

Constitution et cohésion de la matière – Chapitre 7 : Interactions « intermoléculaires » et propriétés physiques macroscopiques

I. Les différents types d'interactions « intermoléculaires »

1. Propriétés des différents types d'entités chimiques – polarité et polarisabilité d'une entité moléculaire
2. Interactions ions-ions, ions-dipôles
3. Interactions dipôles-dipôles – Interactions de Van der Waals
4. Liaison hydrogène (ou pont hydrogène)

II. Interactions au sein d'un corps pur et température de changement d'état

1. Solides ou liquides ioniques
2. Solides ou liquides moléculaires
3. Changement d'état d'un corps pur et température de changement d'état

III. Solubilisation d'espèces chimiques au sein d'un solvant

1. Solubilisation de différents types d'espèces chimiques
2. Propriétés et types de solvant
3. Notion de solubilité
4. Notion de miscibilité

IV. Cas particulier de l'amphiphile

1. Entités chimiques amphiphiles
2. Associations d'entités chimiques amphiphiles dans l'eau – exemples en milieu biologique
3. Emulsions

Extrait du programme de 1^{ère} S

Notions	Capacités exigibles
De la structure des entités à la cohésion et à la solubilité/miscibilité d'espèces chimiques Cohésion dans un solide. Modélisation par des interactions entre ions, entre entités polaires, entre entités apolaires et/ou par pont hydrogène.	Expliquer la cohésion au sein de composés solides ioniques et moléculaires par l'analyse des interactions entre entités.
Dissolution des solides ioniques dans l'eau. Équation de réaction de dissolution.	Expliquer la capacité de l'eau à dissocier une espèce ionique et à solvater les ions. Modéliser, au niveau macroscopique, la dissolution d'un composé ionique dans l'eau par une équation de réaction, en utilisant les notations (s) et (aq). Calculer la concentration des ions dans la solution obtenue.
Extraction par un solvant. Solubilité dans un solvant. Miscibilité de deux liquides.	Expliquer ou prévoir la solubilité d'une espèce chimique dans un solvant par l'analyse des interactions entre les entités. Comparer la solubilité d'une espèce solide dans différents solvants (purs ou en mélange). Interpréter un protocole d'extraction liquide-liquide à partir des valeurs de solubilités de l'espèce chimique dans les deux solvants. Choisir un solvant et mettre en œuvre un protocole d'extraction liquide-liquide d'un soluté moléculaire.
Hydrophilie/lipophilie/amphiphilie d'une espèce chimique organique.	Expliquer le caractère amphiphile et les propriétés lavantes d'un savon à partir de la formule semi-développée de ses entités. Citer des applications usuelles de tensioactifs. Illustrer les propriétés des savons.

Extrait du programme de BCPST 1

Notions	Capacités exigibles
Interactions intermoléculaires Polarisabilité d'une entité polyatomique. Interactions de van der Waals. Liaisons hydrogène (interactions par pont hydrogène). Interactions ion-ion et ion-dipôle.	Comparer qualitativement le caractère polarisable de deux entités chimiques polyatomiques. Citer les ordres de grandeur des énergies mises en jeu dans les liaisons covalentes, liaisons hydrogène, interactions de van der Waals et interactions ion-ion. Prévoir, à partir de leur nature et leur structure, les interactions entre entités chimiques.
Changements d'état des corps purs Température de changement d'état d'espèces chimiques moléculaires.	Prévoir ou interpréter l'évolution de températures de changement d'état d'espèces chimiques moléculaires en s'appuyant sur l'analyse des interactions entre entités chimiques associées.
Solubilité, miscibilité Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou d'un solide ionique.	Utiliser des données expérimentales pour en déduire les propriétés d'un solvant moléculaire. Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Interpréter les différences de rapports frontaux de deux espèces chimiques lors d'une chromatographie sur couche mince. Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique dans un solvant donné.
Amphiphilie Espèces chimiques amphiphiles, micelles, structure schématique des membranes cellulaires. Émulsions.	Prévoir le caractère amphiphile d'une entité à partir de sa structure et interpréter sa solubilité dans un solvant. Interpréter la structure d'une association d'entités amphiphiles (micelle, bicouche, membrane cellulaire). Citer des exemples d'émulsions de la vie courante. Décrire la structure d'une émulsion en distinguant phase dispersée et phase continue. Interpréter les propriétés détergentes ou émulsifiantes des espèces chimiques amphiphiles.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Savoirs	Savoir-faire
Notion de polarisabilité. Moment dipolaire permanent, induit, instantané. Interactions de Van Der Waals : différents types, caractéristiques. Liaison hydrogène. Interactions ioniques. Ordre de grandeur des énergies de liaison. Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire (solvatation) ou d'un solide ionique (dissociation et solvatation) Effet hydrophobe. Espèces chimiques amphiphiles, micelles, structure schématique des membranes cellulaires. Émulsions.	Savoir distinguer les interactions qu'effectuent des entités chimiques entre elles. Déterminer les évolutions des températures de changement de phase dans une série. Déterminer les propriétés d'un solvant moléculaire. Justifier la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique dans un solvant donné. Déterminer les évolutions des solubilités dans une série. Justifier la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Prévoir le caractère amphiphile d'une entité à partir de sa structure et interpréter sa solubilité dans un solvant. Interpréter la structure d'une association d'entités amphiphiles (micelle, bicouche, membrane cellulaire). Décrire la structure d'une émulsion en distinguant phase dispersée et phase continue. Interpréter les propriétés détergentes ou émulsifiantes des espèces chimiques amphiphiles. Savoir repérer dans des exemples du monde de vivant l'importance des interactions de faible énergie. Citer des exemples d'émulsions de la vie courante.

En TP

- Choisir un solvant lors d'une synthèse en chimie organique
- Savoir expliquer le principe de la chromatographie sur couche mince et interpréter les différences de rapports frontaux de deux espèces chimiques.
- Savoir expliquer le principe de la méthode de l'extraction liquide-liquide et choisir un solvant d'extraction

Ordres de grandeur à connaître

Ordre de grandeur des énergies de liaison :

- Ion-ion > liaison covalente > ion dipôle : $\sim 10^2 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Hydrogène : $\sim 10^1 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- Van der Waals : $\sim 10^0 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Ordre de grandeur des longueurs de liaison :

- Liaisons covalentes : 100 pm
- Interactions de Van der Waal : 100 pm
- Liaison hydrogène : 200 pm

Extraits de rapports de jury du concours AGRO-VETO

- Peu de candidats ont été capables d'analyser les interactions intermoléculaires pour conclure à la miscibilité de deux liquides ou pour comparer des températures de changements d'état, par exemple. L'analyse des interactions de faible énergie est essentielle pour avancer dans la résolution d'une problématique ouverte.
- De fréquentes confusions entre dissolution dans l'eau et fusion ont surpris le jury. Le rôle des interactions intermoléculaires dans les valeurs des températures de fusion est rarement cité.

