

4 – INTERACTIONS NON COVALENTES

Plan du chapitre

1 Interactions non covalentes	2
1.1 Interaction ion-ion	2
1.2 Interactions entre charges et dipôles	2
1.3 Interactions de Van der Waals	2
1.4 La liaison hydrogène	5
2 Conséquences sur les propriétés des molécules	7
2.1 Températures de changement d'état	7
2.2 Tensioactifs, micelles, émulsion	8
2.3 Stabilité des macromolécules biologiques	11
3 Solvants et solubilité	13
3.1 Propriétés des solvants	13
3.2 Miscibilité et solubilité; effet hydrophobe	14
3.3 Extraction liquide-liquide	15
3.4 Chromatographie sur couche mince (CCM)	16
Exercices	17

Programme officiel – Premier semestre – **Thème C – constitution et transformation de la matière**

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p>C.3.1.</p> <p>Polarisabilité d'une entité polyatomique.</p> <p>Interactions de van der Waals. Liaison hydrogène (interaction par pont hydrogène). Interaction ion-ion et ion-dipôle.</p> <p>Changement d'état des corps purs Température de changement d'état d'espèces chimiques moléculaires.</p>	<p>Comparer qualitativement le caractère polarisable de deux entités chimiques polyatomiques.</p> <p>Citer les ordres de grandeur des énergies mises en jeu dans les liaisons covalentes, liaisons hydrogène, interaction de van der Waals et interaction ion-ion. Prévoir, à partir de leur nature et de leur structure, les interactions entre entités chimiques.</p> <p>Prévoir ou interpréter l'évolution des températures de changement d'état d'espèces chimiques moléculaires en s'appuyant sur l'analyse des interactions entre entités chimiques associées.</p>
<p>Solubilité, miscibilité</p> <p>Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique en solution.</p>	<p>Utiliser des données expérimentales pour 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.</p>
<p>Amphiphilie</p> <p>Espèces chimiques amphiphiles, micelles, structure schématique des membranes cellulaires. Émulsions.</p>	<p>Prévoir le caractère amphiphile d'une entité à partir de structure et interpréter sa solubilité dans un solvant. Interpréter la structure d'une association d'entités amphiphile (micelle, bicouche, membrane cellulaire). Citer des exemples d'émulsion 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.</p>

1 Interactions non covalentes

1.1 Interaction ion-ion

Interaction entre deux ions

L'interaction entre deux ions est due à l'interaction électrostatique de Coulomb.
L'énergie d'interaction entre deux ions est du même ordre de grandeur que l'énergie d'une liaison covalente : $\approx 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
C'est une interaction à longue distance : force en $1/r^2$ et énergie en $1/r$.

Cohésion d'un solide ionique

La cohésion d'un solide ionique est assurée par des interactions électrostatiques entre les ions (attractives et répulsives).
L'énergie mise en jeu est de l'ordre de $1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (énergie nécessaire pour dissocier un solide ionique dans le vide).

1.2 Interactions entre charges et dipôles

Interaction entre un ion et une molécule polaire

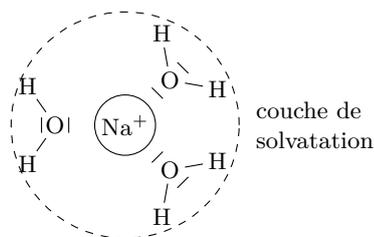
L'interaction entre un ion et une molécule polaire est de nature électrostatique.
L'énergie d'interaction est de l'ordre de $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
C'est une interaction de portée intermédiaire : force en $1/r^3$ et énergie en $1/r^2$.

Solvatation d'un ion dans un liquide polaire

Dans un solvant polaire, un ion est entouré d'une couche de solvatation.

Conséquences :

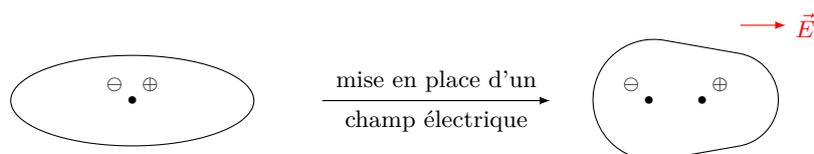
- augmentation de la taille apparente,
- diminution de l'accessibilité,
- diminution de l'interaction ion-ion.



1.3 Interactions de Van der Waals

1.3.1 Polarisabilité

Sous l'effet d'un champ électrique extérieur, la répartition électronique d'une entité est modifiée, et l'entité se polarise.



Polarisabilité

La polarisabilité mesure l'aptitude d'une entité (atome ou molécule) à se polariser sous l'effet d'un champ électrique extérieur. Le dipôle induit est : $\vec{p}_{\text{induit}} = \alpha \vec{E}$, avec α la **polarisabilité** de l'entité (en $\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^2$).

Caractère transitoire du moment dipolaire induit

Le moment dipolaire induit s'annule lorsque la sollicitation cesse.

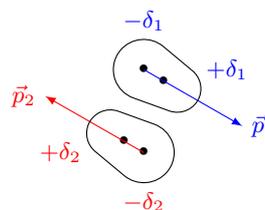
Application 1 : polarisabilité

Quel est le paramètre principal qui influe sur la polarisabilité ? Comparer les polarisabilités des halogènes, de F à I. Comparer les polarisabilités de l'atome d'iode I et de l'ion iodure I^- .

1.3.2 Interactions dipôle-dipôle

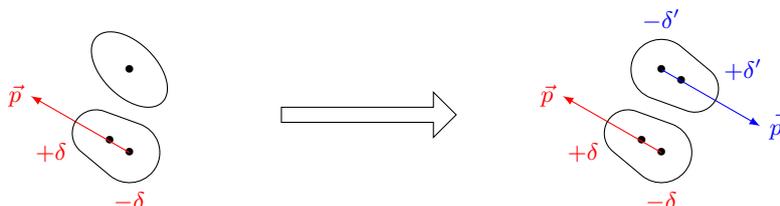
Interaction de Keesom

C'est une interaction attractive entre deux dipôles permanents = entre deux molécules polaires.
Elle est d'autant plus forte que les dipôles sont forts : $E_K \approx -(\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2)^2 / (T r^6)$.



