

# 5

## L'électron dans les interactions à distance

### Polarisation

Nous avons vu, à propos des atomes, que les électrons les plus étendus (souvent d'énergies les plus élevées) sont polarisables : ils se déforment facilement sous l'action de perturbations électromagnétiques. Ceci reste valable pour les molécules, puisque nous avons noté que les électrons conservent une partie de leurs propriétés « atomiques » lorsqu'ils sont étalés au sein des liaisons d'une molécule.

Un électron contribuant à la formation de liaison de type  $\sigma$  est souvent fortement contraint dans une zone réduite d'espace comprise entre les noyaux de la molécule : il est, en général, peu polarisable. En revanche, les électrons contribuant aux liaisons de type  $\pi$  s'étalent en dehors des zones inter-nucléaires : ils subissent moins l'effet électrostatique des noyaux que ceux de type  $\sigma$  et sont donc plus polarisables. Il en va de même des électrons dits non liants qui s'étalent vers l'extérieur de la molécule (nous en avons vu un exemple avec l'orbitale  $\psi_{27}$  de l'histidine).

On donne à la figure 35 un exemple de chacun de ces types d'électron dans le cas de la molécule d'éthanal (ou acétaldéhyde)  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , intermédiaire industriel très important, bactéricide et composé naturel issu du métabolisme de l'éthanol (alcool alimentaire) dans le corps humain. L'orbitale de type  $\sigma$  assurant la liaison entre C et O semble assez volumineuse mais il faut garder en tête qu'elle est confinée entre les deux noyaux, contrairement à l'orbitale de type  $\pi$  ou à l'orbitale non liante : le plus gros de la densité  $\sigma$  se trouve à l'intérieur de la molécule.

Lorsque la polarisabilité est sollicitée, la densité électronique se polarise. Il existe deux types de polarisation : la polarisation interne, perturbation d'une orbitale par la présence d'une cause propre à la molécule, et la polarisation externe, perturbation due à la proximité d'une autre molécule.

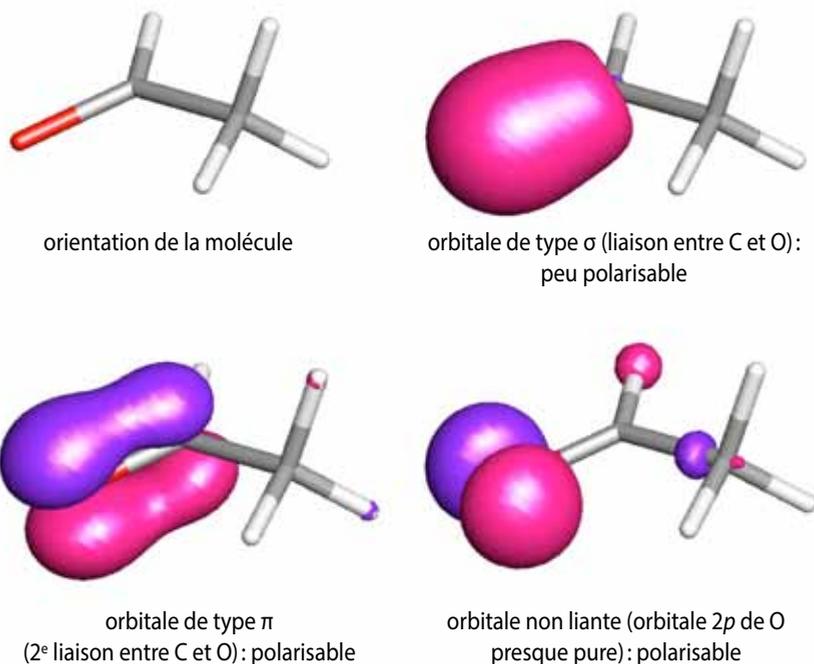
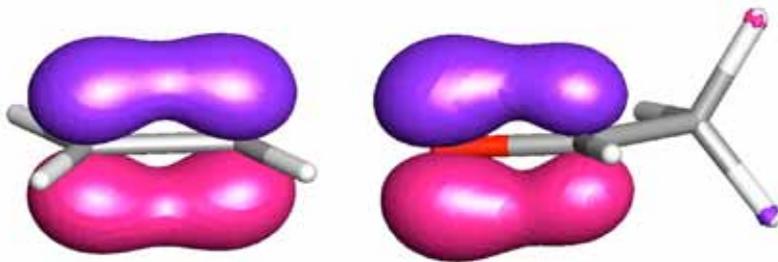


