

4 – INTERACTIONS NON COVALENTES

LES SYSTÈMES COMPLEXES sont constitués d'un ensemble de molécules, chargées ou neutres, en interaction entre elles. Au contraire des interactions covalentes entre atomes d'une même molécule, assurées par une mise en commun d'électrons, les interactions intermoléculaires sont de nature non covalente. Leur intensité est usuellement plus faible que celle d'une liaison covalente, et on parle alors d'interaction de faible énergie. Il existe cependant des interactions non covalentes d'énergie comparable à celle d'une liaison covalente.

Les conséquences des interactions non covalentes sont nombreuses et d'une grande importance. Outre les exceptionnelles propriétés de l'eau, qui en font un solvant unique, de très nombreux systèmes biologiques complexes sont gouvernés, en structure et en réactivité, par les interactions non covalentes entre leurs molécules constitutives : ADN, complexes protéiques, membranes lipidiques, etc. Des systèmes artificiels, tels les cristaux liquides utilisés pour les affichages, mais aussi des ébauches de moteurs fonctionnant à l'échelle moléculaire ou des précurseurs d'ordinateurs moléculaires, fonctionnent à partir de systèmes supramoléculaires, dont l'architecture est contrôlée par des interactions non covalentes.

Les travaux de Peter DEBYE sur les applications des concepts de l'électrostatique à la répartition des charges dans les molécules, a permis de fonder les calculs d'interactions intermoléculaires. Les interactions de faible énergie sont d'une part les interactions de VAN DER WAALS, en fait la somme de trois contributions dont la plus importante a été théorisée par Fritz LONDON, et d'autre part la liaison hydrogène.



Peter DEBYE (1884 - 1966)
physicien néerlandais



source : Duke University www.phy.duke.edu

Fritz LONDON (1900 - 1954)
physicien allemand

Plan du chapitre

1 Interactions non covalentes	3
1.1 Forces et énergie de liaison	3
1.2 Interaction ion-ion	3
1.3 Interactions entre charges et dipôles	3
1.4 Interactions de Van der Waals	4
1.5 La liaison hydrogène	8
1.6 Résumé des interactions non covalentes	10
2 Conséquences sur les propriétés des molécules	10
2.1 Températures de changement d'état	10
2.2 Tensioactifs, micelles, émulsion	11
2.3 Stabilité des macromolécules biologiques	15
3 Solvants et solubilité	17
3.1 Définition et rôle d'un solvant	17
3.2 Propriétés des solvants	17
3.3 Miscibilité et solubilité ; effet hydrophobe	20
3.4 Extraction liquide-liquide	21
3.5 Chromatographie	21

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

NOTIONS	CAPACITÉS EXIGIBLES
<p>C.3.1. 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 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 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>

L'auteur du présent document vous autorise à le partager, reproduire, distribuer et communiquer selon les conditions suivantes :



- BY** Vous devez le citer en l'attribuant de la manière indiquée par l'auteur (mais pas d'une manière qui suggérerait qu'il approuve votre utilisation de l'œuvre).
- NC** Vous n'avez pas le droit d'utiliser ce document à des fins commerciales.
- SA** Vous avez le droit de le modifier, de le transformer ou de l'adapter, sous les mêmes conditions de partage et d'utilisation que le présent document.

Consulter la licence creative commons complète en français :
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.fr>

1 Interactions non covalentes

1.1 Forces et énergie de liaison

Dans ce chapitre, on discute des interactions qui existent entre deux entités chimiques, sans que ces entités ne soient modifiées. Autrement dit, il ne se déroule aucune réaction chimique qui modifierait les entités ; en particulier, on n'étudie pas la formation ou la rupture de liaisons covalentes, qui modifierait la nature des molécules présentes.

L'ensemble des interactions entre molécules (au sens large) ne faisant pas intervenir de liaisons covalentes est regroupé sous le terme d'**interactions intermoléculaires**¹.

Les interactions entre molécules sont dues à des forces que les molécules exercent l'une sur l'autre. En chimie, on ne raisonne généralement pas sur la force, mais plutôt sur l'énergie potentielle associée à cette force, qu'on appelle dans ce cas l'**énergie de liaison**. Concrètement, l'énergie de liaison est l'énergie qu'un opérateur doit fournir pour rompre cette liaison. Elle est évidemment d'autant plus forte que la force entre les entités est grande. L'énergie de liaison est usuellement donnée en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, qui représente donc l'énergie à fournir pour rompre 1 mol d'interactions intermoléculaires.

Dans tout le cours, on admettra un résultat de mécanique² qui exprime que si une force varie avec la distance r selon une loi en $1/r^n$, alors l'énergie potentielle associée varie avec la distance selon une loi en $1/r$.

1.2 Interaction ion-ion

L'interaction entre deux ions est due à l'interaction électrostatique de Coulomb, qui est une interaction à longue distance. Dans le vide, la force qui s'exerce entre deux charges q et q' distantes de r l'une de l'autre a pour intensité :

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{q q'}{r^2}$$

où $4\pi\epsilon_0$ est une constante universelle³. L'interaction électrostatique varie en $1/r^2$; l'énergie de liaison associée varie donc en $1/r$. L'énergie d'interaction entre deux ions dans le vide est du même ordre de grandeur que l'énergie d'une liaison covalente : $\approx 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui est une valeur importante⁴.

La cohésion d'un solide ionique est assurée par des interactions électrostatiques entre les ions : attractives entre ions de charges opposées, et répulsives entre ions de même charge. L'organisation géométrique des ions dans le cristal est telle que les attractions sont maximisées et les répulsions sont minimisées ; d'une façon générale, chaque cation est entouré d'anion, et chaque anion est entouré de cations. L'énergie nécessaire pour dissocier un solide ionique dans le vide est de l'ordre de $1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui est très important. Les solides ioniques sont très stables, ce qui est compatible avec leurs températures de fusion généralement élevées (801°C pour le chlorure de sodium NaCl).

1.3 Interactions entre charges et dipôles

Le chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$ se dissout dans l'eau, ce qui correspond à une rupture des interactions électrostatiques entre anions et cations, et à une dissémination des ions dans la solution⁵. On se trouve donc en présence d'un liquide (l'eau) au sein duquel se trouvent des entités chargées (Na^+ et Cl^-). Les interactions au sein du solide étant globalement attractives, le processus n'est possible que si d'autres interactions attractives sont formées.

1. Le terme interactions faibles, qu'on rencontre parfois, est impropre dans la mesure où certaines interactions intermoléculaires sont aussi fortes qu'une liaison covalente.

2. Voir le cours sur l'énergie mécanique de BCPST2.

3. Voir le cours sur les interactions mécaniques.

4. Dans un solvant, l'énergie d'interaction entre ions est plus faible. Cela sera discuté dans la dernière partie du chapitre.

5. On expliquera dans la dernière partie de ce chapitre pourquoi l'eau dissout un composé comme le chlorure de sodium.

Des interactions s'engagent entre l'ion chargé et les dipôles des molécules de solvant voisines. Ces **interactions charges-dipôle** sont de nature électrostatique ; la force d'interaction varie avec la distance r entre la charge et le dipôle selon une loi en $1/r^3$; c'est une interaction de portée intermédiaire. L'énergie d'interaction varie donc en $1/r^2$, et son intensité est de l'ordre de $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, ce qui en fait une interaction de l'ordre de 10 fois plus faible qu'une liaison covalente ou une liaison ionique. , sans partage d'électron, et conduisent à la formation d'une couche de solvation autour de l'ion.