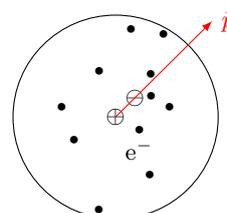
Interaction de Debye

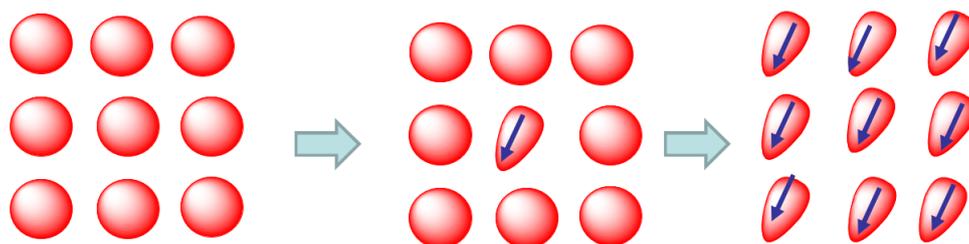
C'est une interaction attractive entre un dipôle permanent et un dipôle induit = entre une molécule polaire et une molécule polarisable.
Elle est d'autant plus forte que le dipôle et la polarisabilité sont forts : $E_D \approx -p \cdot \alpha / r^6$.



Interaction de dispersion de London

C'est une interaction attractive entre deux dipôles instantanés = entre deux molécules polarisables.
Elle est d'autant plus forte que les polarisabilités sont fortes : $E_L \approx -\alpha_1 \cdot \alpha_2 / r^6$.





Auteur : Pierre-Alexis GAUCHARD, Université Joseph Fourier, Grenoble

1.3.3 Interaction de Van der Waals

Interaction de Van der Waals

L'interaction de Van der Waals regroupe toutes les interactions dipôle - dipôle.

Caractéristiques de l'interaction de Van der Waals

Elle est universelle : elle existe toujours entre deux molécules quelconque.

Elle est toujours attractive.

Deux molécules liées par des interactions de Van der Waals sont typiquement distantes de 500 pm

Énergie de l'interaction de Van der Waals

Les forces mises en jeu sont en $1/r^7$ et l'énergie est de la forme :

$$E_{\text{vdw}} = -\frac{A}{r^6} \quad \text{avec } A > 0$$

C'est une interaction à courte portée. Son intensité est de l'ordre de quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Application 2 : importance des différentes contributions

On donne ci-dessous les moments dipolaires et les énergies d'interactions de Keesom, de Debye et de London de quelques molécules.

Quelles valeurs doit-on mettre dans les cases vides ?

Commenter les évolutions entre He et Ar, entre HI, HBr et HCl.

En définitive, quelle est la contribution principale aux interactions dipôle - dipôle, en fonction de la nature de la molécule ?

	p (D)	E_K (meV)	E_D (meV)	E_L (meV)
Cl ₂				49,5
He				0,2
Ar				17,2
HI	0,40	0,03	0,11	25,8
HBr	0,78	0,7	0,5	21,9
HCl	1,08	3,3	1,0	16,8
NH ₃	1,49	13,3	1,5	14,7
H ₂ O	1,85	36,3	1,9	9,0

1.3.4 Potentiel de Lennard-Jones

Terme répulsif à très courte distance

À très courte distance, il existe une force répulsive entre deux molécules.

Distance d'équilibre entre deux molécules

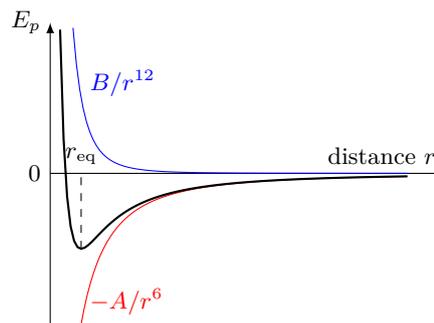
La distance à laquelle l'énergie potentielle est minimale correspond à la **distance d'équilibre** entre les deux entités, c'est-à-dire la distance moyenne qui les sépare.

Un modèle d'interaction répulsive correspond à une énergie :

$$E_{\text{rep}} = \frac{B}{r^{12}} \quad \text{avec } B > 0$$

L'énergie potentielle totale du système est :

$$E = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$



1.4 La liaison hydrogène

1.4.1 Description de la liaison hydrogène

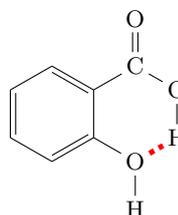
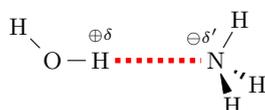
Liaison hydrogène

C'est une interaction de nature principalement électrostatique qui peut être engagée entre :

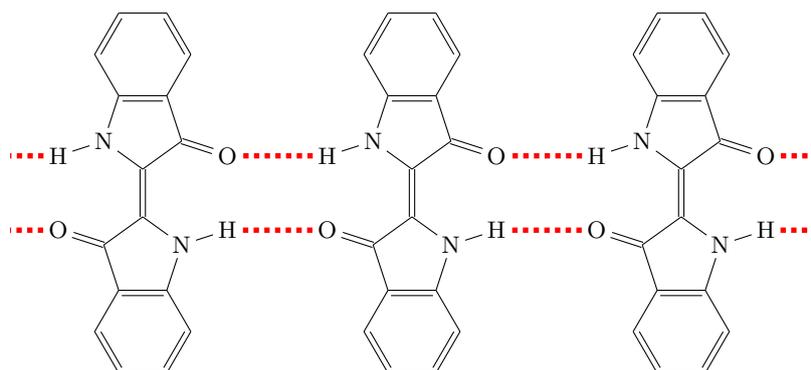
- un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif (O, F ou N uniquement),
- et un autre atome très électronégatif (O, F ou N uniquement).



Une liaison hydrogène peut être **intermoléculaire** ou **intramoléculaire**.



Exemple de formation d'agrégat stable : l'indigo (bleu, mais rouge pour une molécule individuelle en phase vapeur).