FIGURE 35  
Quelques orbitales de l'éthanal.

L'orbitale  $\pi$  de l'éthanal nous donne un exemple de polarisation interne : il faut pour cela la comparer à l'orbitale  $\pi$  de l'éthylène. L'orbitale  $\pi$  de l'éthylène est non perturbée au sens où elle est parfaitement symétrique. Ce n'est pas le cas de l'orbitale  $\pi$  de l'éthanal. L'orbitale 2p de l'oxygène n'est pas tout à fait identique à celle du carbone, ce qui affecte la symétrie de la répartition de la densité électronique (figure 36). Cet effet est accru par la présence du groupe  $\text{CH}_3$ . La densité est donc un tout petit peu déplacée du côté de l'oxygène dans l'orbitale  $\pi$  de l'éthanal.

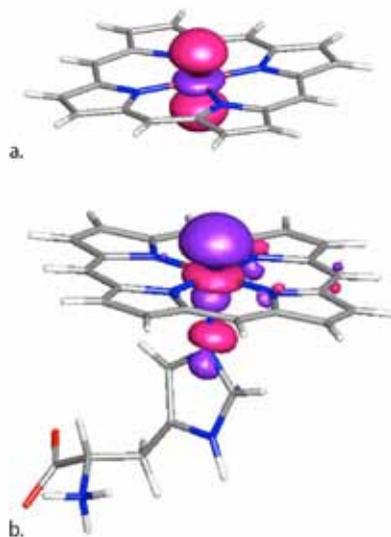
La polarisation interne permet de justifier des différences de réactivité entre deux molécules dont les électrons de haute énergie sont très semblables comme c'est le cas pour l'éthylène et l'éthanal : la densité électronique étant plus importante sur l'oxygène dans le cas de l'éthanal, on pourra observer une forte réactivité de cette zone de la molécule en tant que donneuse d'électrons (dans ce cas, il s'y ajoute d'autres raisons, notamment l'existence de deux électrons de haute énergie de la forme de l'orbitale non liante donnée à la figure 35).



**FIGURE 36**

Polarisation d'une orbitale  $\pi$  par perturbation interne : comparaison de l'éthylène et de l'éthanal.

Nous avons déjà vu un autre exemple de polarisation : il s'agit de la polarisation de l'orbitale  $3d_{z^2}$  du fer de l'hémoglobine par la liaison avec l'atome d'azote de l'histidine. La figure 37 nous rappelle l'allure de l'orbitale en question sans la polarisation, au sein de l'hème et son allure une fois polarisée par l'histidine liée au fer.



**FIGURE 37**

Orbitale  $3d_{z^2}$  du fer d'un hème : a. non polarisée ; b. polarisée par la liaison avec une histidine.

Nous pouvons noter que la présence de l'histidine déforme l'orbitale  $3d_{z^2}$  en accroissant la densité électronique sur la face de l'hème opposée à celle où se trouve l'histidine.

Là encore, la polarisation a des conséquences sur la réactivité: l'orbitale, étant plus développée sur une des faces de l'hème, sera plus réactive en présence de l'histidine qu'en son absence. Nous avons déjà vu que c'est dans cette orbitale polarisée (vacante) que se déversent les électrons du dioxygène lors de son transport dans le sang.

La polarisation externe peut se décrire de la façon suivante: il s'agit d'une modification de la forme d'un électron par la présence d'une autre molécule. Cette perturbation est très marquée si l'espèce perturbatrice est un ion: ses effets électrostatiques sont beaucoup plus importants.