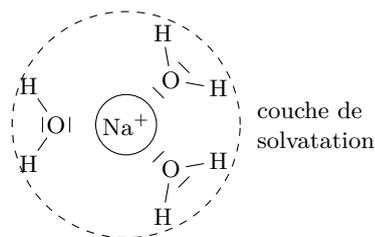


FIGURE 1 – Solvation d'un cation sodium.

Dans un solvant polaire, la présence d'un ion conduit à une réorganisation géométrique des molécules de solvant, de sorte à maximiser les interactions attractives et minimiser les interactions répulsives : les molécules de solvant tendent à présenter à l'ion leur côté chargé selon le signe opposé. Cela conduit à la formation d'une **couche de solvation**, qui a de multiples conséquences.

- La taille apparente des ions est plus grande que leur taille réelle.
- La couche de solvation augmente distance minimale entre les ions dissous, dont les éloigne les uns des autres.
- La couche de solvation crée un effet d'« écran » électrostatique, qui diminue énormément les interactions entre les ions.

On comprend dès lors pourquoi les ions en solution peuvent ne pas s'associer entre eux pour former un solide ionique. La précipitation d'un sel à partir d'ions dissous intervient lorsque les interactions entre ions de charges opposées l'emportent sur les interactions entre les ions et le solvant. Ceci a lieu lorsque les ions sont « trop proches » les uns des autres. Ce que cela signifie exactement dépend énormément de la nature chimique des anions et des cations : le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est presque infiniment soluble dans l'eau, le chlorure de sodium est soluble à raison d'environ $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, alors que d'autres sels comme le phosphate de calcium⁶ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ a une solubilité inférieure à $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, et il existe des composés bien moins solubles.

1.4 Interactions de Van der Waals

1.4.1 Polarisabilité

On peut généraliser la notion de polarisabilité d'un atome⁷ à une entité quelconque : molécule, ion moléculaire, etc. Sous l'effet d'un champ électrique extérieur, la répartition électronique d'une entité est modifiée, et l'entité se polarise : il existe un **moment dipolaire induit**, c'est-à-dire qui n'existe que sous l'effet du champ électrique. C'est donc un moment dipolaire transitoire : si le champ électrique disparaît, la polarisation cesse.

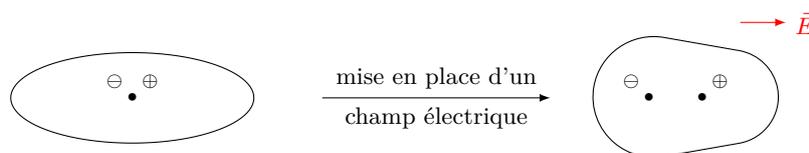


FIGURE 2 – Apparition d'un dipôle induit sous l'action d'un champ électrique.

La polarisabilité mesure l'aptitude d'une entité (atome ou molécule) à se polariser sous l'effet d'un champ électrique extérieur, autrement dit elle mesure l'aptitude qu'a le nuage électronique à se déformer sous l'action du champ. Le dipôle induit est :

$$\vec{p}_{\text{induit}} = \alpha \vec{E}$$

avec α la **polarisabilité** de l'entité (en $\text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^2$)⁸. Une entité est d'autant plus polarisable que les électrons (surtout de valence) sont peu attirés par les noyaux de ses atomes constitutif. On en déduit que la polarisabilité :

6. C'est le composant principal des os.
7. Voir le cours sur les atomes et la classification périodique.
8. On utilise aussi la polarisabilité volumique (en m^3) : $\alpha/4\pi\epsilon_0$, où ϵ_0 est une constante universelle appelée la permittivité du vide.

- augmente avec la taille de l'atome à électronégativité comparable, car les électrons les plus externes sont plus loin du noyau et donc moins fermement lié à eux ;
- diminue avec l'électronégativité à taille égale.

1.4.2 Interactions dipôle-dipôle de Keesom

L'**interaction de Keesom**, ou interaction dipôle-dipôle, se développe entre deux molécules ayant un moment dipolaire permanent. Son énergie est proportionnelle au produit des carrés des deux vecteurs moments dipolaires \vec{p}_1 et \vec{p}_2 :

$$E_K \approx -\frac{(\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2)^2}{T r^6}$$

Les dipôles tendent à s'orienter parallèlement l'un par rapport à l'autre, de sorte à mettre en correspondance leurs charges opposées. La présence de la température T au dénominateur est due au fait qu'une augmentation de température tend à désorienter les dipôles (agitation thermique).

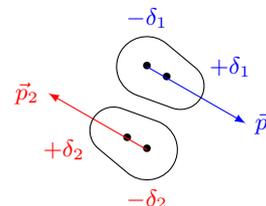


FIGURE 3 – Interaction dipôle-dipôle.

1.4.3 Interactions dipôle-dipôle induit de Debye

L'**interaction de Debye**, ou interaction dipôle-dipôle induit, intervient entre une molécule ayant un moment dipolaire \vec{p} et une molécule de polarisabilité α . Le moment dipolaire de la première crée un champ électrique qui déforme le nuage électronique de la seconde ; celui-ci présente alors un dipôle induit. L'énergie d'interaction dépend du moment dipolaire de la première molécule et de la polarisabilité de la seconde, autrement dit de son moment dipolaire induit :

$$E_D \approx -\frac{p \cdot \alpha}{r^6}$$

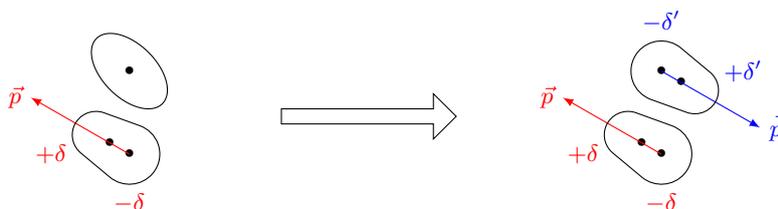


FIGURE 4 – Interaction dipôle-dipôle induit.

1.4.4 Interactions de dispersion de London entre dipôles instantanés

L'**interaction de dispersion de London** existe entre tous les atomes ou molécules, et permet seule d'expliquer la cohésion des cristaux d'éléments de la colonne 18 (par exemple les cristaux d'argon Ar).

Les électrons dans un atome ou une molécule ont des positions qui changent à chaque instant. À un instant donné, il est très peu probable que la répartition des électrons soit exactement sphérique ; autrement dit, il existe, à chaque instant, un dipôle électrostatique dans la molécule. Ce dipôle n'existe qu'un instant, et est remplacé par

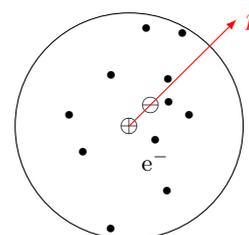


FIGURE 5 – Dipôle instantané.

un autre dipôle l'instant d'après, d'orientation et d'intensité différentes, fonction de la répartition aléatoire des électrons. Une molécule ou un atome peuvent donc être considérés comme des **dipôles instantanés**.

Chaque dipôle instantané donne naissance à un champ électrique instantané, qui va influencer la répartition électronique des atomes ou molécules voisins. En définitive, les dipôles ont tendance à tous s'aligner les uns par rapport aux autres, alignement dont l'orientation change en permanence.