1.4.2 Propriétés de la liaison hydrogène

Énergie d'une liaison hydrogène

Une liaison hydrogène a une énergie entre 10 et 40 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, intermédiaire entre l'énergie d'une interaction de Van der Waals (quelques $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et celle d'une liaison covalente (de l'ordre de 150 à 350 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Longueur d'une liaison hydrogène

Une liaison hydrogène est nettement plus longue qu'une liaison covalente : environ 200 pm.

Les liaisons hydrogène permettent l'existence d'architecture moléculaire flexible et modulable :

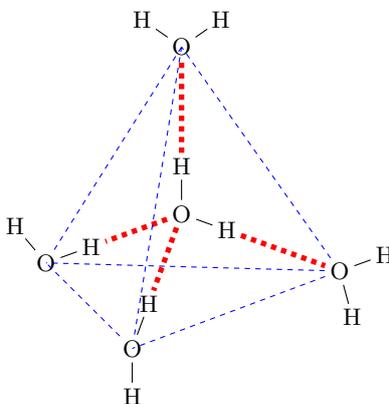
- assez fortes pour assurer la cohésion d'édifices (surtout s'il y en a plusieurs),
- assez faibles pour être rompues sans nécessiter une énergie trop grande.

Les interactions de Van der Waals sont trop faibles pour assurer la cohésion d'un édifice. Les liaisons covalentes demandent beaucoup d'énergie pour leur rupture.

Directivité de la liaison hydrogène

La liaison hydrogène est **directive** : l'interaction entre les atomes H et Y est maximale lorsque X, H et Y sont alignés (géométrie AX_2 autour de l'atome d'hydrogène).

La glace d'eau est moins compacte que le liquide du fait de l'alignement des liaisons hydrogène.



Application 3 : « fusion » de l'ADN

En biologie, on appelle (d'ailleurs improprement) « température de fusion » de l'ADN la température autour de laquelle les deux brins se dissocient. On rappelle que les brins sont associés par des liaisons hydrogène au niveau de chaque paire de base. La paire adénine - thymine (paire AT) engage deux liaisons hydrogène, et la paire cytosine - guanine (paire CG) en engage trois.

Évaluer l'énergie nécessaire à la séparation des deux brins d'une molécule d'ADN de six millions de paires de bases de type AT. Même question pour des paires de type GC, et des paires aléatoirement des deux types.

En déduire l'ordre des « températures de fusion » des trois molécules d'ADN précédentes.

2 Conséquences sur les propriétés des molécules

2.1 Températures de changement d'état

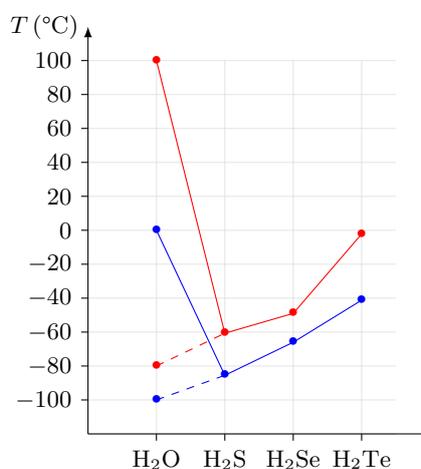
Influence des interactions intermoléculaires sur les températures de changement d'état

Plus les interactions intermoléculaires sont importantes au sein d'un corps pur, plus les températures de fusion et d'ébullition sont élevées.

Exemple des dihalogènes.

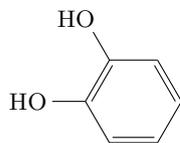
dihalogène X_2	état physique à 20 °C	T_{fus} sous 1 bar	T_{vap} sous 1 bar
difluor F_2	gazeux	-220 °C	-188 °C
dichlore Cl_2	gazeux	-101 °C	-34 °C
dibrome Br_2	liquide	-7 °C	60 °C
diiode I_2	solide	114 °C	185 °C

Exemple des composés dihydrogénés de la colonne 16.

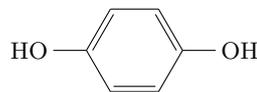


Influence des liaisons hydrogène intramoléculaires

Expliquer la différence de température de fusion entre le pyrocatechol (*ortho*-dihydroxybenzène) et l'hydroquinone (*para*-dihydroxybenzène).



$$T_{\text{fus}} = 105\text{ °C}$$



$$T_{\text{fus}} = 170\text{ °C}$$

Application 4 : température d'ébullition

On donne les températures d'ébullition sous 1 bar de trois composés de masses molaires quasiment identiques. Expliquer.

	M (g · mol ⁻¹)	p (D)	T_{eb} (°C)
propane	44	≈ 0	-42
éthanamine	45	1, 2	17
éthanol	46	1, 7	78

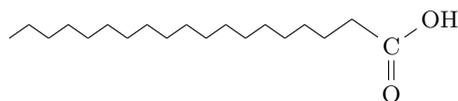
2.2 Tensioactifs, micelles, émulsion

2.2.1 Molécules amphiphiles

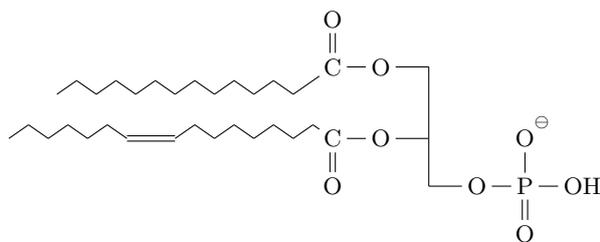
Molécules amphiphiles

Molécules tensioactives = amphiphiles, comportent :

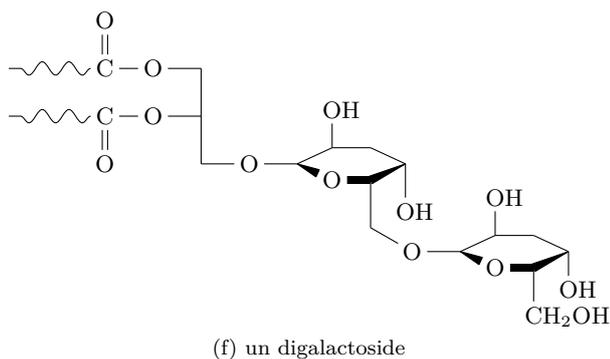
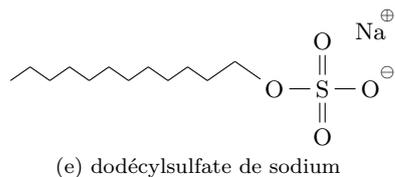
- une tête hydrophile pouvant engager des interactions non covalentes avec l'eau (interactions charge-dipôle pour une tête ionique, ou de Van der Waals ou par liaison hydrogène pour une tête neutre),
- une queue hydrophobe qui n'engage que des interactions de Van der Waals avec l'eau.