Envisageons l'approche d'un ion  $H^+$  d'une molécule d'éthylène (figure 38). C'est la première étape de la réaction d'hydratation de l'éthylène conduisant à l'éthanol en milieu acide. On obtient de façon intermédiaire l'ion moléculaire  $CH_3-CH_2^+$ . Nous faisons varier la distance  $d$  de 3,8 Å à 3,15 Å. Plus près, la molécule d'éthylène se déformerait de façon notable, ce qui affecterait de façon drastique la forme des électrons. Ainsi, à ces distances, il n'existe qu'une faible interaction entre  $H^+$  et l'éthylène: c'est la polarisation due au champ électrostatique créé par l'ion  $H^+$  (c'est l'effet Stark).

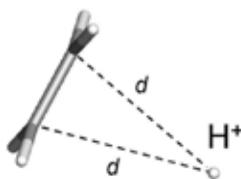
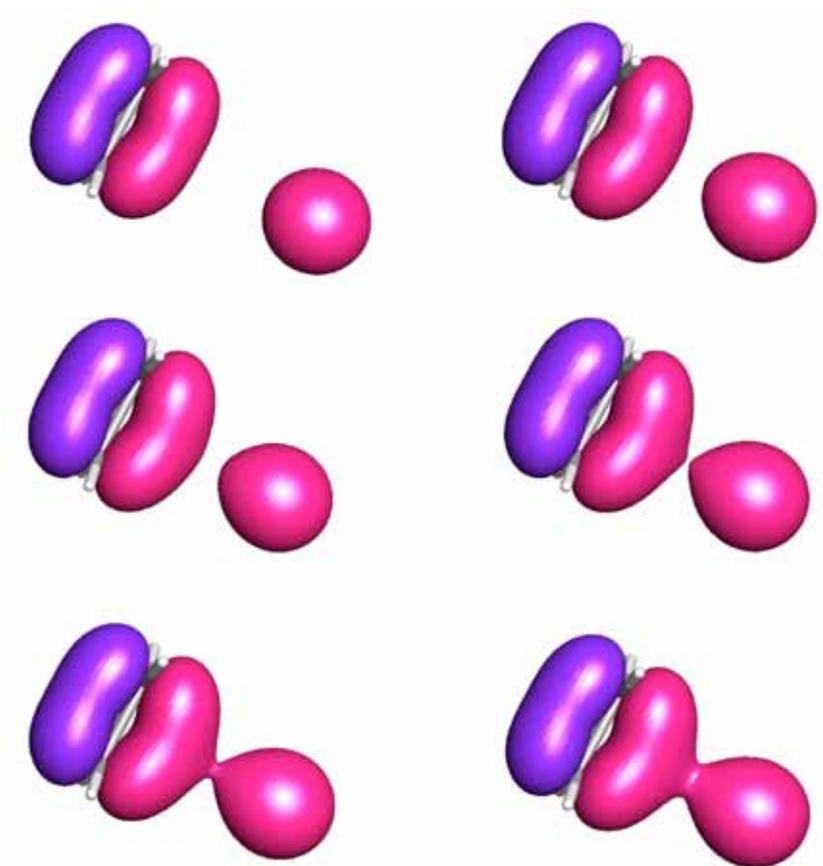


FIGURE 38  
Approche d'un ion  $H^+$  et d'une molécule d'éthylène.



**FIGURE 39**

Polarisation de l'orbitale  $\pi$  de l'éthylène à l'approche d'un ion  $H^+$  pour les distances  $d$  de 3,80 Å, 3,35 Å, 3,28 Å, 3,19 Å et 3,15 Å.

Nous pouvons à présent observer la polarisation de l'orbitale  $\pi$  de l'éthylène lors de l'approche de  $H^+$  (figure 39). Dans un premier temps, notons la fluidité de l'écoulement électronique d'une molécule vers l'autre. Si nous observons de plus près, nous voyons que l'orbitale  $\pi$  se déforme petit à petit à l'approche de  $H^+$  pour s'adapter à la présence du champ électrostatique créé par cet ion.