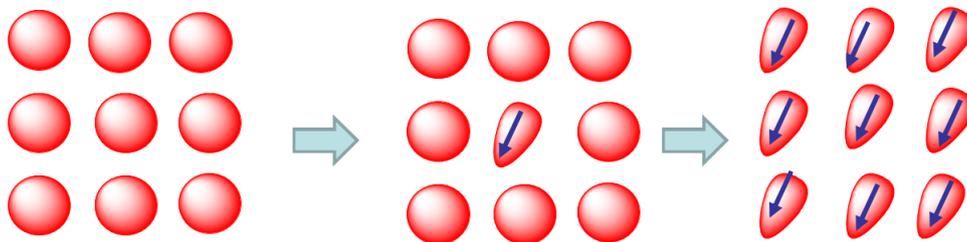


FIGURE 6 – Influence mutuelle des dipôles instantanés.
Auteur : Pierre-Alexis GAUCHARD, Université Joseph Fourier, Grenoble

L'énergie d'interaction entre les dipôles instantanés de deux entités voisines est proportionnelle au produit des polarisabilités α_1 et α_2 des deux entités, autrement dit, elle est d'autant plus forte que les polarisabilités sont grandes :

$$E_L \approx -\frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6}$$

1.4.5 Interactions de Van der Waals

On appelle **interactions de Van der Waals** l'ensemble des interactions dipôle - dipôle, qu'il s'agisse de dipôles permanents, induits ou instantanés. Les interactions de Van der Waals sont **universelles** : elles existent toujours entre deux molécules quelconque, puisque l'interaction de dispersion de London existe toujours. Elle sont **toujours attractives**, et des molécules liées par des interactions de Van der Waals sont typiquement distantes de 500 pm

L'intensité des interactions dipôle - dipôle est faible, et décroît selon une loi en $1/r^7$, où r est la distance entre les deux molécules. Cette décroissance est très rapide avec la distance ; les interactions de Van der Waals sont donc des **interactions à courte portée**. L'énergie potentielle d'interaction correspondante varie en $1/r^6$, et correspond dans le cas général à la somme des énergie de Keesom, Debye et London.

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

où A est un paramètre positif. Dans cette formule, l'énergie potentielle d'interaction est posée nulle pour $r \rightarrow \infty$ lorsque les molécules sont sans interaction. Comme il s'agit d'une interaction attractive, le rapprochement des molécules est favorable, et doit correspondre à une énergie de plus en plus petite lorsque la distance diminue. Ceci explique le signe négatif dans les expressions des énergies de Keesom, Debye, London et par conséquent dans l'expression de l'énergie d'interaction de Van der Waals.

L'énergie mise en jeu reste faible, **de l'ordre de quelques** $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, soit de l'ordre de 100 fois moins qu'une liaison covalente. On donne dans le tableau ?? les moments dipolaires et les énergies d'interactions de Keesom, de Debye et de London de quelques molécules. On peut noter que la contribution de London est généralement la plus importante dès lors que les molécules sont assez polarisables.

	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

TABLE 1 – Énergies d'interaction dipôle - dipôle.

1.4.6 Potentiel de Lennard-Jones

Il est évident que cette attraction de Van der Waals est compensée par un terme répulsif. En effet, quand les atomes ou les molécules se rapprochent trop, les nuages électroniques, de même signe, tendent à se repousser. On ne sait pas faire le calcul exact de la force répulsive qui s'exerce, et plusieurs modèles ont été proposés. L'un des plus simples postule une énergie de répulsion de la forme :

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

dans lequel le signe positif correspond bien à une augmentation de l'énergie lorsque la distance diminue, donc à une déstabilisation du système.

En définitive, l'énergie potentielle d'entités en interaction par des forces de Van der Waals, connue sous le nom de **potentiel de Lennard-Jones**⁹ dépend de deux paramètres A et B et est de la forme :

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

Aux courtes distances, le terme répulsif l'emporte et l'énergie tend vers l'infini (système très instable) ; aux très longues distances, l'énergie tend vers 0 par valeurs négatives (plus aucune interaction entre les molécules). La variation de l'énergie potentielle d'interaction, entre deux molécules entre lesquelles existent des interactions de Van der Waals, en fonction de la distance a l'allure représentée sur la figure 7.

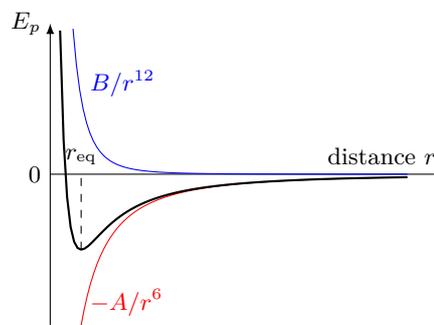


FIGURE 7 – Potentiel de Lennard-Jones.

Il existe une distance telle que l'énergie potentielle soit minimale ; elle correspond à la **distance d'équilibre** entre les deux entités, c'est-à-dire la distance moyenne qui les sépare en l'absence de tout processus réactionnel¹⁰. Appliquée à un cristal d'argon, la distance d'équilibre correspond à la distance moyenne entre deux atomes voisins dans le cristal. Cette distance est typiquement autour de 500 pm, comme on l'a déjà dit.

9. En l'occurrence, potentiel signifie la même chose qu'énergie potentielle.

10. C'est une distance moyenne, car il existe des mouvements de vibration autour de la position d'équilibre.

1.5 La liaison hydrogène

1.5.1 Description de la liaison hydrogène

La **liaison hydrogène** est une interaction de nature principalement électrostatique avec un certain caractère covalent négligeable¹¹, qui peut être engagée entre :

**un atome d'hydrogène H lié à un atome X très électronégatif (O, F, N), H étant alors porteur d'une charge partielle positive $+\delta$,
et un autre atome Y très électronégatif (O, F, N), qui est porteur d'une charge partielle $-\delta'$.**

C'est donc une liaison spécifique de certains groupes chimiques. Elle intervient dans les solutions d'alcools, d'amines, d'acides carboxyliques, dans l'acide fluorhydrique, et de façon très importante dans l'eau.



Lorsqu'une liaison hydrogène se forme entre deux molécules différentes, on parle de **liaison hydrogène intermoléculaire**. C'est le cas de celles qui sont observées entre l'eau et l'ammoniac (figure 8a).

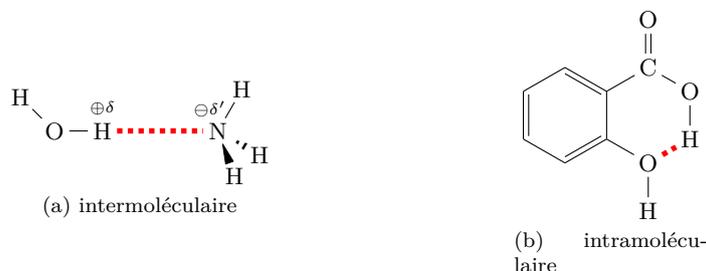


FIGURE 8 – Liaisons hydrogène inter et intramoléculaire.

On observe aussi des **liaisons hydrogène intramoléculaires**, c'est-à-dire entre deux atomes d'une même molécule, par exemple dans l'acide phtalique (figure 8b). La présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire induit une cyclisation de la molécule. Sa formation est d'autant plus favorable que le cycle est stable, c'est-à-dire principalement un cycle à 5 ou à 6.

La formation de liaisons hydrogène intermoléculaires peut conduire à un agrégat, d'autant plus stable que le nombre de liaisons est important. On peut noter que les propriétés d'un agrégat sont *a priori* différentes de celles des molécules individuelles qui le composent. Ainsi, l'indigo en phase vapeur est rouge ; en revanche, à l'état solide, les molécules d'indigo s'associent par liaisons hydrogène en un agrégat stable (figure 9), dont la coloration est bleue.