(c) acide stéarique



(d) un phospholipide



Caractère tensioactif

Les molécules amphiphiles ont un caractère tensioactif : elles diminuent l'énergie de l'interface entre une phase hydrophile et une phase hydrophobe = elle facilitent l'existence d'une telle interface.

Application comme détergent

Les molécules amphiphiles permettent l'existence d'une interface entre l'eau et un corps gras permettant :

- de détacher le corps gras d'une surface solide,
- de dissoudre le corps gras dans l'eau.

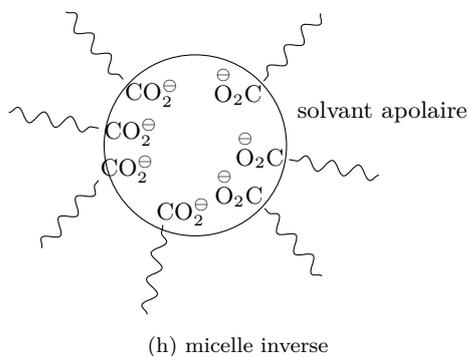
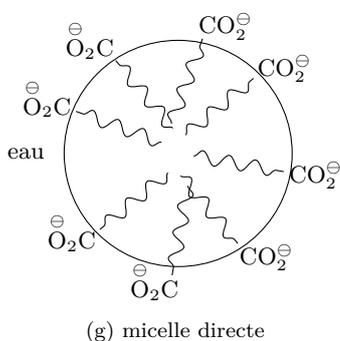
2.2.2 Auto-organisation des molécules amphiphiles

Micelles directes

Dans un solvant polaire, les molécules amphiphiles s'organisent en **micelles directes** : têtes hydrophiles en contact avec le solvant, et queues hydrophobes rassemblées à l'intérieur de la micelle.

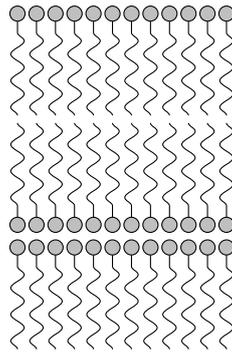
Micelles inverses

Dans un solvant apolaire, les molécules s'organisent en micelles inverses : queues hydrophobes en contact avec le solvant et têtes hydrophiles rassemblées à l'intérieur de la structure.

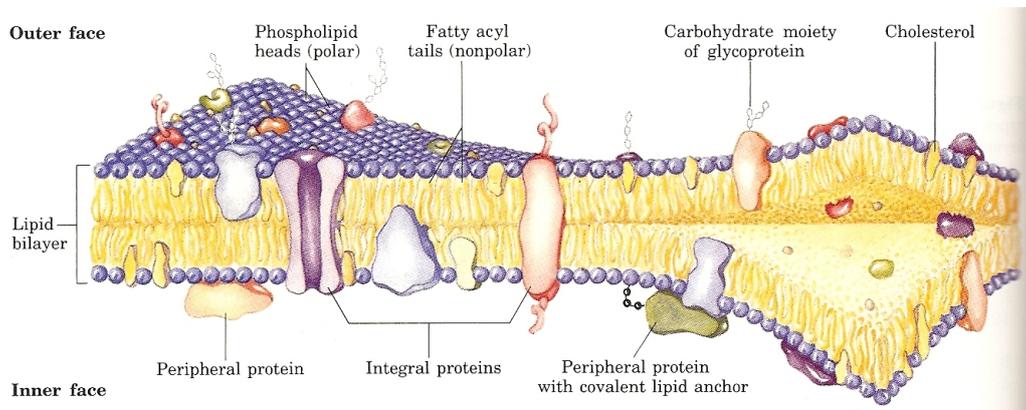


Bicouches lipidiques

Dans un liquide constitué de molécules tensioactives, celles-ci s'organisent spontanément en bicouches. Cela explique le caractère lubrifiant des huiles.



Une telle structure fait nettement penser à une membrane biologique



2.2.3 Émulsions

Émulsion

On appelle émulsion un mélange biphasique de deux liquides non miscibles, obtenu par agitation vigoureuse. Lorsque les deux liquides sont en quantités assez différentes :

- celui en excès est la **phase continue**,
- celui en défaut est la **phase dispersée**.

Émulsion directe

Émulsion directe : la phase continue est une solution aqueuse et la phase dispersée un corps gras. Elle est notée H/E (huile dans l'eau) ou O/W (oil in water).

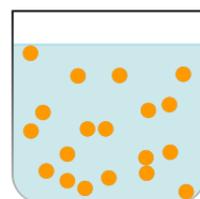
Exemple ?

Émulsion inverse

Émulsion inverse : la phase continue est un liquide hydrophobe et la phase dispersée est une solution aqueuse. Elle est notée E/H ou W/O.



(i) avant mélange



(j) après mélange

Auteur : Fvasconcellos. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1961781>

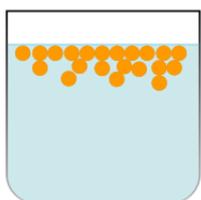
Stabilité des émulsions

Une émulsion est un état métastable = état de faible stabilité mais qui évolue lentement.
La phase dispersée se rassemble progressivement par coalescence des gouttelettes.

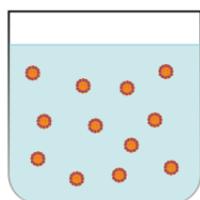
Stabilisation d'une émulsion

Un **émulsifiant** est une espèce ajoutée en faible quantité pour stabiliser une émulsion. C'est une molécule amphiphile.

Exemple ?