Les plus perspicaces auront peut-être remarqué un phénomène intéressant : l'ion  $H^+$  ne comporte normalement aucun électron, puisqu'il s'agit d'un atome d'hydrogène ayant perdu un électron et que l'atome d'hydrogène n'en possède qu'un. Or nous voyons qu'à la distance éthylène- $H^+$  envisagée, la densité électronique n'est pas

nulle sur l'ion  $H^+$ . Sachant que l'orbitale considérée décrit la forme de deux électrons et qu'elle se répartit en trois lobes (deux sur l'éthylène et un sur  $H^+$ ) de tailles proches, l'ion  $H^+$  possède en réalité ici une densité d'environ  $2/3$  d'électron: sa charge est en fait plus proche de  $+1/3$  que de  $+1$ . Ceci est un aspect intéressant de la mécanique quantique: elle permet d'évaluer les charges électrostatiques portées par les atomes et ces charges peuvent être des fractions d'électron puisque l'électron répartit sa densité sur plusieurs atomes. Une charge entière sur un atome d'une structure moléculaire ou supra-moléculaire est en fait extrêmement rare.

## Fluctuations de densité et interactions de van der Waals

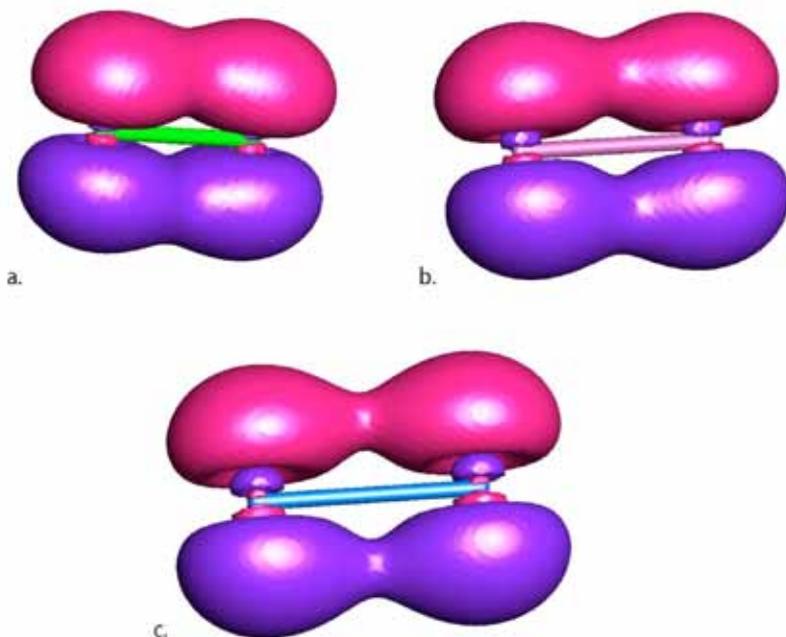
Les quelques exemples précédents nous ont montré la relative souplesse de la forme des électrons face aux perturbations. Cette souplesse est à l'origine d'une grande partie de la cohésion de la matière qui nous entoure: même dans un gaz comme l'atmosphère où les molécules peuvent être assez éloignées les unes des autres, elles sont en mouvement permanent, se rapprochent et interagissent. Dans un liquide ou un solide, les molécules sont encore plus proches et ce sont leurs interactions qui assurent la cohésion de l'ensemble. Nous allons essayer de comprendre comment la forme de l'électron affecte cette cohésion.

Considérons pour cela quelques molécules de la famille des halogènes: le dichlore  $Cl_2$ , le dibrome  $Br_2$  et le diiode  $I_2$ . Ces trois molécules ont des réactivités analogues et se ressemblent beaucoup d'un point de vue électronique. Cependant, dans les conditions usuelles de notre environnement (pression voisine de 1 bar et température voisine de  $20^\circ C$ ),  $Cl_2$  se présente sous forme d'un gaz,  $Br_2$  sous forme d'un liquide et  $I_2$  sous forme d'un solide. En quoi les électrons peuvent-ils expliquer ceci?