Vidéos intéressantes :

La maïzena dans l'eau : ni un solide, ni un liquide !

- une piscine de maïzena : <https://www.youtube.com/watch?v=f2XQ97XHjVw>
- de la maïzena dansante : <https://www.youtube.com/watch?v=3zoTKXXNQIU>

La chimie des liaisons intermoléculaires : la chimie supramoléculaire

<http://www.lesmetiersdelachimie.com/Tendances/Chimie-supramoleculaire>

Un caoutchouc autoréparant grâce aux liaisons hydrogène : <https://www.youtube.com/watch?v=qzl5Vfpe9lA> et <https://www.youtube.com/watch?v=bp7sUQIK1PI>

Peinture super-hydrophobe : <https://www.youtube.com/watch?v=7is6r6zXFDC>

Le sable magique : du sable hydrophobe ou comment faire des châteaux de sable sous l'océan :

<https://www.youtube.com/watch?v=VTCTJmnvfQ4>

L'expérience du jet d'eau : <https://www.youtube.com/watch?v=QbZwsIUWwcU>

Introduction

Nous avons vu que des atomes peuvent être liés entre eux pour former des édifices polyatomiques. Une autre façon de présenter les choses est de dire qu'il existe des forces entre les atomes : ils sont « liés ». Nous avons décrit ce comportement par un modèle simple mais efficace pour certains types de liaisons entre atomes : le modèle de Lewis. Dans ce modèle, une liaison est représentée par un trait.

Peut-on étendre la notion de liaison, non plus entre atomes, mais *entre entités chimiques* ? Autrement dit, existe-t-il des forces entre entité chimique ? La réponse est bien évidemment affirmative, car si tel n'était pas le cas, la matière n'existerait qu'à l'état gazeux...

Remarque : Dans le cadre de ce cours, on utilisera indifféremment les mots force, interaction ou liaison, bien qu'ils n'aient pas tout à fait la même signification.

Exemple :

L'hélium existe à l'état liquide alors qu'il est incapable d'effectuer de liaison covalente : ce sont donc d'autres types d'interaction qui sont responsables de la cohésion de son état liquide.

I. Les différents types d'interactions « intermoléculaires »

1. Propriétés des différents types d'entités chimiques – polarité et polarisabilité d'une entité moléculaire

Pour analyser les interactions entre entités chimiques, interactions souvent appelées à tort « d'interactions intermoléculaires » ou « d'interactions faibles », il convient de séparer en deux catégories les entités chimiques.

a. Les entités ioniques

Caractéristiques des entités ioniques :

Les entités ioniques possèdent globalement une charge :

- elles peuvent être mono ou poly-chargées
- elles peuvent être chargées positivement : cations
- elles peuvent être chargées négativement : anions

b. Les entités moléculaires : notion de moments dipolaires permanent et induit

Caractéristiques des entités moléculaires : notion de moment dipolaire

Les entités moléculaires sont globalement neutres, mais peuvent présenter une séparation de charges caractérisée par un vecteur moment dipolaire $\vec{\mu}$, regroupant les informations de distance, de charge et d'orientation.

Le vecteur moment dipolaire d'une molécule, à un instant donné, est la somme du vecteur moment dipolaire permanent (si la molécule est polaire) et du vecteur moment dipolaire induit (lié à la polarisabilité de la molécule) :

Moment dipolaire permanent :

Une entité moléculaire peut ne pas présenter de séparation de charges permanente : le moment dipolaire permanent de la molécule est nul.

Une entité moléculaire peut présenter une séparation de charges permanente : elle possède un moment dipolaire permanent non nul.

Moment dipolaire induit : polarisation d'une molécule

À l'approche d'un champ électrique, toute molécule (polaire ou apolaire) acquiert, par déformation de son nuage électronique, un moment dipolaire supplémentaire, appelé moment dipolaire induit. On parle de polarisation d'une molécule.

Exemple : polarisation de la molécule de diiode apolaire

La norme du vecteur moment dipolaire induit est proportionnelle au champ électrique appliqué à la molécule :

$$\vec{\mu}_{\text{induit, molécule}} = \alpha \vec{E}_{\text{ext}}$$

Avec α , la polarisabilité de la molécule.

Rappel : polarisabilité

Propriété :

On retiendra les règles suivantes :



Ex. d'application 1

2. Interactions ions-ions, ions-dipôles

Les interactions dites ioniques ont lieu entre un ion et, soit un autre ion, soit un dipôle. Ces interactions ne peuvent pas être qualifiées de faible car elles mettent en jeu des énergies de liaison du même ordre de grandeur que les liaisons covalentes.

a. Interaction ions-ions

Description :

L'interaction ion-ion est responsable de la cohésion des solides ioniques comme le chlorure de sodium NaCl. Une force électrostatique coulombienne lie les cations aux anions.

b. Interaction ions-dipôles

Description :

L'interaction ion-dipôle permet d'interpréter le phénomène de **solvatation des ions par les solvants très polaires comme l'eau** : les ions s'entourent de molécules d'eau grâce à une interaction ion-dipôle.

De ce fait, le cristal solide peut se disloquer (on casse les interactions ions-ions), conduisant *in fine* au phénomène de dissolution dans le solvant, accompagné de la solvatation des ions (on crée des interactions ions-dipôles).