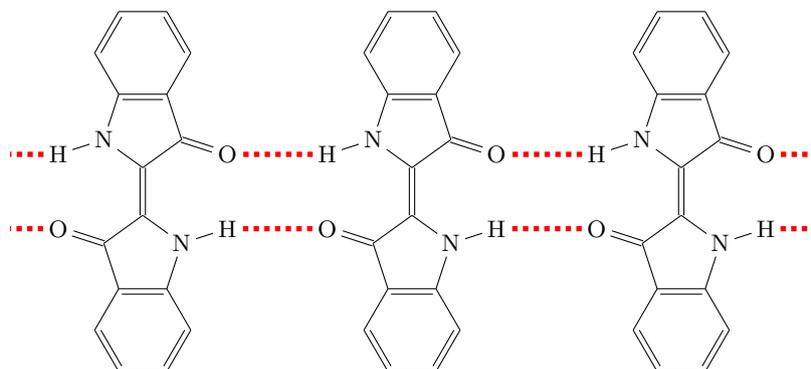


FIGURE 9 – Agrégat de molécules d'indigo.

11. La liaison hydrogène n'est pas encore totalement élucidée. On considère aujourd'hui que le caractère covalent est négligeable.

1.5.2 Énergie et longueur de la liaison hydrogène

Les liaisons hydrogène ont une **assez grande énergie** : entre 10 et 40 kJ · mol⁻¹, intermédiaire entre l'énergie d'une interaction de Van der Waals (quelques kJ · mol⁻¹) et celle d'une liaison covalente (de l'ordre de 150 à 350 kJ · mol⁻¹).

L'ordre de grandeur des énergies mises en jeu a une influence considérable sur le comportement de systèmes possédant des liaisons hydrogène. En effet, deux molécules liées par une liaison de Van der Waals sont très facilement dissociées ; à l'inverse deux molécules qui s'associent par une liaison covalente sont très fermement liées ; dans le cas des liaisons hydrogène, l'association entre deux molécules a une certaine stabilité, mais peut relativement facilement être défaire.

L'intérêt des interactions non covalentes de faible énergie, et en particulier de liaison hydrogène, réside précisément dans cette faible énergie : suffisamment forte pour permettre la construction de systèmes organisés par l'établissement d'un grand nombre d'interactions, elle est suffisamment faible pour qu'une des interactions soit rompue aisément, permettant au système d'être flexible et de réaliser ainsi des fonctions variées : ouverture locale de la double hélice de l'ADN pour en réaliser la transcription, flexibilité du site actif d'une enzyme permettant l'entrée et la sortie des substrats, etc.

Notons que, du fait d'une moindre énergie d'interaction, la longueur d'une liaison hydrogène est sensiblement plus grande que celle d'une liaison covalente ; typiquement autour de 200 pm. C'est le cas dans la glace d'eau (figure 10), dans laquelle les liaisons covalentes O – H et les liaisons hydrogène O – H sont de longueur nettement différentes.

1.5.3 Directivité de la liaison hydrogène

Contrairement aux liaisons de Van der Waals, la liaison hydrogène est **directive**, c'est-à-dire que l'**interaction** entre les atomes H et Y est **maximale** dans une géométrie particulière, en l'occurrence **lorsque X, H et Y sont alignés**. En effet, X et Y étant très électronégatifs, sont porteurs chacun d'une charge partielle négative. Ces charges se repoussent, et c'est dans le cas de l'alignement des trois atomes que les répulsions sont minimales (géométrie AX₂ autour de l'atome d'hydrogène en théorie VSEPR)¹².

Ainsi, dans la glace usuelle à pression atmosphérique, chaque molécule d'eau engage quatre liaisons hydrogène avec les molécules voisines, selon une géométrie tétraédrique. Les liaisons O – H ont une longueur de 96 pm au sein d'une molécule et de 180 pm entre deux molécules.

La structure n'est pas compacte du fait de l'alignement des atomes. Cela explique pourquoi la glace est moins dense que l'eau liquide, dans laquelle il existe des liaisons hydrogène, mais en moins grand nombre, ce qui entraîne moins de contrainte d'alignement des molécules. Cela explique également pourquoi on peut faire fondre la glace par compression : les liaisons hydrogène sont alors rompues car la compression brise les alignements des atomes.

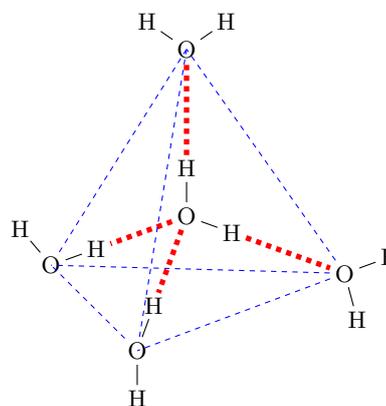


FIGURE 10 – Structure de la glace.

12. De nombreux travaux de recherche portent actuellement sur la *chimie supramoléculaire*, dont le but est de concevoir des systèmes moléculaires ayant des formes bien précises et définies, afin de réaliser des fonctions électriques, magnétiques, mécaniques... à l'échelle moléculaire (nanocircuits électroniques, nanoaimants, nanomachines...). Le caractère directif de la liaison hydrogène en fait un outil de choix pour parvenir à cet objectif. L'un des précurseurs, toujours actif, dans ce domaine est Jean-Marie LEHN, prix Nobel de chimie (français) en 1987 ; son élève, Jean-Pierre SAUVAGE, spécialiste des machines moléculaires, a reçu le Prix Nobel de chimie en 2016.

1.6 Résumé des interactions non covalentes

Le tableau suivant résume les caractéristiques des interactions non covalentes : dépendance de l'énergie en fonction de la distance r , distance typique entre deux entités en interaction, et énergie de liaison.

interaction	dépendance en r	distance d'équilibre	énergie
liaison covalente		150 pm	300 kJ · mol ⁻¹
ion - ion	$1/r$	100 pm	250 kJ · mol ⁻¹
ion - dipôle	$1/r^2$	300 pm	15 kJ · mol ⁻¹
liaison hydrogène	$1/r^3$	200 pm	10 – 40 kJ · mol ⁻¹
dipôle - dipôle (van der Waals)	$1/r^6$	500 pm	2 – 5 kJ · mol ⁻¹

TABLE 2 – Caractéristiques des interactions non covalentes.

2 Conséquences sur les propriétés des molécules

2.1 Températures de changement d'état

Lors du passage de l'état solide à l'état liquide, les molécules, initialement associées de façon ordonnée, parviennent à un état moins ordonné, c'est-à-dire dans lequel les interactions entre molécules sont moindres. Le passage à l'état gazeux nécessite la rupture de la totalité des interactions entre molécules, qui sont libres et indépendantes les unes des autres en phase vapeur. Le passage d'un état plus ordonné à un état moins ordonné est d'autant plus facile que les interactions intermoléculaires sont faibles.

2.1.1 Influence des interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals étant attractives, il faut les rompre pour dissocier les molécules. Plus elles sont importantes, plus la température de changement d'état est élevée. Comparons les dihalogènes X₂ (tableau 3) : on constate que les températures de fusion T_{fus} et de vaporisation T_{vap} sont d'autant plus élevées qu'on descend la colonne des halogènes.

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
diode I ₂	solide	114 °C	185 °C

TABLE 3 – Températures de changement d'état des dihalogènes.