Ces trois molécules ont des électrons de haute énergie de formes analogues, mais ils sont issus d'orbitales atomiques de type  $3s$  et  $3p$  pour  $Cl_2$ ,  $4s$  et  $4p$  pour  $Br_2$  et  $5s$  et  $5p$  pour  $I_2$ . Si l'on reprend la figure 6, nous voyons donc que les électrons de  $I_2$  s'étalent plus que ceux de  $Br_2$ , qui eux-mêmes s'étalent plus que ceux de  $Cl_2$ . La figure 40 indique, à la même échelle, la forme d'électrons de haute énergie pour ces trois molécules.

Les électrons de  $Cl_2$  sont plus confinés que ceux de  $Br_2$ , eux-mêmes plus confinés que ceux de  $I_2$ . De fait, la molécule de  $I_2$  est plus polarisable que celle de  $Br_2$  qui est plus polarisable que celle de  $Cl_2$ . La différence est ténue mais suffisante pour conduire à des comportements physiques différents.

Voyons maintenant en quoi la polarisabilité affecte l'état de la matière. Considérons un ensemble de molécules de type  $X_2$  avec  $X$  pouvant être le chlore, le brome



..... **FIGURE 40**  
 Orbitales  $\pi$  de  $\text{Cl}_2$  (a),  $\text{Br}_2$  (b) et  $\text{I}_2$  (c).

ou l'iode. Dans notre environnement, une molécule peut être soumise à un champ électromagnétique (ne serait-ce que la lumière par exemple). Les électrons les plus polarisables de cette molécule se déforment un peu: il se forme localement un dipôle sur cette molécule. Un dipôle est l'équivalent électrique de ce qu'est un aimant pour le magnétisme. De même qu'un aimant s'aligne dans un champ magnétique (*cf.* la boussole), crée lui-même un champ magnétique et est attiré par les zones de champ magnétique fort, un dipôle s'aligne dans les champs électriques, crée un champ électrique et est attiré par les zones de champ électrique fort. Comme son nom l'indique, un dipôle possède deux pôles. Les pôles sont des zones de l'espace où se concentre la charge électrique, positive au pôle +, négative au pôle -.

Essayons de comprendre comment la déformation de l'électron peut engendrer un dipôle. Lorsque la molécule  $X_2$  n'est pas perturbée, la charge + totale, issue des noyaux, est équivalente à une charge + placée au centre de la molécule: c'est le barycentre des charges positives (c'est l'équivalent électrostatique de ce qu'est le

centre de gravité pour les masses). Les électrons étant répartis symétriquement dans la molécule non perturbée, le barycentre des charges négatives est lui aussi au centre de la molécule. Comme les deux barycentres sont confondus, il n'y a pas deux pôles électrostatiques : la molécule est dite apolaire (elle ne constitue pas un dipôle). Lorsque la densité électronique se déforme, le barycentre des charges négatives n'est plus au centre de la molécule : il y a deux pôles et la molécule se comporte donc comme un dipôle : elle crée un champ électrique, s'aligne dans les champs électriques qui lui sont imposés et est attirée par les zones de champ électrique fort.

Revenons à présent à notre question : comment la forme de l'électron explique que  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$  et  $\text{I}_2$  soient dans des états physiques différents alors qu'ils ont des structures électroniques proches ?