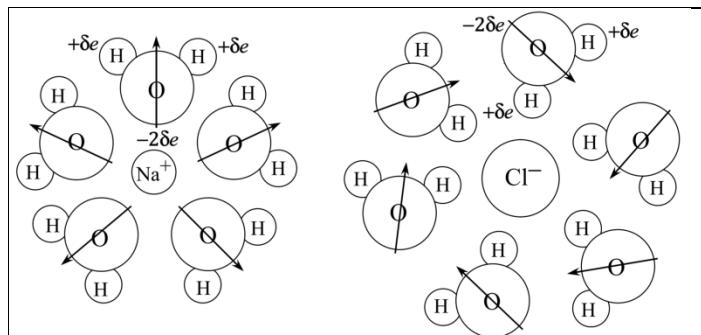


Figure 1 : un exemple de solvatation des ions Na^+ et Cl^-

c. Energie de liaison

Il est important de retenir un ordre de grandeur des différentes énergies de liaison : 100 kJ. mol⁻¹

type de liaison	énergie de liaison / kJ.mol ⁻¹
ion-ion (dans un solide ionique)	750
covalente	400
ion-dipôle	250

Remarque : l'énergie d'interaction ion-ion est considérablement affaiblie une fois que les ions sont solvatés, c'est-à-dire entourés d'une couche de solvant. Les molécules de solvant écrivent l'interaction électrostatique entre les deux particules chargées.

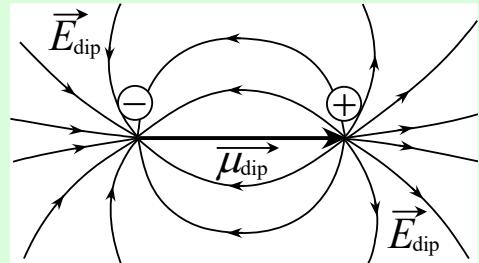
3. Interactions dipôles-dipôles – interactions de Van Der Waals

Les interactions intermoléculaires dites non spécifiques sont dues à des forces qui s'exercent pour tout type de molécules. Ce sont les interactions de Van Der Waals, que l'on sépare en trois catégories : interactions de Keesom, Debye et London. Elles sont dues aux interactions électrostatiques entre nuages électroniques et noyaux de molécules différentes que l'on modélise par des interactions entre dipôles.

Pour comprendre les interactions entre entités moléculaires via leur dipôle, il faut avoir une idée des propriétés des dipôles :

Propriétés des dipôles

- Un dipôle crée un champ électrique \vec{E}_{dip} à son voisinage, les lignes de champ obtenues sont représentées ci-contre.
- Un dipôle placé dans un champ électrique extérieur \vec{E}_{ext} prend une énergie potentielle et s'il est libre de ses mouvements, il se place de manière à aligner son vecteur moment dipolaire avec les lignes de champ du champ électrique \vec{E}_{ext} .



a. Interaction de Keesom – entre dipôles permanents

Interactions de Keesom

b. Interaction de Debye – entre dipôles permanents et dipôles induits

Interactions de Debye

c. Interactions de London – entre dipôles instantanés

Dipôles instantanés

Interactions de London

Remarque : dans le cas de molécules apolaires, la cohésion à l'état liquide et solide n'est assurée que par cette interaction.

d. Propriétés des interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont des interactions d'origine électrostatique et il est possible de définir une énergie potentielle d'interaction entre deux molécules, similaire à celle définie entre deux atomes (qui nous avait permis de définir la longueur et l'énergie d'une liaison covalente).

Cela permet de définir une longueur « de liaison » et une énergie d'interaction de Van der Waals.

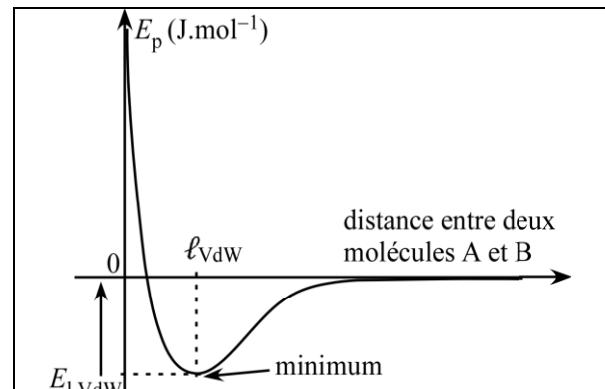


Figure 2 : énergie potentielle d'un système constitué de deux molécules

Propriétés

Les trois interactions de Van der Waals vérifient les propriétés suivantes :

4. Liaison hydrogène (ou pont hydrogène)

Liaison hydrogène



Ex. d'application 2

Remarques :

- Cette liaison se modélise en partie par la théorie des orbitales moléculaires.
- En général, un atome possédant deux doublets non liants ne peut effectuer qu'une liaison hydrogène, l'eau est une exception.
- Des liaisons hydrogène peuvent s'effectuer entre site donneur et site accepteur appartenant à la même molécule, on parle de liaison hydrogène intramoléculaire. Dans ce cas, son existence limite le nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires.

Propriétés :

Exemple : dipeptide

II. Interactions au sein d'un corps pur et température de changement d'état

1. Solides ou liquides ioniques

Interactions mises en jeu :

Dans le cadre de solides ioniques (ou de liquides ioniques), les interactions assurant la cohésion de la matière sont principalement :

2. Solides ou liquides moléculaires « corps purs »

Interactions mises en jeu :

Un corps pur est un échantillon de matière constitué que d'une seule espèce chimique.

Les interactions assurant la cohésion de la matière dans le cadre de solides ou de liquides moléculaires « corps purs » sont des interactions entre entités chimiques identiques.

- Si l'espèce chimique est polaire :

- Si l'espèce chimique est apolaire :

- Si l'espèce chimique présente un site donneur et un site accepteur de liaison hydrogène :

3. Changement d'état d'un corps pur et température de changement d'état

Etats physiques et interactions :

Etat gazeux : on fait l'approximation qu'il n'y a pas d'interaction entre entités (modèle du gaz parfait)

Etat liquide : des interactions entre entités assurent la cohésion du liquide mais l'agitation thermique (qui augmente avec la température), est suffisante pour permettre aux entités de se déplacer en permanence (les liaisons intermoléculaires se cassent et se reforment en permanence).

Etat solide : des interactions entre entités assurent la cohésion du solide, elles sont plus nombreuses qu'à l'état liquide. L'agitation thermique n'est plus suffisante pour permettre aux entités de se déplacer en permanence.

Température de changement d'état :

On s'intéresse en général à la température de fusion (passage de l'état solide à l'état liquide) ou à la température d'ébullition (passage de l'état liquide à l'état gazeux).

