entre molécules, on remarque que la contribution de chaque interaction n'est pas une valeur donnée mais une fourchette de valeur. La valeur de chaque interaction dépend entre autre de la structure et de la polarisabilité des espèces considérées. Ainsi **un classement énergétique des différentes interactions varie selon les systèmes étudiés.**

Interaction	Energie (kJ/mol)
liaison H	10-40
Keesom	0-10
Debye	1-10
London	0.05-40

INFLUENCE SUR LA TEMPERATURE D'EBULLITION

Plus la ou les interaction(s) d'attraction entre les molécules sont fortes et plus il faudra apporter d'énergie pour rompre ses interactions. Ainsi, faire passer une molécule de l'état solide à liquide ou liquide à gazeux requiert une température de fusion ou d'ébullition d'autant plus grande que les interaction(s) d'attraction entre les molécules sont fortes. Autrement dit, l'évaluation de l'importance relative des différentes interactions impliquées dans un système peut permettre la prévision de la température de fusion ou d'ébullition des espèces du système.

Si on compare les températures d'ébullition de H_2O (100°C) et H_2S (-60°C), on remarque que la température d'ébullition de H_2O est largement plus élevée que celle de H_2S . L'énergie relative aux interactions de Van der Waals de H_2S est plus grande que pour H_2O puisque H_2S est plus facilement polarisable car elle possède une plus grande surface. Cependant, en plus des interactions de Van der Waals, les molécules d' H_2O mettent en jeu, entre elles, des liaisons H contrairement aux molécules de H_2S . Ainsi, il faudra apporter plus d'énergie aux molécules H_2O qu'aux molécules de H_2S pour qu'elles passent de l'état liquide à l'état gazeux.

Comparons maintenant la molécule H_2O et $\text{C}_{50}\text{H}_{102}$. A votre avis, quelle molécule possède la plus grande température d'ébullition ?

Vous allez me dire d'emblée : c'est la molécule d' H_2O puisque les molécules d'eau interagissent entre elles par des liaisons H en plus des interactions de Van der Waals alors que l'interaction qui relie les molécules de $\text{C}_{50}\text{H}_{102}$ est seulement l'interaction de London (dipôle instantané- dipôle induit). Et bien non ! Vous oubliez que la force de l'interaction de London dépend de la polarisabilité de la molécule et donc de la taille de la molécule. La force impliquée dans l'interaction de London pour $\text{C}_{50}\text{H}_{102}$, de par sa structure, est plus grande que celle impliquée par les liaisons H et interactions de Van der Waals de l'eau. Donc la température d'ébullition de $\text{C}_{50}\text{H}_{102}$ sera plus élevée que celle de H_2O .

INFLUENCE SUR LA SOLUBILITE ET MISCIBILITE

On a l'habitude de dire que ce qui se ressemble s'assemble. Essayons de traduire cet adage à l'aide des interactions non-covalentes. Plus un composé chimique peut créer de fortes interactions non covalentes avec le solvant dans lequel il est plongé, plus il est soluble dans le solvant considéré. De même, plus un composé chimique à l'état liquide peut créer de fortes interactions non covalentes avec le solvant dans lequel il est ajouté, plus il est miscible dans le solvant considéré. Ainsi, un composé polaire sera fortement plus soluble ou plus miscible dans un solvant polaire que dans un solvant apolaire et vice versa pour une espèce apolaire.

DANS LES SYSTEMES BIOLOGIQUES

Dans le but d'amener deux ou plusieurs molécules à réaliser ensemble un objectif biologique spécifique, les systèmes biologiques utilisent les interactions non covalentes. Peu coûteuse en énergie, ces dernières apportent aux systèmes biologiques la flexibilité nécessaire en terme d'adaptabilité, de sélectivité et de réversibilité.

Prenons l'exemple des protéines. Elles contiennent un grand nombre de groupes capables de former des liaisons hydrogènes comme l'azote et l'oxygène impliqués dans la liaison peptidique. D'ailleurs, les protéines présentent une multitude de sites pouvant créer des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires.

De plus, en fonction du pH local, les protéines possèdent des groupes fonctionnels pouvant porter des charges négatives ou positives. Ainsi, à pH physiologique, sur les acides aminés, les sites chargés négativement comme les groupements carboxylates peuvent être attirés par les sites chargés positivement comme les groupements ammonium.

Enfin, les biomolécules présentent un nombre important de groupes apolaires comme les chaînes carbonées apolaires des lipides ou des acides aminés (comme par exemple sur la leucine, valine, isoleucine ou encore la phenylalanine). Ces groupements apolaires interagissent via les interactions de London et Debye.

Avez-vous remarqué que les biologistes parlent souvent d'interaction hydrophobe ? Cette interaction est plus un phénomène qu'une interaction en elle-même puisqu'elle n'est pas directement dépendante d'une force physique spécifique. L'interaction hydrophobe est rencontrée quand 2 ou plusieurs groupements apolaires s'organisent de façon à minimiser l'interaction avec l'eau et à maximiser les interactions de Van der Waals entre ces groupements apolaires.

CONCLUSION

Dans cette vidéo, nous avons donc vu quelques exemples de l'influence des interactions non covalentes sur les propriétés physico-chimiques d'espèces chimiques comme la température de changement d'état, la solubilité/miscibilité et leur utilité dans les systèmes biologiques.