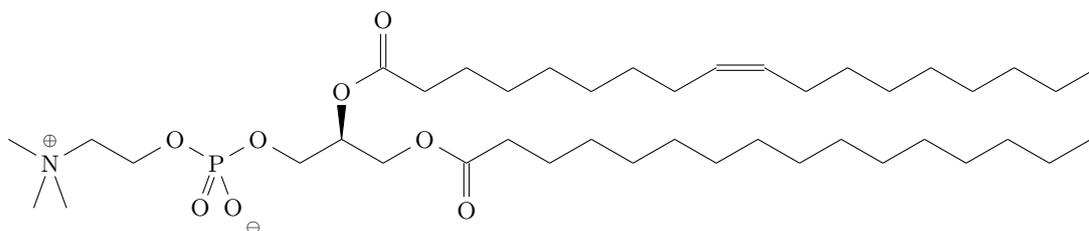
(k) émulsion instable



(l) émulsion stable

Auteur : Fvasconcellos. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1961781>

Exemple de lécithine : la palmitoyl-oléyl-*sn*-phosphatidylcholine.

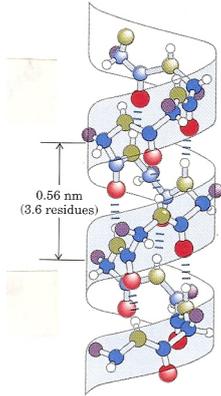
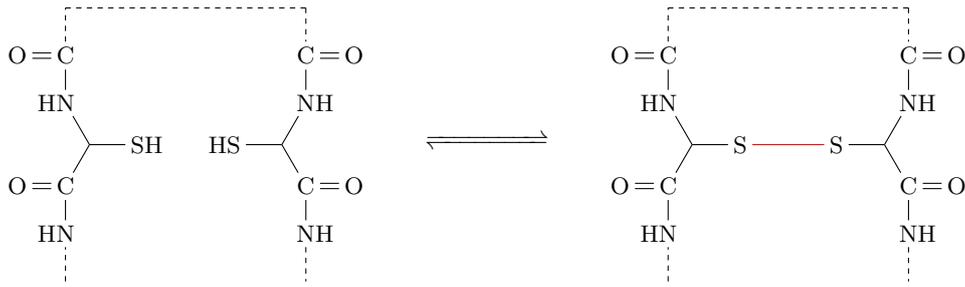


2.3 Stabilité des macromolécules biologiques

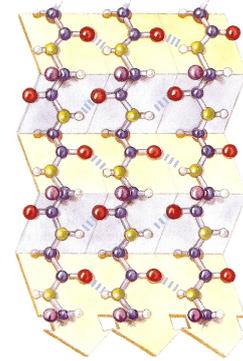
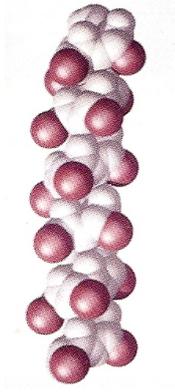
2.3.1 Les protéines

La structure tridimensionnelle des protéines met en jeu trois types de structure.

- Les ponts disulfure (liaison covalente d'énergie $250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) entre des cystéines éloignées,
- Les liaisons hydrogène organisant la formation d'hélices α .
- Les liaisons hydrogène organisant la formation de feuillets β .



(m) hélice α

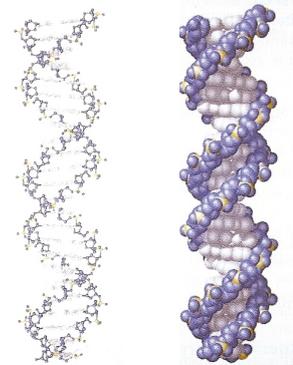
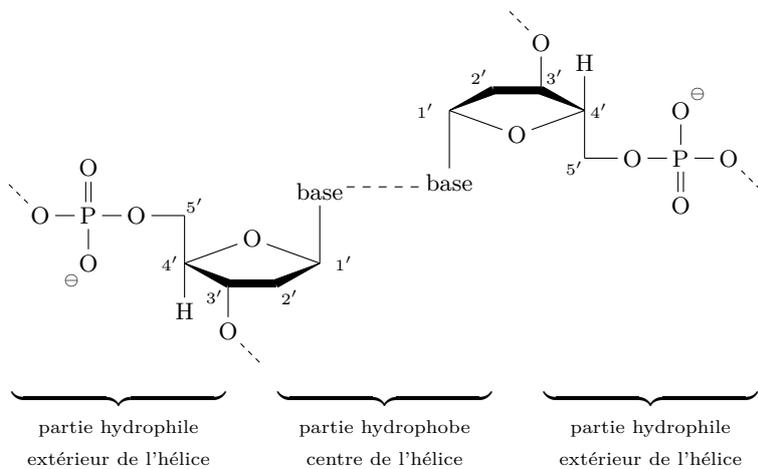


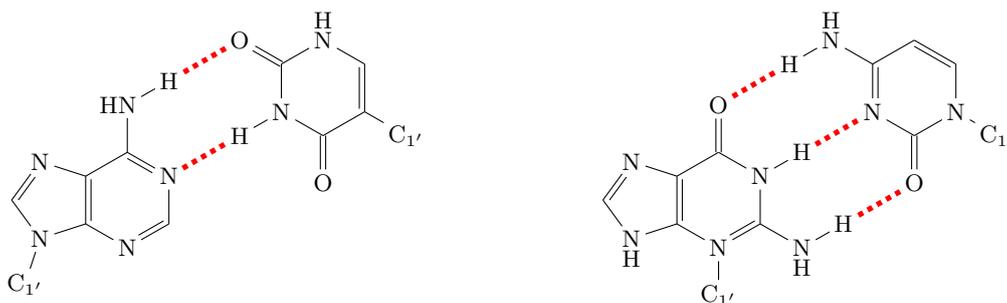
(n) feuillet β

2.3.2 Les acides nucléiques

La structure tridimensionnelle de l'ADN est due à trois contributions d'égale importance.