Remarque :

La distance moyenne entre des molécules dans un gaz à faible pression est d'environ 3 nm, celle dans l'eau liquide est de 0,3. Les interactions dans un gaz sont donc 10^5 fois plus faible ! C'est pour cela que le modèle des gaz parfaits (sans interaction) peut être utilisé.



Ex. d'application 3, 4, 5, 6, 7

III. Solubilisation d'espèces chimiques au sein d'un solvant

1. Solubilisation de différents types d'espèces chimiques

Définitions :

La **solubilisation** désigne un processus au cours duquel une espèce chimique (gazeuse, liquide ou solide), appelé **soluté**, se **dissout** dans une autre espèce chimique (liquide), appelée **solvant**, pour former un **mélange homogène** appelé **solution**.

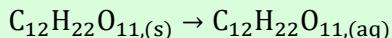
Le solvant est majoritaire par rapport au soluté. Les entités chimiques sont dites solvatées par le solvant.

On parle de changement de phase, les phases étant indiquées en indice des espèces chimiques dans l'équation de dissolution.

Il existe deux situations de dissolution à envisager selon le type d'espèce chimique initiale, situations modélisées chacune par une équation de réaction de dissolution.

Cas de la dissolution d'une espèce moléculaire :

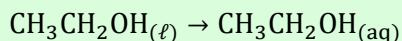
Exemple : dissolution du saccharose dans l'eau



L'indice (s), indique que le saccharose est pur dans sa phase solide (interactions entre molécules de saccharose)

L'indice (aq), indique que le saccharose est en mélange, solvaté par l'eau (interactions entre molécules de saccharose et molécule d'eau)

Exemple : dissolution de l'éthanol dans l'eau



L'indice (ℓ), indique que l'éthanol est pur dans sa phase liquide (interactions entre molécules d'éthanol)

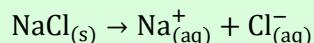
L'indice (aq), indique que l'éthanol est en mélange, solvaté par l'eau (interactions entre molécules d'éthanol et molécule d'eau)

Remarques :

- On a utilisé le signe \rightarrow , symbole de réaction totale, si la dissolution n'est pas totale on utilisera le signe \rightleftharpoons . Ceci sera explicité lors d'un chapitre ultérieur.
- Le solvant peut être différent de l'eau, dans ce cas on mettra en indice le nom du solvant entre parenthèse.

Cas de la dissolution d'une espèce ionique :

Exemple : dissolution du chlorure de sodium dans l'eau



Remarque : dans l'exemple ci-dessus les ions sont séparés une fois le solide dissous car l'eau est un solvant dissociant, cette propriété sera détaillée dans le paragraphe suivant.

2. Propriétés et types de solvant

Caractéristiques d'un solvant :

Les solvants sont classés en différentes catégories, selon leurs propriétés :

- **Polaires ou apolaires,**
- **Protogène ou non protogène :** un solvant est dit protogène s'il peut donner un proton H^+ (c'est donc un acide selon la définition de Brønsted). Dans la majorité des cas un solvant protogène est un solvant capable de créer des liaisons hydrogène.

Voici quelques exemples :

- **Solvants polaires et protogènes (classés par polarité croissante)**

Éthanol $\mu = 1,66 \text{ D}$		Acide acétique $\mu = 1,70 \text{ D}$		Eau $\mu = 1,85 \text{ D}$	
-----------------------------------	--	--	--	-------------------------------	--

- **Solvants polaires et non protogène (classés par polarité croissante)**

Dichlorométhane $\mu = 1,14 \text{ D}$ CH_2Cl_2	Ethoxyéthane $\mu = 1,30 \text{ D}$	Tétrahydrofurane (THF) $\mu = 1,75 \text{ D}$	Acétate d'éthyle $\mu = 1,78 \text{ D}$
Propanone (ou acétone) $\mu = 2,88 \text{ D}$		Diméthylformamide (DMF) $\mu = 3,86 \text{ D}$	

- **Solvants apolaires (toujours non protogènes)**

Pentane		Cyclohexane		Toluène	
---------	--	-------------	--	---------	--

Solubilisation des espèces ioniques :

Les **espèces ioniques** ne se solubilisent que dans les **solvants polaires**. En effet, la solubilisation s'effectue par l'intermédiaire d'interactions ion-dipôle qui doivent être suffisamment fortes pour vaincre les interactions ions-ions au sein du solide ionique.

Une propriété spécifique des solvants polaires : le caractère dissociant

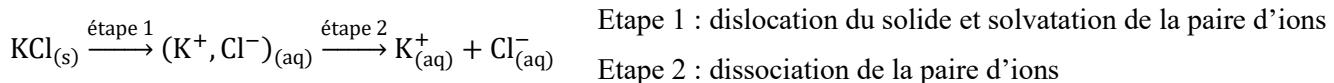
Si le solvant est assez dissociant, les anions et cations sont séparés, sinon ils cohabitent en solution sous forme de paires d'ions. Ainsi, KCl se solubilise sous forme d'ions séparés dans l'eau, solvant très dissociant, mais se solubilise sous forme de paires d'ions dans l'éthanol, solvant moins dissociant :

Le **caractère dissociant** d'un solvant est caractérisé par sa **permittivité relative ϵ_r** . Le caractère dissociant d'un solvant n'est pas lié à son caractère polaire, comme le montrent les exemples ci-dessous. On retiendra que l'eau est un solvant parmi les plus polaires et les plus dissociants.

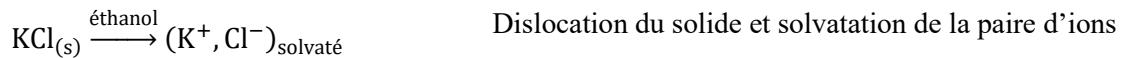
	Eau	Éthanol	Acide acétique	Éthoxyéthane
Moment dipolaire : μ	1,85 D	1,66 D	1,70 D	1,30 D
Permittivité relative : ϵ_r	78	24	6,2	4,3

Le processus de dissolution peut se modéliser de deux manières différentes selon que le solvant est dissociant ou non :

Dissolution de chlorure de potassium dans l'eau, solvant dissociant :



Dissolution de chlorure de potassium dans l'éthanol, solvant peu dissociant :



3. Notion de solubilité

Définitions :

Propriété :

A retenir :

On parle bien d'effet hydrophobe et non d'interaction hydrophobe. En effet, il n'est pas la conséquence d'une interaction particulière, mais un effet résultant d'un ensemble de phénomènes.