Dans les phases condensées, la seule interaction possible entre les molécules, qui sont apolaires, est l'interaction de London, proportionnelle au produit des polarisabilités. Plus la polarisabilité de X₂ est grande, plus l'interaction de London est élevée, et plus il faut d'énergie pour la rompre. Or la polarisabilité de X₂ augmente quand on descend la colonne 17, car le nuage électronique des atomes est de plus en plus gros : les électrons externes étant plus éloignés du noyau, ils lui sont moins liés et le nuage électronique est davantage déformable.

2.1.2 Influence de la liaison hydrogène



FIGURE 12 – Liaisons hydrogène dans deux dihydroxybenzène.

La présence de liaisons hydrogène peut modifier considérablement les températures de changement d'état de certains composés. Ainsi, l'eau a une température de fusion et une température d'ébullition anormalement élevées : par comparaison de l'eau à ses homologues de la colonne 16, on constate que l'eau devrait normalement bouillir vers -80 °C et fondre vers -100 °C .

Le passage de la glace à l'eau liquide implique la rupture des interactions de Van der Waals, présentes dans l'eau au même titre que dans ses analogues (H_2S , H_2Se et H_2Te). Il nécessite également la rupture de certaines liaisons hydrogène, qui ne sont présentes que dans l'eau, ce qui demande une énergie considérablement plus grande. De même, le passage de l'eau liquide à la vapeur d'eau nécessite la rupture des liaisons hydrogène qui existent entre les molécules d'eau à l'état liquide.

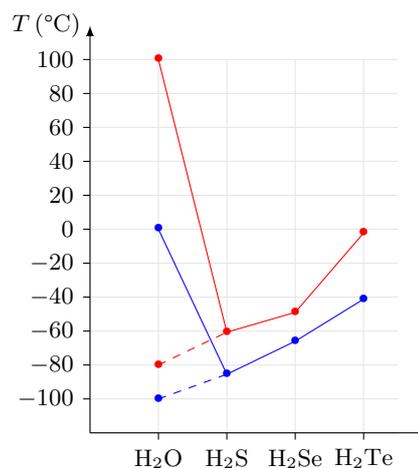


FIGURE 11 – Températures de changement d'état.

La différence de température de fusion entre le pyrocatechol (*ortho*-dihydroxybenzène) et l'hydroquinone (*para*-dihydroxybenzène) peut aussi s'expliquer par les liaisons hydrogène. Dans l'hydroquinone, les deux groupes OH ne peuvent engager que des liaisons hydrogène intermoléculaires, typiquement 2 pour chaque atome d'oxygène et 1 pour chaque atome d'hydrogène.

En revanche, dans le pyrocatechol, il existe une liaison hydrogène intramoléculaire, entre l'oxygène d'un groupe OH et l'hydrogène de l'autre groupe OH. En conséquence, il peut se former moins de liaison hydrogène intermoléculaires, ce qui explique la plus grande facilité à séparer les molécules que dans le cas de l'hydroquinone.

2.2 Tensioactifs, micelles, émulsion

2.2.1 Ségrégation des phases hydrophiles et hydrophobes

Il est facile de vérifier que l'huile ne se mélange pas avec l'eau. Ceci est une manifestation de ce qui est parfois appelé l'*effet hydrophobe*. Cette **ségrégation**, c'est-à-dire la séparation, des phases lipidiques et de l'eau correspond à une maximisation des interactions entre molécules voisines.

Une molécule d'eau peut engager avec une molécule d'eau voisine des liaisons hydrogène ; en revanche, elle ne peut engager avec la chaîne carbonée d'un corps gras que des interactions de Van der Waals, qui sont de l'ordre de 10 fois moins intenses. Il est donc bien plus favorable énergétiquement qu'une molécule d'eau ait pour voisines d'autres molécules d'eau qu'une molécule d'huile. En conséquence, l'eau a tendance à ségréger les corps lipidiques, c'est-à-dire à les « repousser » hors de sa phase. Le terme « repousser » est ici totalement imagé, car les interactions entre deux molécules quelconques sont toujours attractives¹³ ; c'est en réalité une manifestation qu'il est plus favorable que les molécules d'eau restent « entre elles ».

13. Cette soit-disant répulsion est parfois qualifiée de « force hydrophobe ». Une telle force répulsive entre molécules n'a aucune réalité.

De ce qui précède, on peut déduire qu'il faut fournir de l'énergie pour créer une interface entre une phase hydrophile et d'une phase hydrophobe. Cette énergie est appelée l'énergie de surface.

2.2.2 Molécules amphiphiles

Les molécules **tensioactives**, ou **amphiphiles**, comportent deux parties.

- La tête **hydrophile** peut engager des interactions non covalentes assez fortes avec l'eau ; elle est souvent ionique (les interactions sont alors de type charge-dipôle), mais peut être neutre (les interactions sont alors la plupart du temps des liaisons hydrogène).
- La queue **hydrophobe**, n'engage avec l'eau que des interactions de Van der Waals beaucoup plus faibles ; c'est généralement une chaîne hydrocarbonée.

Parmi les molécules amphiphiles courantes, on peut citer les acides carboxyliques à longue chaîne carbonées ou leurs bases conjuguées (ions carboxylates à longue chaîne carbonées) tel l'acide stéarique, les acides sulfoniques et leurs bases conjuguées (les ions sulfonates) comme le dodécylsulfate de sodium, les phospholipides ou des dérivés des osides.

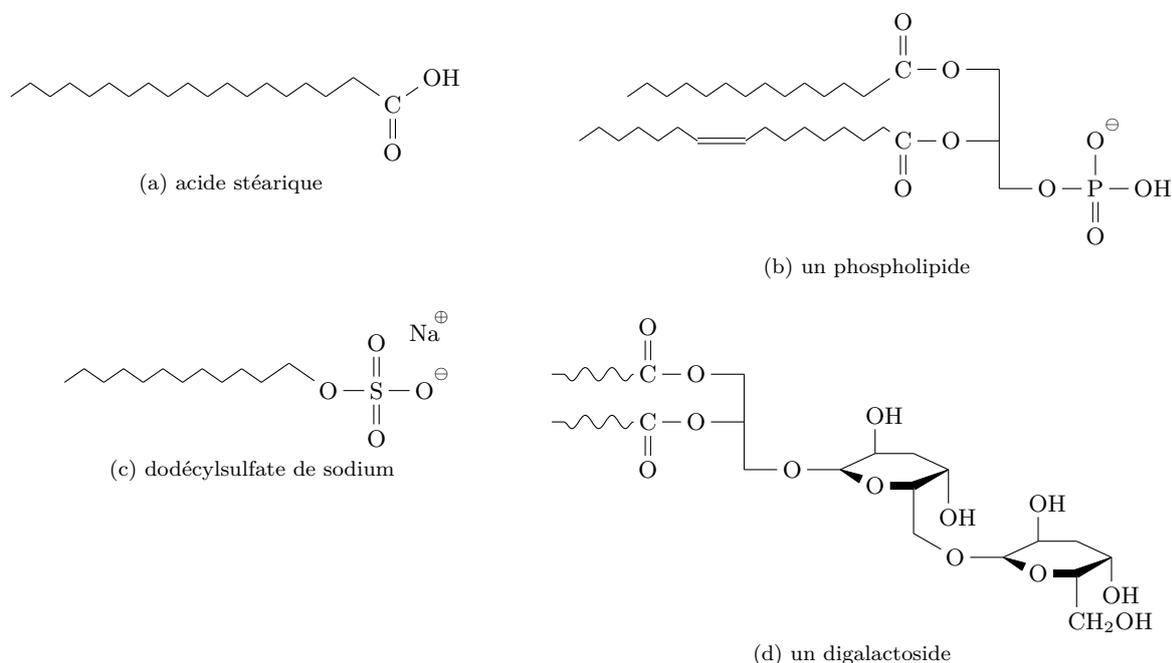


FIGURE 13 – Exemples de molécules amphiphiles naturels ou synthétiques.