Lorsqu'une molécule  $\text{X}_2$  est perturbée, elle forme un dipôle, de courte durée de vie : un dipôle instantané. Les molécules voisines ressentent le champ électrique créé par ce dipôle : elles se polarisent à leur tour (pendant un temps très court) : elles forment des dipôles induits. Comme les dipôles sont attirés par les zones de champ électrique fort, ils s'alignent les uns avec les autres et tendent à se rapprocher. Mais

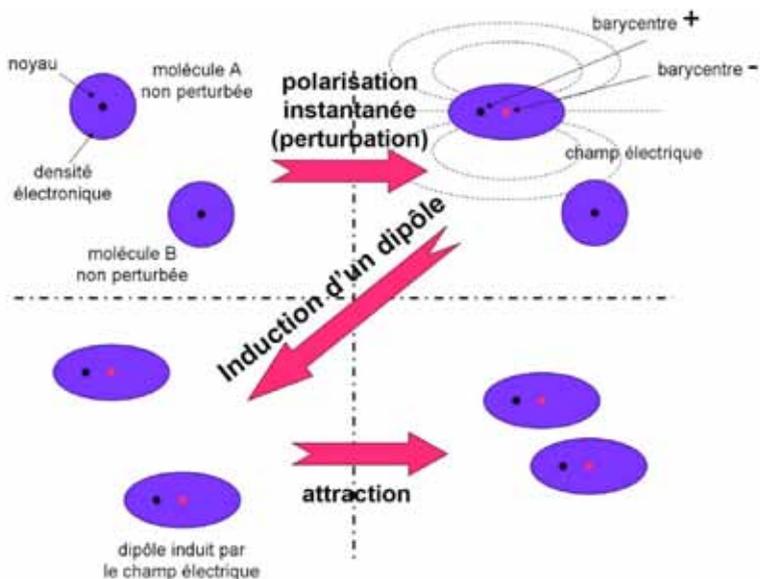


FIGURE 41  
Décomposition de l'interaction de London.

ce phénomène est une perturbation : il dure très peu. D'autres perturbations s'enchaînent : les molécules tournent incessamment sur elles-mêmes et interagissent continûment avec leurs voisines par ce manège de dipôles instantanés et de dipôles induits. C'est l'interaction de London (figure 41).

Plus une molécule est polarisable, plus elle est sensible à l'interaction de London. Donc  $I_2$ , avec ses « gros » électrons génère une forte interaction de London : les molécules sont fortement liées, d'où son état solide. Pour  $Br_2$ , l'interaction de London est plus faible : les molécules sont plus éloignées les unes des autres et moins contraintes : c'est un liquide. Enfin, pour  $Cl_2$  dont les électrons sont plus contractés et moins polarisables, l'interaction est assez faible : les molécules s'attirent peu et se trouvent donc sous forme de gaz. Des phénomènes thermodynamiques s'ajoutent à ceci en accentuant l'effet, mais nous sortons ici du propos de cet ouvrage.

Une molécule comme l'eau présente des formes d'électrons telles que le barycentre des charges positives et celui des charges négatives ne sont jamais confondus : la molécule est un dipôle permanent. Les dipôles permanents interagissent entre eux et sont en partie responsables de l'état liquide (et non gazeux) de l'eau à température et pression ambiante. Cette interaction entre dipôles permanents est appelée interaction de Keesom.

Si on mélange des molécules d'eau et des molécules de  $Cl_2$ , les molécules de  $Cl_2$  pourront être polarisées par l'eau et interagir avec elle. Cette interaction entre dipôle permanent et dipôle induit est appelée interaction de Debye. Elle permet d'expliquer la solubilité de molécules apolaires dans des solvants polaires. Plus l'interaction est forte, plus la solubilité est grande.

Contrairement aux molécules de dihalogènes que nous venons d'étudier, les alcanes, de formule  $C_nH_{2n+2}$  comme le méthane, le propane ou le pentane, sont très peu polarisables et donc très peu solubles dans l'eau : ils se regroupent sous forme de gouttes plus ou moins étendues, la marée noire étant un exemple de « goutte » très étendue constituée de diverses molécules hydrocarbonées très peu polarisables et donc peu solubles dans l'eau.