Ex. d'application 8, 9

4. Notion de miscibilité

Définition :

Explication de l'effet hydrophobe (à titre indicatif)

C'est un effet complexe à étudier du point de vue théorique. Pour faire simple, lors de la solubilisation d'espèce dans un solvant, l'eau ici, trois phénomènes sont en compétition :

- Les interactions attractives (stabilisantes) entre les molécules de solutés et le solvant.
- Rupture des interactions entre soluté-soluté et molécule d'eau-molécule d'eau
- Le phénomène d'organisation nécessaire des molécules de solvants autour des solutés : phénomène défavorable au processus de solubilisation car contraire au second principe de la thermodynamique.

Le second principe de la thermodynamique, qui, de manière très imagé, stipule que **les systèmes isolés évoluent naturellement de manière à se trouver dans le plus grand désordre possible**.

Lors de l'introduction d'un composé en solution aqueuse, les molécules d'eau ont tendance à s'organiser spontanément autour de ce composé. Cette organisation locale **s'oppose au second principe de la thermodynamique**. Si on multiplie l'insertion de composés dans l'eau, on multiplie d'autant les zones organisées. Le système se modifie alors de la manière suivante : afin de limiter cet excès d'organisation, les molécules du composé se réunissent. C'est l'**effet hydrophobe**.

Lorsque l'effet hydrophobe prédomine devant les interactions attractives entre le solvant et le soluté, ce dernier est très peu soluble dans l'eau.

Ce principe est résumé dans les figures 3 et 4.

À ce titre, notons qu'**un solide est un système très ordonné** (les atomes du solide sont parfaitement rangés les uns à côté des autres), alors qu'**un liquide est un système assez désordonné** (les molécules du liquide sont dans des positions aléatoires les unes par rapport aux autres).

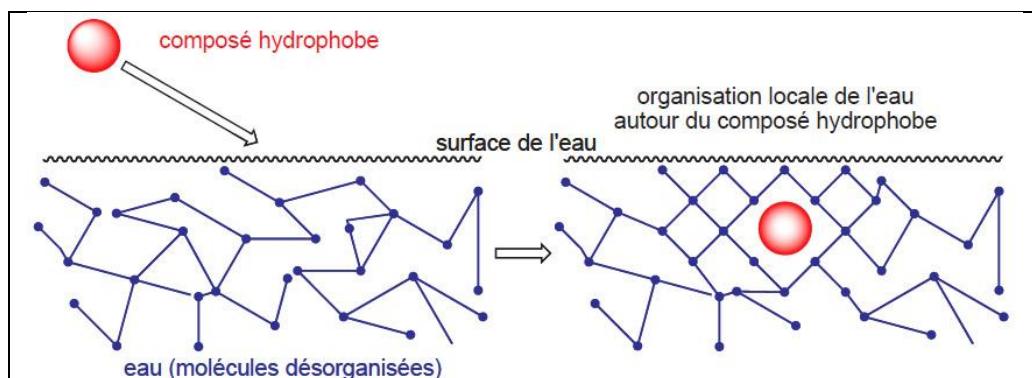


Figure 3 : L'introduction d'un composé hydrophobe dans l'eau provoque une organisation locale des molécules d'eau

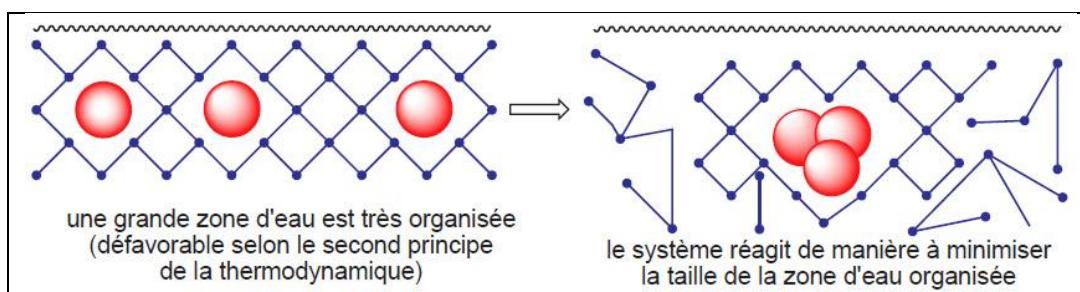


Figure 4 : Afin de minimiser la zone organisée, les molécules hydrophobes se rassemblent

5. Rôle du solvant en chimie organique expérimentale

a. Lors d'une synthèse organique

Lors d'une synthèse organique :

Le solvant permet de **mettre en contact les réactifs**, et ainsi d'augmenter la vitesse de la réaction. En effet, si les réactifs sont solides ou liquides mais non miscibles, le solvant est nécessaire car la réaction n'aurait lieu qu'au niveau de la zone de contact entre les différentes phases.

Critères pour choisir un bon solvant lors d'une synthèse :

- Le solvant ne doit pas réagir avec les réactifs (sauf s'il fait partie des réactifs, dans ce cas on parle de solvolysé), c'est important en particulier dans le cas des réactions acido-basiques.
- Il faut, dans la mesure du possible, que le solvant solubilise tous les réactifs.
- Le solvant est choisi en fonction de la température souhaitée pour réaliser la réaction.
- On choisit le solvant le moins毒ique parmi ceux adaptés à la réaction.

b. Lors d'une extraction liquide-liquide

Description de la technique :

L'extraction liquide-liquide consiste à faire passer une entité moléculaire, qui nous intéresse, d'un solvant à un autre (appelé solvant d'extraction), dont elle sera facilement isolable. Cette opération, est réalisée par agitation, à l'aide d'une ampoule à décanter.

Critères pour choisir un solvant d'extraction liquide-liquide

- **Le solvant d'extraction ne doit pas être miscible au solvant qui contient les composés à extraire.** (En règle générale un des solvants est l'eau, l'autre est un solvant organique non miscible à l'eau).
- L'espèce chimique à extraire doit être plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant initial (les autres espèces doivent être plus solubles dans le solvant initiale).
- Parmi les solvants adaptés on choisira celui qui présente le moins de toxicité.