Les molécules amphiphiles ont un caractère **tensioactif** : elles diminuent l'énergie de l'interface entre l'eau et une phase hydrophobe, c'est-à-dire qu'elles facilitent l'existence d'une telle interface. En effet, en se plaçant à l'interface entre les deux phases, les molécules amphiphiles engagent avec l'eau des liaisons hydrogène avec leur tête hydrophile, et engagent avec la phase hydrophobe des interactions de Van der Waals avec leur queue hydrophobe. De ce fait, les molécules d'eau proches de la surface engagent avec leurs voisines (la tête hydrophile du tensioactif) des interactions de même intensité que celles qu'elles engageraient si leur voisines étaient d'autres molécules d'eau, ce qui est énergétiquement équivalent.

2.2.3 Auto-organisation des molécules amphiphiles

Dans un solvant polaire, ces molécules s'organisent en **micelles**, têtes hydrophiles en contact avec le solvant, et queues hydrophobes rassemblées. C'est dans cette géométrie que les interactions entre la partie ionique de l'amphiphile et le dipôle du solvant est maximale. Dans un solvant apolaire, les molécules s'organisent en micelles inverses.

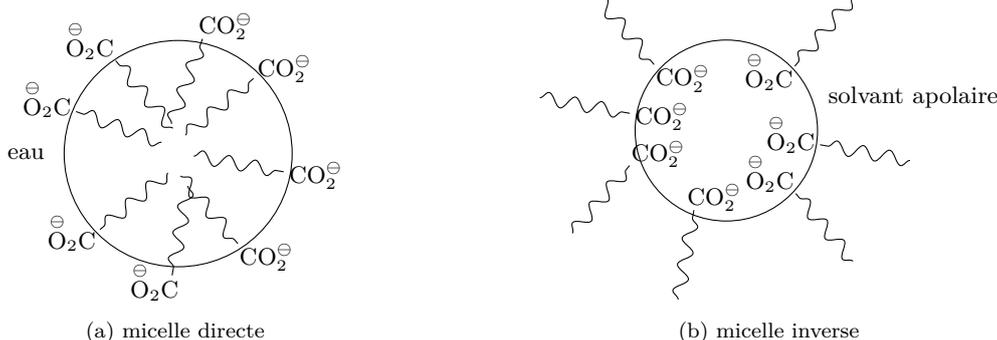


FIGURE 14 – Structure des micelles.

Les molécules tensioactives sont utilisées comme **détergent** : leur partie hydrophobe s'associe aux molécules grasses, et leur partie hydrophile engage des interactions avec l'eau, ce qui permet :

- de détacher le corps gras d'une surface solide (un tissu par exemple),
- d'entraîner le corps gras dans l'eau de lavage par formation de micelles directes au milieu desquelles les corps gras sont piégés.

Les molécules de l'huile alimentaire sont des amphiphiles, avec une queue hydrophobe et une tête hydrophile non ionique (acide carboxylique, symbolisées par la sphère grisée sur la figure 15). Pure dans leur phase, ces molécules s'organisent spontanément en couches alternées, de sorte que les têtes hydrophiles puissent engager les unes avec les autres des interactions de faible énergie. Les bicouches peuvent glisser les unes sur les autres, d'où les propriétés lubrifiantes des huiles.

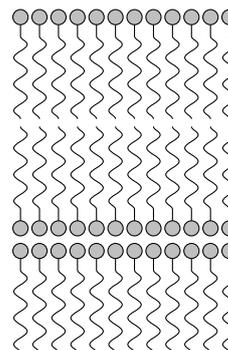


FIGURE 15 – Multicouche lipidique.

Une telle structure fait nettement penser à une membrane biologique (figure 16)¹⁴, qui est une bicouche lipidique : les parties hydrophobes des phospholipides se positionnent à l'intérieur de la bicouche, tandis que les têtes hydrophiles se placent à la surface, c'est-à-dire au contact de l'eau du cytosol ou de l'espace intercellulaire.

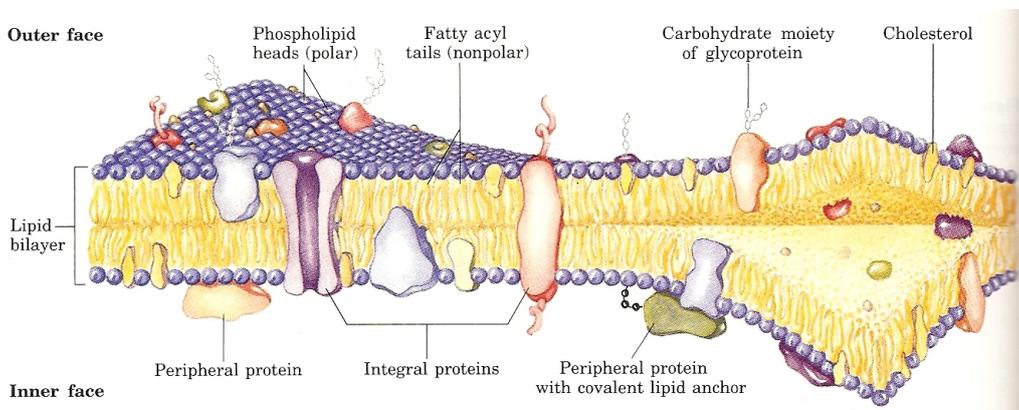


FIGURE 16 – Structure d'une membrane biologique.

14. Source : Lehninger, Nelson, Cox, *Principles of Biochemistry*, 1993, Worth Publishers.

2.2.4 Émulsions

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**.



FIGURE 17 – Obtention d'une émulsion par agitation.
Auteur : Fvasconcellos. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1961781>

L'émulsion est dite directe lorsque 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). C'est par exemple le cas de la sueur, une solution aqueuse contenant des gouttelettes de sebum (un mélange d'acides gras). Le lait est un autre exemple de phase aqueuse contenant des gouttelettes de corps gras.

Dans une 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. C'est le cas d'une vinaigrette, contenant des gouttelettes de vinaigre (solution aqueuse d'acide éthanoïque) dans de l'huile.

Une émulsion est un **état métastable**. Il correspond à un minimum d'énergie du système (ce qui correspond à un état stable), mais ce minimum n'est que relatif. Il existe un état d'énergie plus petite, qui est le minimum absolu de l'énergie du système. Ce minimum absolu correspond à la séparation des deux phases.

En conséquence, on observe progressivement un rassemblement de la phase dispersée par coalescence des gouttelettes. Les gouttelettes migrent en fonction de leur densité, se rapprochent spatialement les unes des autres, ce qui augmente leur probabilité de rencontre (figure 19a). Lorsqu'elles entrent en contact, elles « fusionnent » en une gouttelette plus grande, et ainsi de suite, ce qui conduit *in fine* à un retour à la situation initiale (figure 17a), dans laquelle les deux phases sont ségréguées.

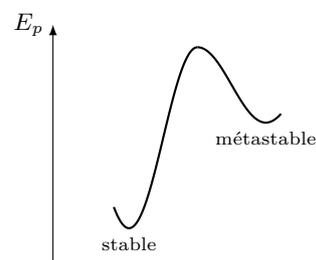


FIGURE 18 – État métastable.