À très faible distance, les molécules se repoussent (elles ne peuvent pas s'interpénétrer). La combinaison de cette répulsion à courte distance et des interactions attractives à longue distance de type London, Debye et Keesom constitue ce qu'on

**Johannes Diderik van der Waals** (1837-1923):

Physicien hollandais, prix Nobel de physique 1910. Il a fortement contribué au domaine de la thermodynamique (équations d'état des gaz et des liquides)

**Fritz Wolfgang London** (1900-1954):

Physicien allemand, médaille Lorentz 1953.

**Peter Joseph William Debye** (1884-1966):

Physicien hollandais, prix Nobel 1936

**Willem Hendrik Keesom** (1876-1956):

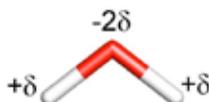
Physicien hollandais ayant développé le premier modèle mathématique d'interaction entre dipôles.

appelle les interactions de van der Waals. Elles sont responsables d'une immense partie de la structuration du monde qui nous entoure, puisqu'elles assurent la cohésion des édifices à une échelle bien supérieure à celle de la molécule. Le corps humain doit sa tenue en grande partie aux interactions de van der Waals; il s'agit encore d'un problème de forme (et de déformation) d'électrons!

## Liaison hydrogène

Une autre interaction importante due à la forme des électrons conditionne les propriétés de l'eau et la structuration des êtres vivants. Il s'agit de la liaison hydrogène. Illustrons-la sur l'exemple de l'eau dans un premier temps.

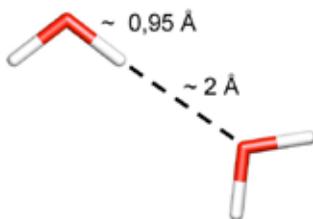
Nous avons déjà observé les formes des électrons de la molécule d'eau et noté qu'il y avait une forte densité électronique sur l'atome d'oxygène et une plus faible sur les atomes d'hydrogène. Ceci a pour effet de créer des dipôles localement au sein de la molécule (c'est la somme des dipôles locaux qui font que l'eau est globalement un dipôle permanent). On schématise classiquement cette polarisation des liaisons O-H comme indiqué à la figure 42.



**FIGURE 42**

Polarisation des liaisons O-H de l'eau. La notation  $\delta$  indique une charge fractionnaire sur les atomes.

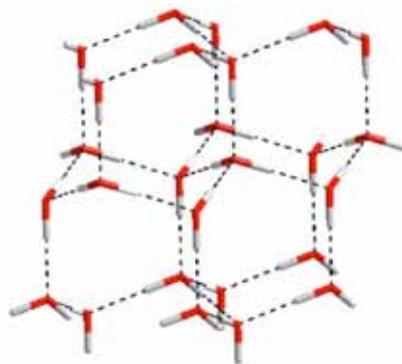
Les charges positives attirant les charges négatives (c'est la force de Coulomb), les molécules d'eau se structurent entre elles comme représenté à la figure 43. C'est la liaison hydrogène.



**FIGURE 43**

Structure de liaison hydrogène au sein de l'eau ( $1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$ ).

La liaison hydrogène est en grande partie électrostatique (environ 70 % de l'interaction, le reste étant dû à des phénomènes quantiques). Elle apparaît entre un atome dit très électronégatif (qui attire les électrons à lui) et un atome d'hydrogène lié lui-même à un atome très électronégatif. Les atomes électronégatifs donnant lieu à une liaison hydrogène sont le fluor, l'oxygène et l'azote. La liaison est moins forte qu'une liaison covalente qui se crée par délocalisation électronique: l'énergie nécessaire à la rupture d'une liaison hydrogène est environ 10 fois plus faible que celle nécessaire à la rupture d'une liaison covalente. C'est une liaison assez structurante au niveau supra-moléculaire, car elle est environ 5 fois plus forte que les interactions de van der Waals. De plus, elle impose une géométrie particulière que les molécules adoptent volontiers pour stabiliser leurs structures (figure 43): les atomes impliqués dans la liaison hydrogène s'alignent pour optimiser l'interaction. Enfin, il existe une distance optimale pour cette interaction: de l'ordre de 2 Å dans l'eau, alors que la liaison O-H est voisine de 0,95 Å (la distance est directement liée à l'intensité de l'interaction).