Remarques :

- Souvent, lors d'une extraction liquide-liquide, le solvant initial est l'eau et le solvant d'extraction, un solvant organique non miscible à l'eau.
- L'opération de lavage d'une phase organique par une solution aqueuse est basée sur le même principe : on cherche à faire passer une entité moléculaire, considérée comme une impureté, du solvant qui contient les molécules d'intérêt, vers la phase aqueuse dite de lavage.

c. Lors d'une chromatographie sur couche mince

La chromatographie sur couche mince a pour but d'analyser un mélange d'espèces chimiques. Le principe de cette technique repose sur la **différence d'affinité** que peuvent avoir les différentes entités du mélange entre une **phase fixe** (plaqué recouverte de silice, polaire et pouvant réaliser des liaisons hydrogène) et une **phase mobile** appelé **éluant**. Les entités s'**adsorbent** (= « se fixent ») sur la phase stationnaire grâce à **des interactions intermoléculaires** et, selon la nature et l'intensité de ces interactions, ces entités sont ensuite **plus ou moins entraînées par l'éluant**. Pour qu'une espèce chimique migre davantage on peut jouer sur la polarité de l'éluant en l'augmentant.

IV. Cas particulier de l'amphiphile

1. Entités chimiques amphiphiles

Définition :

Prenons pour exemple le phosphoglycéride suivant : la L- α -phosphatidylcholine, ci-dessous, nommée aussi EPC, extraite du jaune d'œuf (on l'appelle aussi lécithine d'œuf). La partie hydrophobe est constituée de deux chaînes alkyles (hydrocarbonées) et la partie hydrophile est constituée d'une zone ionisée (phosphodiester et ammonium quaternaire).

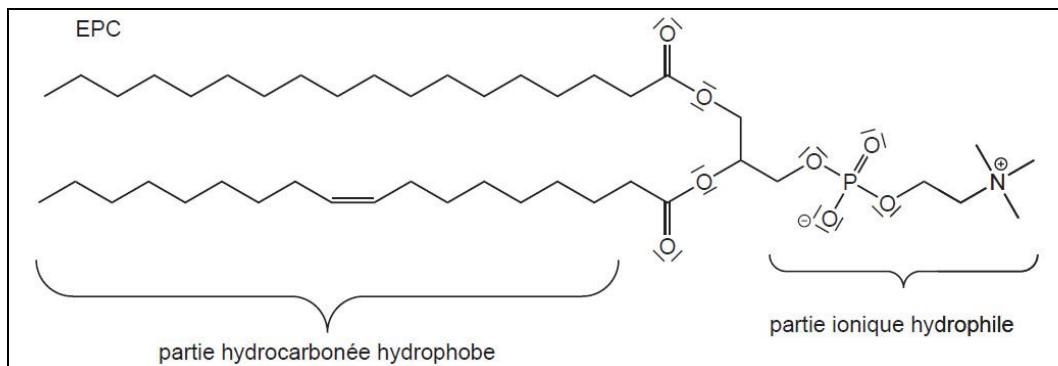


Figure 5 : Structure de la L- α -phosphatidylcholine

2. Associations d'entités chimiques amphiphiles dans l'eau – exemples en milieu biologique

Organisation des entités amphiphiles dans l'eau :

- À basse concentration les tensioactifs viennent se placer à la surface du solvant, interface eau/air par exemple.
- À partir d'une certaine concentration appelée CMC (Concentration Micellaire Critique) les tensioactifs vont former des micelles directes. Ce sont des sphères de taille définie par la nature du tensioactif avec les têtes hydrophiles tournées vers l'extérieur, vers le solvant, et les queues hydrophobes regroupées à l'intérieur.
- Selon la concentration il existe de nombreuses autres organisations des entités amphiphiles

Organisation en bicouche : exemples des membranes cellulaires

Reprenons l'exemple des phosphoglycérides, que l'on peut représenter schématiquement de la manière suivante :

Si la concentration en phosphoglycérides est suffisamment importante, ils peuvent s'auto-organiser en bicouche, en plaçant leur partie hydrophobe en vis-à-vis, afin de ne pas du tout être en contact avec de l'eau :

C'est ce type de bicouche qui constitue les membranes cellulaires, permettant de séparer le milieu intérieur d'une cellule de l'extérieur.

3. Emulsions

a. Description d'une émulsion

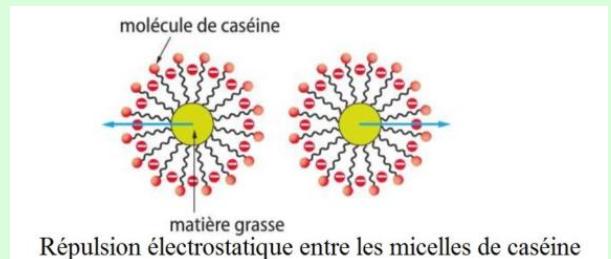
Définitions :

Propriété :

b. Exemples d'émulsions naturelles

Le lait et la crème :

Le lait est une émulsion d'huile dans l'eau avec environ 93 % d'eau. La matière grasse est dispersée dans la phase aqueuse sous forme de globules sphériques de 3 à 5 µm de diamètre, stabilisés grâce à une protéine amphiphile : la caséine (globules qui s'agglomèrent en milieu acide : on fait cailler le lait).



Le beurre :

Lorsque la crème est agitée (barattée), le beurre se sépare du babeurre. La dénomination beurre est réservée au produit laitier de type émulsion d'eau (16% maximum) dans la matière grasse (82% minimum). Pour faire du beurre, il faut inverser l'émulsion huile/eau de la crème et la transformer en émulsion eau/graisse où la matière grasse constitue la phase continue. Le processus est favorisé par agitation et acidification.

L'inversion de l'émulsion s'accompagne de l'élimination d'une partie de l'eau sous la forme d'une émulsion huile/eau très diluée, le babeurre.

c. Utilisation des entités amphiphiles en tant que détergent

Les savons et les détergents contiennent des molécules amphiphiles, qui s'auto-organisent à la surface de l'eau et en micelle dans la phase aqueuse.

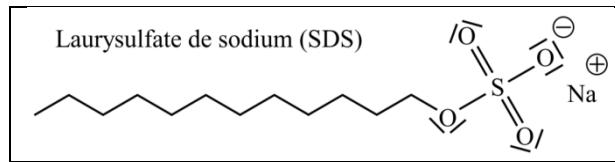


Figure 6 : Exemple de molécule de détergent, le SDS

Pourquoi ces solutions moussent-elles ?