FIGURE 19 – Émulsion métastable et stabilisée par émulsifiant.
Auteur : Fvasconcellos. <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1961781>

Les molécules amphiphiles peuvent jouer le rôle d'**émulsifiant**. En se plaçant à l'interface entre les deux phases, elles diminuent l'énergie de surface, comme lorsqu'elles jouent le rôle de détergent ; de ce fait, l'émulsion

peut devenir aussi stable que l'état ségrégué. En outre, elles limitent la coalescence car leur présence empêche l'approche de deux gouttelettes de la phase dispersée. Par exemple, dans le cas d'une émulsion d'huile dans l'eau, et si la tête hydrophile est ionique, les gouttelettes d'huile sont entourées d'une couche de têtes hydrophiles chargées. Cette charge de surface étant la même sur toutes les gouttelettes, celles-ci se repoussent, rendant quasiment impossible la coalescence.

La lécithine, nom trivial de la palmitoyl-oléyl-*sn*-phosphatidylcholine¹⁵, est un émulsifiant utilisé couramment dans l'industrie agroalimentaire pour stabiliser les émulsions telles que la mayonnaise.

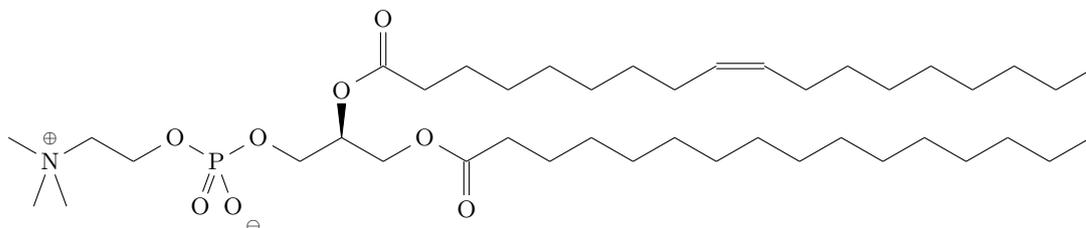


FIGURE 20 – Structure de la lécithine.

2.3 Stabilité des macromolécules biologiques

Les interactions de faible énergie sont responsables de la stabilité de certaines espèces chimiques, en particulier les macromolécules biologiques.

2.3.1 Les protéines

Les protéines sont des macromolécules constituées d'un enchainement d'acides aminés. Cependant, pour avoir une fonction biologique, elles doivent posséder une structure spatiale précise : formation d'un site actif de géométrie particulière pour les enzymes, repliement autour d'un cation Fe^{2+} pour l'hémoglobine, etc. Cette structure tridimensionnelle est assurée de trois façons.

D'une part, il y a formation de ponts disulfure S – S entre deux cystéines de la protéine. Il s'agit alors d'un repliement par formation d'une liaison covalente. Cette liaison est relativement fragile (environ $250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), et peut être rompue par chauffage ou même par simple agitation mécanique.

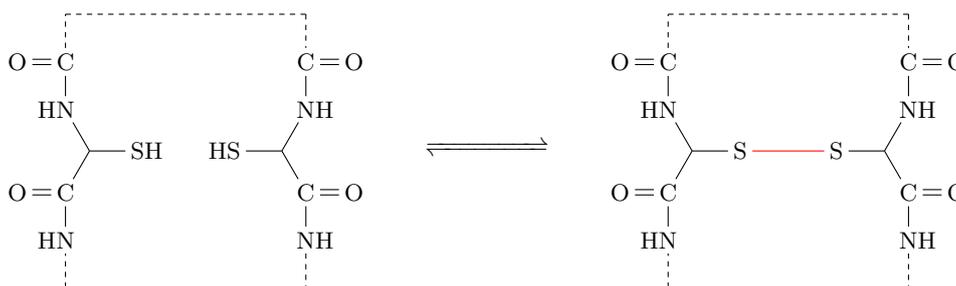


FIGURE 21 – Repliement d'une protéine par un pont disulfure.

D'autre part, on observe la formation d'hélices α : certains enchainements d'acides aminés conduisent à l'enroulement de la chaîne selon une hélice, par formation de liaisons hydrogène entre le groupe C = O d'un acide aminé, et le groupe N – H d'un autre acide aminé. Sur la figure 22a, le code couleur est bleu pour C, blanc pour H, rouge pour O et vert pour N. La structure positionne les groupes latéraux des acides aminés à l'extérieur de l'hélice¹⁵.

15. Le terme lécithine désigne un groupe de substances lipidiques impliquées dans la formation des membranes cellulaires. C'est aussi le terme utilisé pour désigner spécifiquement la phosphatidylcholine.

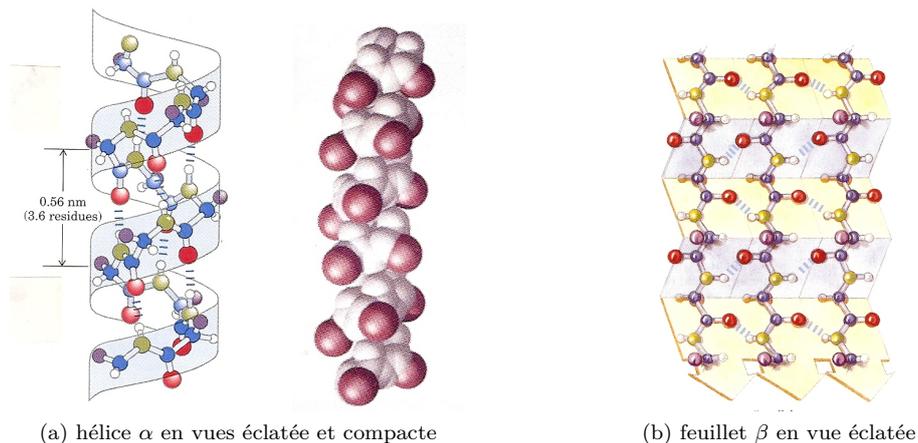


FIGURE 22 – Structure tridimensionnelle des protéines.

Enfin, il se forme des feuillets β : les enchainements peptidiques contenant des acides aminés petits peuvent s'organiser en feuillets, qui sont maintenus parallèlement les uns au-dessus des autres par des liaisons hydrogène ; la structure de la protéine est alors localement plane (figure 22b). C'est le cas de la soie, qui contient très majoritairement de la glycine, de la sérine et de l'alanine.

2.3.2 Les acides nucléiques

De la même façon, l'ADN possède une structure spatiale particulière, stabilisée grâce à trois types d'interactions non covalentes.

Les groupes phosphate du squelette sont hydrophiles et se positionnent vers l'extérieur de l'hélice, qui est généralement en solution dans l'eau, solvant fortement polaire. Au contraire, les bases azotées sont hydrophobes (en particulier du fait de la présence de noyaux aromatiques), et se positionnent à l'intérieur de l'hélice. Sur la figure 23b, les atomes d'oxygène des groupes phosphates sont en bleu et les atomes de phosphore en jaune¹⁵.