**FIGURE 44**

Disposition des molécules d'eau dans la glace. Les liaisons hydrogène sont indiquées en traits pointillés noirs.

Dans l'eau liquide, les liaisons hydrogène se font et se cassent incessamment: la distance entre les molécules d'eau peut donc être plus courte que la liaison hydrogène. En revanche, dans la glace, les molécules sont presque figées: les liaisons hydrogènes imposent une distance entre les molécules qui sont en moyenne un peu plus espacées que dans le liquide (figure 44). Des cavités apparaissent dans la structure. De fait, la glace est moins dense et flotte sur l'eau liquide.

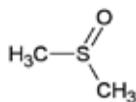
Dans le corps humain, les liaisons hydrogènes assurent une partie de la cohésion des membranes cellulaires : l'extérieur et l'intérieur de la vésicule qui constitue la cellule sont en contact avec de l'eau et les zones hydrophobes, sans liaison hydrogène possible, sont confinées dans l'épaisseur de la membrane. Les liaisons hydrogène assurent aussi le maintien de la structure des protéines et l'arrangement en hélice de l'ADN.

Comme il a déjà été mentionné, la prise en compte de ces interactions à longue portée (comparée à la liaison covalente) n'est possible actuellement que par la combinaison de modèles quantiques et classiques : la modélisation de l'environnement supra-moléculaire reste un enjeu de taille pour la recherche.

## Ionisation et dissociation

Lorsque les phénomènes affectant la forme de l'électron (polarisations de toutes sortes) deviennent très forts, on peut observer le déplacement quasi-total de la densité électronique d'une liaison covalente au profit d'un seul des deux atomes qui sont liés. L'un des atomes se charge alors négativement avec une charge proche de celle d'un électron et l'autre se charge positivement (charge opposée puisque l'ensemble reste neutre). Ces entités chargées, des ions, s'attirent (par la force électrostatique) et restent au voisinage l'une de l'autre en l'absence de toute autre contrainte. Ce phénomène est appelé ionisation.

L'ionisation peut être induite de deux manières principales. On peut appliquer volontairement un champ électromagnétique qui affecte la forme des orbitales et induit une modification de la configuration électronique : l'occupation d'orbitales antiliantes dans la nouvelle configuration contribue alors à la rupture de la liaison pour former deux ions. L'autre manière est moins contrôlée et s'observe naturellement lorsque la molécule potentiellement ionisable est placée dans un solvant fortement polaire comme le diméthylesulfoxyde (DMSO, figure 45) : la polarité des molécules de solvant tout autour de la molécule dissoute engendre une forte polarisation des liaisons covalentes de cette molécule jusqu'à la rupture. Le caractère ionisant d'un solvant est donc quantifiable par sa polarité.



**FIGURE 45**

Molécule de DMSO. Elle est fortement polaire car l'oxygène attire les électrons de la liaison soufre-oxygène à lui.

Lors d'une ionisation en phase gaz, rien n'empêche la reformation de la liaison covalente. En revanche, dans un solvant, les molécules de solvant s'organisent autour de la paire d'ions et peuvent aller jusqu'à la dissociation de la paire: c'est ce qui se produit lorsqu'on dissout du chlorure d'hydrogène ou du sel dans l'eau, qui est un solvant ionisant et dissociant. Le caractère dissociant vient du fait que les molécules de solvant écrantent efficacement la charge des ions, diminuant ainsi l'attraction électrostatique entre eux. Cette capacité à dissocier les paires d'ions est mesurée par ce que les physiciens ont nommé la permittivité relative du solvant. L'eau a une grande permittivité relative, donc elle dissocie les paires d'ions. Chaque ion est ensuite entouré de molécules de solvant (c'est la sphère de solvatation) et ses déplacements se font toujours avec ce cortège de molécules de solvant.