Quand on agite une solution savonneuse, on augmente l'interface eau – air en emprisonnant de l'air dans la solution. Les molécules amphiphiles libres vont se placer au niveau de ces interfaces pour entourer les bulles d'air. L'ensemble de ces bulles forme donc la mousse.

Pourquoi ces solutions permettent-elles d'éliminer des tâches de gras ?

Les molécules amphiphiles non engagées dans les structures micellaires, peuvent s'adsorber (= "se fixer") sur les tâches par leur queue hydrophobe tandis que les têtes hydrophiles restent tournées vers la solution. Lorsqu'un nombre suffisant de molécules se sont adsorbées la tâche se décroche de son support (vêtement, vaisselle...) et peut donc être éliminé après rinçage.

d. Utilisation des entités amphiphiles en tant qu'émulsifiant

On peut souhaiter fabriquer une émulsion pour diverses raisons, en particulier pour des raisons culinaires ! Il s'agit de disperser sous forme de petites gouttelettes un liquide dans un autre en ajoutant un agent émulsifiant : une molécule amphiphile.

Un exemple d'émulsion mise en place par agitation et stabilisé par une molécule amphiphile : la mayonnaise !

La mayonnaise est une émulsion d'huile (phase dispersée) dans une phase aqueuse (phase continue). La phase aqueuse étant du jus de citron ou du vinaigre, stabilisée grâce à la lécithine de jaune d'oeuf.

Le jaune d'oeuf n'apporte donc pas juste du goût mais surtout un agent émulsifiant.

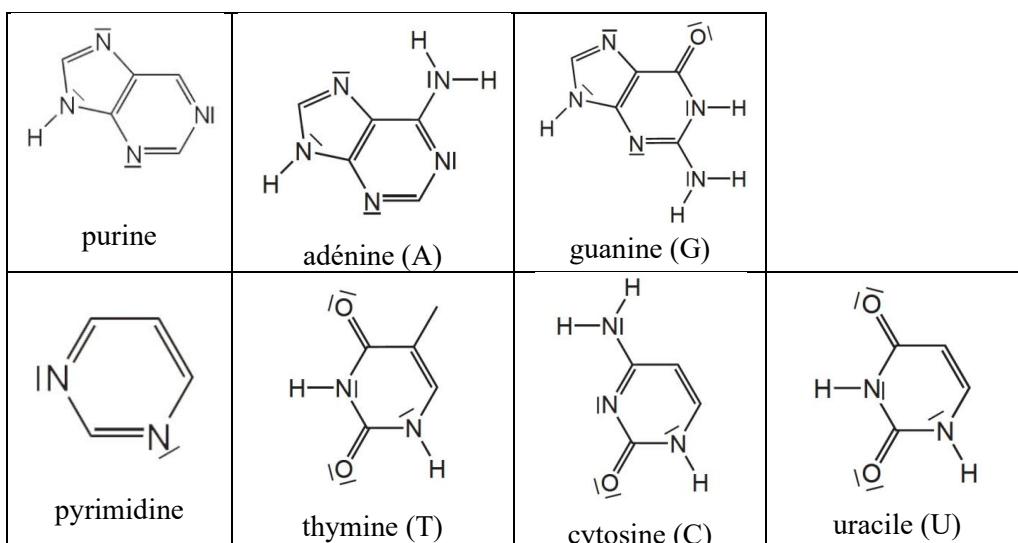
Voici quelques autres exemples biologiques illustrant l'importance des interactions « intermoléculaires »



Reconnaissance moléculaire au sein de la molécule d'ADN

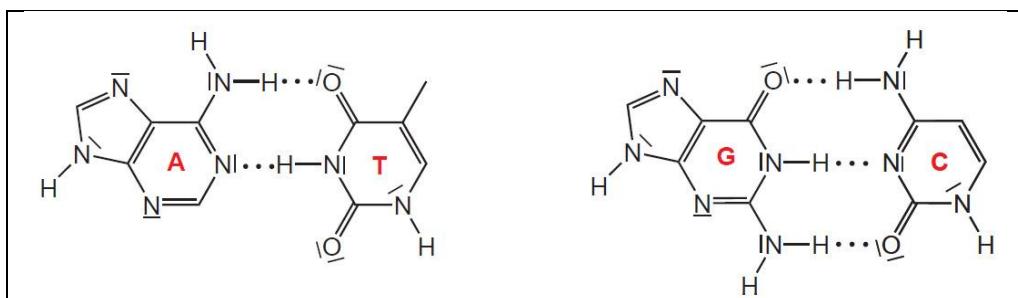
L'acide désoxyribonucléique (ADN), qui constitue les chromosomes, est le détenteur de l'information héréditaire. Sa structure tridimensionnelle est élucidée en 1953, via l'étude des diagrammes de diffraction de cette molécule aux rayons X, grâce à la collaboration d'un jeune biologiste américain, James Dewey Watson, et d'un cristallographe anglais, Francis Harry Compton Crick. Les deux chercheurs montrent que l'ADN est une molécule constituée de deux chaînes complémentaires enroulées en hélice.

Chacune d'elle est formée par l'alternance d'un groupe phosphate et d'une molécule de sucre, le désoxyribose. À chaque molécule de sucre est fixée une base azotée parmi quatre possibles (adénine, cytosine, guanine ou thymine). La complémentarité des deux brins d'ADN réside dans l'appariement spécifique des bases : l'adénine d'une chaîne ne peut se lier qu'avec la thymine de l'autre, la cytosine qu'avec la guanine. Cette structure moléculaire, qui expliquait nombreux de résultats obtenus antérieurement, a rapidement été acceptée par la communauté scientifique internationale. L'ADN servant de support aux gènes, le travail de Watson et Crick a constitué le premier pas vers la compréhension des mécanismes chimiques de l'hérédité. Ces deux chercheurs ont reçu, avec le biophysicien britannique Maurice Hugh Frederick Wilkins, le prix Nobel de physiologie ou médecine en 1962.



Le modèle de la liaison hydrogène trouve ici une application remarquable :

L'association entre les deux brins d'ADN est possible car les nucléotides trouvés dans un brin possèdent des nucléotides complémentaires avec lesquels ils peuvent interagir par des liaisons hydrogène (liaisons faibles). En effet les bases azotées sont planes, et leur géométrie est telle que l'adénine peut se lier à la thymine par deux liaisons hydrogènes, alors que la guanine peut se lier à la cytosine par trois liaisons hydrogènes. 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).