- Interactions charge-dipôle entre les groupes phosphate chargés et l'eau : les groupes phosphate sont à l'extérieur de la structure.
- Interaction de Van der Waals entre les nuages électroniques très polarisables des cycles aromatique : ces cycles s'empilent parallèlement les uns aux autres (« stacking »).
- Liaisons hydrogène entre les paires de base : 2 dans la paire AT, et 3 dans la paire GC.





3 Solvants et solubilité

3.1 Propriétés des solvants

3.1.1 Pouvoir dissociant

Interaction entre deux charges électriques dans le vide :

$$F = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

ϵ_0 : permittivité du vide (constante universelle).

Interaction entre deux charges électriques dans un milieu matériel :

$$F = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$$

ϵ_r : permittivité relative du milieu = constante diélectrique du milieu, avec $\epsilon_r > 1$.

Pouvoir dissociant d'un solvant

Le **pouvoir dissociant** est l'aptitude d'un solvant à séparer les cations des anions. Il est mesuré par sa **constante diélectrique** ou **permittivité relative** ϵ_r .

Plus ϵ_r est grand, moins la force entre les ions est grande, et plus le milieu favorise la séparation des ions.

Cas de l'eau

L'eau est un solvant très dissociant : $\epsilon_r \approx 80$.

solvant	eau	méthanol	éthanol	ammoniac	propanone	acide éthanoïque	éther	hexane
ϵ_r	78	33	24	23	21	6,2	4,3	1,9
	dissociant	moyennement dissociants			peu dissociants			

3.1.2 Pouvoir solvatant

Pouvoir solvatant

Le **pouvoir solvatant** est la capacité d'un solvant à former une **couche de solvation** autour d'un ion. Il est mesuré par le moment dipolaire des molécules de solvant.

Cas de l'eau

L'eau est un solvant très solvatant avec : $p \approx 1,8$ D.

solvant	eau	méthanol	éthanol	ammoniac	propanone	acide éthanoïque	éther	toluène
$p(D)$	1,8	1,7	1,7	1,5	2,9	1,5	1,1	0,4

3.1.3 Solvants protogènes et aprotiques

Caractère protogène

Un solvant est dit **protogène** (ou **protique**) lorsqu'il possède un **atome d'hydrogène labile**, c'est-à-dire susceptible de partir sous forme d'un proton : eau, alcools, acides carboxyliques.

Les solvants protogènes ont donc un caractère acide au sens de Brønsted. Si le H labile est lié à O ou N, ils peuvent engager des liaisons hydrogène.

Solvants aprotiques

Les solvants non protogènes sont dits **aprotiques** : hydrocarbures, étheroxydes, esters,...

3.1.4 Les trois grandes familles de solvants

Solvants polaires protiques

Eau, ammoniac, alcools et acides carboxyliques à courte chaîne carbonée.

Solvants polaires aprotiques

Aldéhydes (méthanal), les cétones (propanone), les étheroxydes (éthoxyéthane, tétrahydrofurane) ou les esters (éthanoate d'éthyle).

Solvants apolaires aprotiques

Hydrocarbures (alcane, composés aromatiques), CO₂ supercritique, CS₂.

3.2 Miscibilité et solubilité ; effet hydrophobe

3.2.1 Miscibilité des liquides

Miscibilité de deux liquides

Deux liquides composés de molécules A et B sont miscibles si les interactions entre A et B sont du même ordre de grandeur que les interactions entre A et A et entre B et B.

Effet hydrophobe

On qualifie d'effet hydrophobe le fait qu'un solvant apolaire démixe spontanément d'un solvant polaire. Les interactions entre molécules polaires étant plus favorables qu'entre une molécule polaire et une molécule apolaire, les molécules apolaires sont ségréguées.

Miscibilité de :

- eau et éthanol
- eau et propanone
- octanol et eau
- hexane et pentane
- benzène et eau

3.2.2 Dissolution d'un soluté dans un solvant

Solvant

Un solvant est un liquide en large excès dans lequel des molécules ou des ions (le ou les solutés) sont disséminés.

Le soluté peut être initialement un gaz, un liquide ou un solide.

Solubilité d'une espèce dans un solvant

la solubilité est une compétition entre deux types d'interaction :

- l'interaction entre molécules de solvant,
- l'interaction entre solvant et soluté.

La solubilité du soluté n'est importante que si les interactions qu'il engage avec le solvant sont du même ordre de grandeur que les interactions que les molécules de solvant engagent entre elles.

Dissolution d'une molécule neutre

Une molécule neutre se dissout bien :

- dans les solvants polaires si elle est polaire,
- dans les solvants apolaires si elle est apolaire.

Dissolution d'un composé ionique

Un composé ionique se dissout bien dans un solvant dissociant et solvatant, autrement dit un solvant polaire protique.

Application 5 : miscibilité des alcools avec l'eau

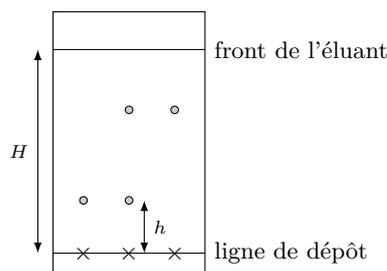
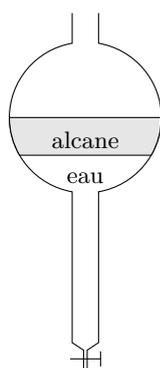
Justifier les données du tableau ci-dessous.

alcool	solubilité ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
éthanol	infinie
propan-1-ol	infinie
butan-1-ol	80
pentan-1-ol	22
hexan-1-ol	7

3.3 Extraction liquide-liquide

Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide - liquide est une méthode de purification : des solutés sont séparés en fonction de leur solubilité dans deux liquides non miscibles.



Application 6 : lavage à l'issue d'une réaction

On réalise la réaction de chloration d'un alcool, d'équation-bilan :



L'alcool initial est mélangé pur à une solution aqueuse concentrée d'acide chlorhydrique. À la fin de la réaction, on doit laver le mélange à l'eau pour purifier le produit obtenu. En comparant les solubilités des différents produits dans l'eau, expliquer l'utilité de cette étape.