Association de l'adénine et de la thymine par deux liaisons hydrogène ; association de la guanine et de la cytosine par trois liaisons hydrogène

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.



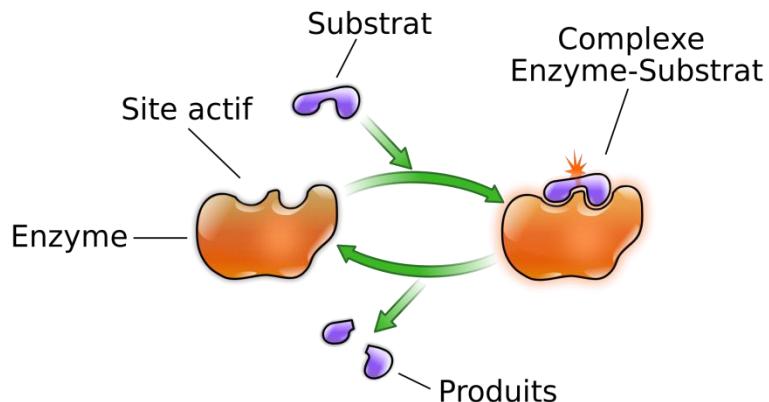
Reconnaissance moléculaire au sein du site actif d'une enzyme

Une enzyme est une macromolécule d'origine protéique (la plupart du temps, c'est une protéine, sauf dans le cas des ribozymes) qui joue un rôle de catalyseur biologique, c'est-à-dire de composé qui facilite une réaction biochimique sans en modifier les produits. Elle est capable d'abaisser l'énergie d'activation d'une réaction et ainsi d'accélérer jusqu'à des millions de fois les réactions chimiques du métabolisme, sans pour autant modifier l'équilibre formé. Les enzymes agissent à faible concentration et elles se retrouvent intactes en fin de réaction.

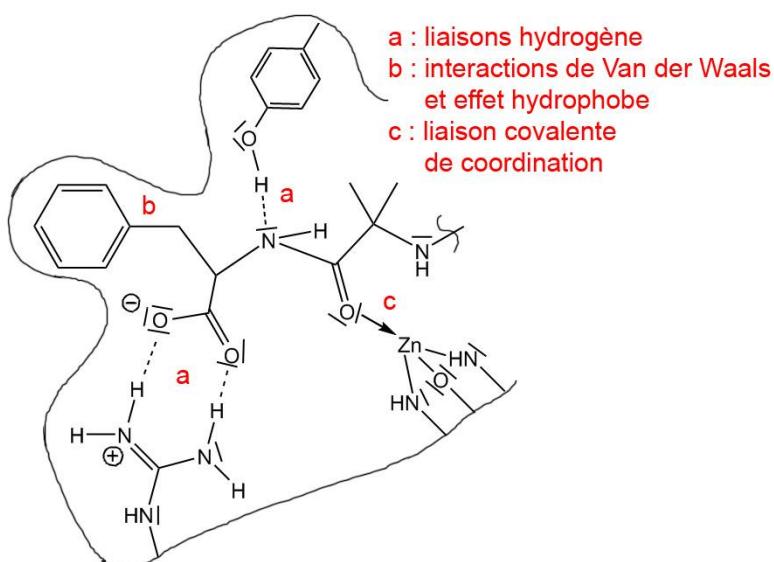
La fonction des enzymes est liée à la présence dans leur structure (secondaire et tertiaire) d'un site particulier appelé le site actif. Schématiquement, il a la forme d'une cavité dans lequel vont se fixer les substrats grâce à plusieurs liaisons chimiques faibles. Une fois fixés, les substrats vont réagir et se transformer en produit.

Le site actif est subdivisé en deux parties : le site de liaison/fixation/reconnaissance (qui reconnaît la complémentarité de forme avec un substrat spécifique à l'enzyme) et le site catalytique (qui permet la réaction transformant le substrat en produit).

La particularité de la catalyse enzymatique est son côté spécifique : chaque enzyme est spécifique d'un type de réaction de donnée et d'un type de substrat donné. Chaque enzyme « reconnaît » spécifiquement une ou plusieurs molécules de substrat selon un principe de complémentarité de type clé-serrure, modèle posé par Emil Fischer (1894) :



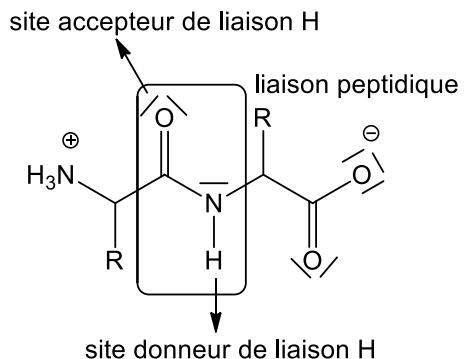
Voici un exemple d'interactions enzyme-substrat : interaction entre la carbopeptidase (enzyme de l'hydrolyse de la liaison peptidique) et un polypeptide :





Structure secondaire des protéines

Les protéines sont des molécules organiques constituées par une certaine séquence d'acides aminés reliés entre eux par une liaison peptidique. La liaison peptidique est constituée d'une fonction amide pouvant créer des liaisons hydrogène (exemple de dipeptide ci-contre)



On appelle structure primaire l'enchaînement linéaire des acides aminés, mais une protéine s'organise spontanément dans l'espace : elle adopte une conformation qui lui est propre. On parle alors de structure secondaire (repliement local de la chaîne principale de la protéine) et de structure tertiaire (structure tridimensionnelle de l'ensemble de la chaîne principale).

Il existe plusieurs types de structure secondaire qui s'expliquent par la formation de liaisons hydrogène qui stabilise la structure. L'exemple le plus courant est celui de la conformation en hélice : la chaîne adopte un repliement hélicoïdal périodique.

Il existe différents types d'hélice, la plus courante étant l'hélice α . On obtient une hélice α quand le groupement NH d'une liaison peptidique située en position n contracte une liaison hydrogène avec le groupement C=O situé 4 amines plus en aval dans la chaîne, c'est-à-dire en position $n + 4$.