3.4 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Principe de la chromatographie

La chromatographie est une méthode de séparation jouant sur la différence d'affinité relative d'une espèce pour une phase stationnaire et un mélange de solvant (l'éluant).
Le passage de l'éluant à travers la phase stationnaire entraîne la migration des espèces à séparer, qui sont retenues de façon différente par la phase stationnaire.

Rapport frontal

Dans une chromatographie sur couche mince, le rapport frontal est le quotient entre la hauteur de montée d'une espèce et la hauteur totale de migration de l'éluant :

$$R_f = \frac{h}{H}$$

Application 7 : ordre d'éluion

La surface de la silice est fortement polaire du fait de la présence de groupes silanols $\text{Si} - \text{OH}$.
Prévoir l'ordre dans lequel les composés suivants sortent d'une colonne de chromatographie remplie de poudre de silice : pentan-1-ol, 1-chloropentane, pentane.

Exercices

Application du cours

Exercice 1 : interactions intermoléculaires

Citer les interactions mises en jeu entre les couples de composés suivants, et donner l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction.

- ion calcium Ca^{2+} et ion phosphate PO_4^{3-}
- ion phosphate et eau
- ion calcium et eau
- diiode et diiode
- diiode et eau
- eau et eau
- diiode et cyclohexane

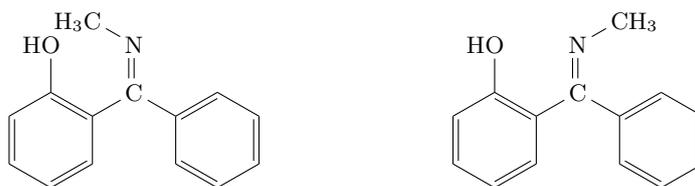
Exercice 2 : acidité des halogénures d'hydrogène

Les halogénures d'hydrogène $\text{H} - \text{X}$, à l'exception du fluorure d'hydrogène, sont des acides forts dans l'eau. En revanche, ce sont des acides faibles dans un solvant comme l'acide éthanoïque.

1. Comparer les polarisabilités des liaisons $\text{H} - \text{X}$ (X étant F, Cl, Br et I).
2. Classer les quatre acides par force décroissante.

Exercice 3 : température de fusion de deux isomères

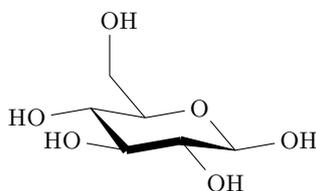
On considère les deux composés ci-dessous.



1. Quelle est la relation d'isomérisation entre eux ?
2. L'un d'eux fond à 95°C , et l'autre à 156°C . Lequel et pourquoi ?

Exercice 4 : solubilité dans l'eau de molécules organiques

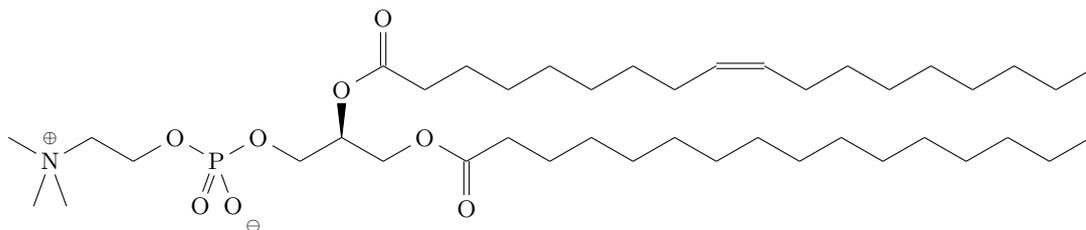
1. Expliquer pourquoi l'isomère (*Z*) du but-2-ène est plus soluble dans l'eau que l'isomère (*E*).
2. Expliquer pourquoi le glucose et l'eau sont miscibles en toutes proportions. On donne la formule de la forme prédominante du glucose :



3. Prévoir si l'acétonitrile (éthanenitrile) $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{N}$ est miscible ou non à l'eau.

Exercice 5 : la mayonnaise

La mayonnaise est préparée en mélangeant de l'huile avec une solution aqueuse (vinaigre) en présence de jaune d'œuf. Celui-ci contient un émulsifiant de la famille des lécithines (ci-dessous). Dans la recette classique, l'huile est ajoutée progressivement sous une vigoureuse agitation.



1. Quelle est la phase continue ? Quelle est la phase dispersée ?

Le fait de battre vigoureusement permet de casser les grosses micelles pour former des micelles de petite taille, ce qui rend la mayonnaise plus compacte. Il arrive que la mayonnaise démixe ; cela correspond à une sortie de l'huile des micelles. Pour éviter ce phénomène, il faut que la membrane des micelles soit très étanche, ce qui est réalisé si les têtes polaires de l'émulsifiant restent bien en contact les unes des autres.

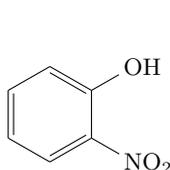
2. Justifier que les têtes polaires des molécules de lécithine se repoussent.

3. Proposer une explication au fait que l'ajout de sel, contenant des cations Na^+ , permet de renforcer l'étanchéité des micelles.

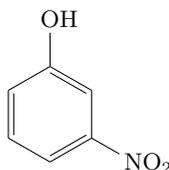
4. L'ajout d'un acide comme le vinaigre ou le jus de citron renforce aussi l'étanchéité des micelles. Justifier.

Exercice 6 : séparation des isomères du nitrophénol par CCM

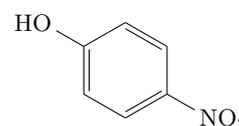
On donne le moment dipolaire des trois isomères de position du nitrophénol. On envisage de les séparer à l'aide d'une chromatographie sur couche mince, avec une phase stationnaire en silice et un éluant composé d'éthoxyéthane (30%) et de pentane (70%).



3,2 D



3,9 D



5,1 D

1. Que dire de la polarité de la phase stationnaire et de l'éluant ?

2. On observe des rapports frontaux de : 0,38, 0,48 et 0,92. À quelle espèce chacun d'entre eux correspond-il ?

Entraînement

Exercice 7 : distance d'équilibre entre deux molécules

À partir de l'expression du potentiel de Lennard-Jones écrite sous la forme suivante¹ :

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

calculer la distance d'équilibre entre deux molécules associées par des interactions de Van der Waals, en fonction de σ et ϵ . Faire l'application numérique dans le cas des cristaux suivants :

1. C'est une écriture alternative par rapport à la formule donnée en cours.

molécule	Ar	Ne	N ₂
ε (J)	$1,712 \cdot 10^{-21}$	$1,411 \cdot 10^{-22}$	$1,263 \cdot 10^{-21}$
σ (pm)	342	258	368

Exercice 8 : masse molaire de l'acide éthanoïque

La détermination de la masse molaire de l'acide éthanoïque (C₂H₄O₂) conduit à deux résultats différents selon qu'on l'étudie en solution dans l'eau ou en solution dans un solvant organique comme le benzène : dans le premier cas, on mesure une masse molaire égale à 60 g · mol⁻¹, alors que dans le second cas, on trouve 120 g · mol⁻¹.

Proposer une interprétation, en analysant les liaisons hydrogène qui peuvent se former dans chacun des deux solvants.

Exercice 9 : propriétés physiques et chimiques de deux diastéréoisomères

L'acide butènedioïque possède deux isomères : l'isomère (*E*) est appelé l'acide fumarique, et l'isomère (*Z*) est l'acide maléique.



Le tableau suivant regroupe quelques propriétés de ces deux acides.

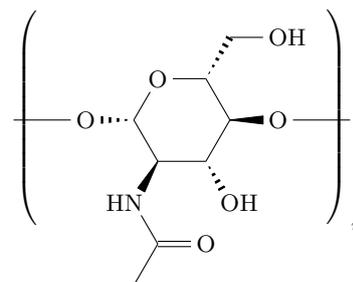
composé	T_{fus}	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$
acide maléique	199 °C	1,92	6,22
acide fumarique	300 °C	3,02	4,35

1. Montrer que l'un des deux isomères peut engager une liaison hydrogène intramoléculaire, et que cette liaison ne peut se former dans l'autre isomère.
2. En déduire pourquoi l'acide fumarique fond à une température nettement supérieure à l'acide maléique. Indice ².
3. Dans l'isomère présentant une liaison hydrogène intramoléculaire, expliquer pourquoi la liaison hydrogène favorise le départ d'un proton. Expliquer alors l'ordre entre les $\text{p}K_{a1}$ des deux isomères.
4. En raisonnant de même, justifier que l'ordre des $\text{p}K_{a2}$ soit inversé par rapport à celui des $\text{p}K_{a1}$.

Exercice 10 : le chitosane

La chitine est le polysaccharide naturel le plus abondant dans le monde après la cellulose. Elle est constitutive de la carapace de crustacés (homard, crabe...), mais on la trouve aussi dans les champignons et chez les insectes. La chitine est actuellement un déchet très abondant de l'industrie agroalimentaire (en particulier liée aux produits de la mer), et de nombreux travaux sont en cours pour essayer de valoriser ce matériau.

La structure de la chitine est représentée ci-contre ; elle comporte un grand nombre d'unités N-acétyle-D-glucosamine liées entre elles par des liaisons osidiques.



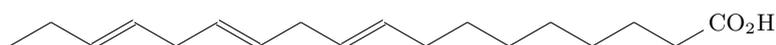
2. Quelles sont les liaisons qui sont rompues lors de la fusion ?

Un traitement chimique permet de transformer le groupe N-acétyle $\text{NH}(\text{CO})\text{CH}_3$ en groupe amine primaire NH_2 de certaines unités : on obtient alors le chitosane. Ce polysaccharide est biocompatible, biodégradable par des enzymes (lysozymes, certaines lipases et protéases). Contrairement à la chitine qui est insoluble en milieu aqueux, le chitosane est hydrophile, et soluble dans les solutions acides par protonation des fonctions amines. La solubilité du chitosane est d'autant plus élevée que le nombre d'unités N-acétyle-D-glucosamine est faible par rapport au nombre d'unité D-glucosamine.

1. Écrire l'équation-bilan de la réaction entre une unité D-glucosamine et un acide.
2. Expliquer la faible solubilité de la chitine en milieu aqueux. Comment expliquer la grande solubilité du chitosane en solution aqueuse acide ? Quelles sont les interactions mises en jeu ?

Le chitosane peut être modifié chimiquement par le greffage de groupements hydrophobes sur la fonction amine afin d'obtenir des systèmes amphiphiles de structure et architecture diverses. On utilise pour cela un acide carboxylique $\text{R}'\text{CO}_2\text{H}$ qui converti le groupe amine de certaines unités en groupe $\text{NH}(\text{CO})\text{R}'$. Ce greffage confère au chitosane de nouvelles propriétés physico-chimiques, notamment sa capacité à s'auto-associer spontanément en formant par exemple des micelles utilisées pour l'encapsulation de molécules. On espère ainsi pouvoir transporter des principes actifs dans le corps.

3. Parmi les acides carboxyliques suivants : acide éthanoïque, acide hexanoïque, acide linoléique (ci-dessous) choisir celui qui semble le plus adapté pour l'obtention de molécules amphiphiles susceptibles de s'auto-associer en micelles. Justifier brièvement et préciser comment cela permet d'encapsuler une molécule peu polaire.



Exercice 11 : les colloïdes

Les émulsions sont des cas particulier de colloïdes, qui désigne d'une façon générale tout matériau composé d'une phase continue dans laquelle sont dissimulées des particules plus petites constituant une phase distincte de la phase continue (phase dispersée). En fonction de la nature des phases continues et dispersées, on classe les colloïdes en différentes catégories.

		phase dispersée		
		gaz	liquide	solide
phase	gaz		aérosol liquide	aérosol solide
	liquide	mousse	émulsion	suspension (sol)
continue	solide	mousse solide	gel (émulsion solide)	sol solide (suspension solide)

1. Pourquoi une des cases est-elle vide ?
2. À quelle catégorie du tableau correspond chacun des colloïdes suivants : blancs d'œufs en neige, brouillard, encre, fumée, gélatine, gelée, lait, mousse au chocolat, nuage, peinture, opale, pierre ponce, polystyrène expansé, sauce hollandaise, savon liquide, verre groseille (verre coloré rouge).