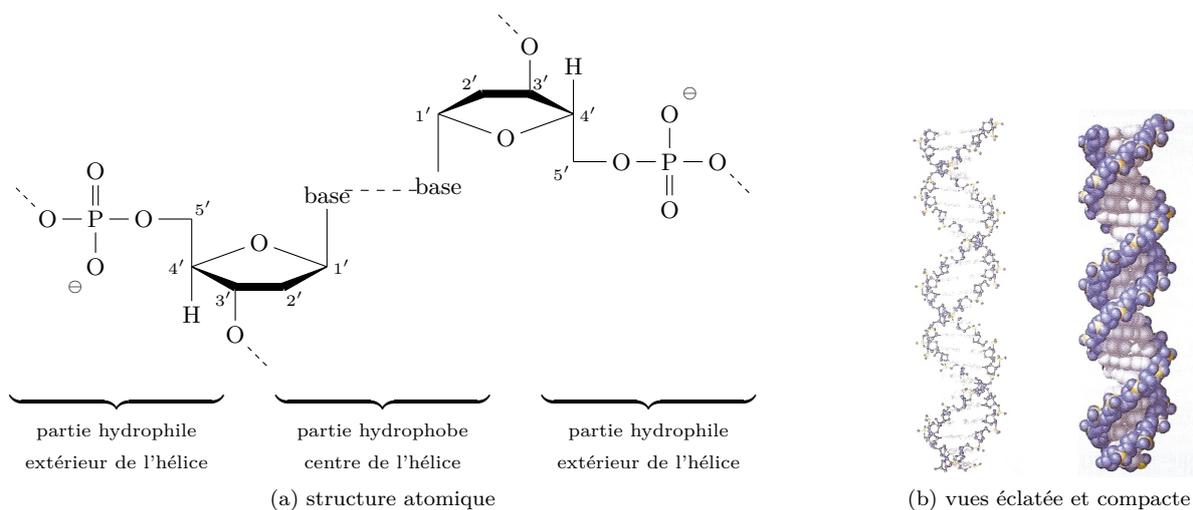


FIGURE 23 – Structure de la double hélice de l'ADN.

Par ailleurs, les noyaux aromatiques des bases azotées s'empilent par formation d'interaction de Van der Waals : les électrons π rendent le cycle polarisable, et des interactions entre dipôles instantanés interviennent (interaction d'empilement ou de *stacking*). Enfin, les bases azotées des deux brins sont liées par des liaisons hydrogène, pour former des paires : adénine et thymine d'une part (2 liaisons hydrogène) et cytosine et guanine d'autre part (3 liaisons hydrogène).

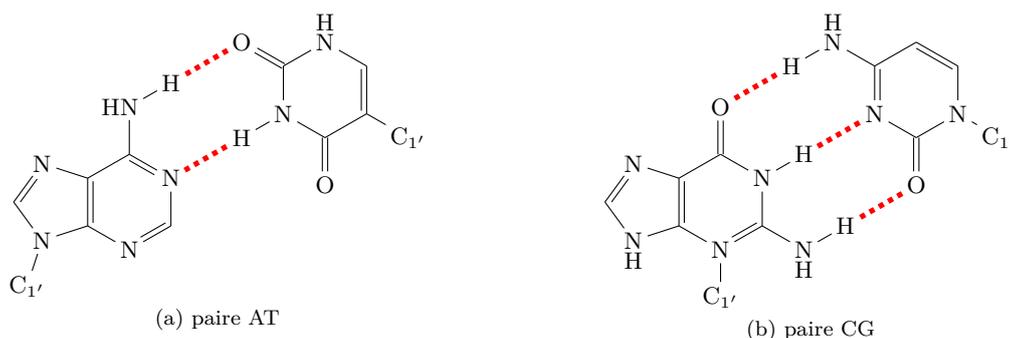


FIGURE 24 – Les deux types usuels de paires de bases.

Chacune de ces trois contributions compte pour environ un tiers dans la stabilité du double brin. La présence de très nombreuses liaisons hydrogène rend la molécule extrêmement stable (bien plus que l'ARN qui est monocaténaire et très fragile) ; ainsi des fragments d'ADN bactériens peuvent rester intacts adsorbés sur des particules de silice pendant plusieurs mois, voire plusieurs années, ce qui pose un problème de pollution des plages.

En revanche, l'énergie modeste de chacune des liaisons permet à une enzyme spécialisée (ADN-polymérase par exemple) de dissocier localement les deux brins avec un apport limité d'énergie. C'est ce qui se passe lors de la réplication de l'ADN ou de la synthèse de l'ARN messager.

3 Solvants et solubilité

3.1 Définition et rôle d'un solvant

Lorsque, dans un mélange en phase liquide, un des constituants S est en quantité nettement plus grande que les autres, S est appelé le **solvant** et les autres constituants les **soluté**. Si deux composés S_1 et S_2 sont en quantité nettement plus grande que les autres composés présent, on parle de mélange de solvants, par exemple un mélange d'eau et d'éthanol ¹⁶.

Un solvant a pour rôle de permettre le contact intime entre les solutés qui y sont dissous. Ceux-ci sont alors séparés les uns des autres et en mouvement au sein du liquide, dont les particules sont elles-même en mouvement permanent. La probabilité de rencontre entre les solutés est alors nettement augmentée, ce qui facilite les réactions chimiques entre eux.

Un autre rôle est purement thermique : chauffer un liquide est aisé, et permet de transférer l'énergie thermique fournies aux molécules de soluté. De plus, l'augmentation de la température du milieu est limitée par la température d'ébullition du solvant, ce qui permet de ne pas atteindre des températures trop grandes auxquelles les solutés organiques sont détruits.

3.2 Propriétés des solvants

3.2.1 Pouvoir dissociant

Le **pouvoir dissociant** correspond à l'aptitude d'un solvant à séparer les cations des anions. Il est mesuré par sa **constante diélectrique** ou **permittivité relative**, notée ϵ_r . C'est un nombre sans dimension, égal à 1 pour le vide, et supérieur à 1 pour tout autre milieu. Dans un milieu de constante diélectrique ϵ_r , une charge positive $+q$ et une charge négative $-q'$, distantes de r , sont attirées l'une par l'autre par la force de Coulomb, dont l'intensité vaut :

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

16. C'est dans un mélange eau-éthanol que la plupart des indicateurs colorés acido-basiques sont préparés.

De façon évidente, plus ϵ_r est grand, moins la force d'attraction électrostatique qui lie cation et anion est intense, et plus ils se séparent facilement. Autrement dit, plus ϵ_r est grand, plus le solvant est dissociant.

Dans un solvant dissociant, les sels sont séparés en anions et en cations indépendants. Au contraire, dans les solvants peu dissociants, les cations et les anions ne passent pas à l'état dissous (ils restent sous forme solide), ou se dissolvent sous forme d'une **paire d'ions**, entité globalement neutre dans laquelle le cation et l'anion restent ensemble.

On distingue généralement trois catégories de solvants : dissociant, moyennement dissociant et peu dissociant (tableau 4). Les valeurs de ϵ_r sont données pour quelques solvants courants¹⁷.

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			

TABLE 4 – Permittivité relative de quelques solvants.

On remarque que la force de Coulomb entre deux charges données à une distance donnée est 80 fois moins intense dans l'eau que dans le vide ou l'air. Cela explique l'aptitude de l'eau et des solvants très dissociants à dissoudre les solides ioniques ; en effet, en présence d'eau, les interactions entre les ions, qui assurent la stabilité du cristal, sont bien moins importantes.

3.2.2 Pouvoir solvant

Autour d'une molécule polaire, ou autour d'un ion dissous, les molécules d'un solvant polaire ne s'organisent pas au hasard, mais de façon à maximiser les interactions électrostatiques attractives entre charges opposées. Ces interactions charges-dipôle permettent la formation d'une **couche de solvation**. Ainsi, le cation Na^+ dans l'eau est entouré de 5 à 6 molécules d'eau dans la première couche de solvation, elle-même surmontée d'une seconde couche de solvation moins fermement liée (voir la figure 1).

L'existence de cette couche de solvation a des conséquences sur la réactivité. Par exemple, l'ion Na^+ apparaît beaucoup plus gros dans l'eau que dans un solvant apolaire, du fait de la présence de la première couche de solvation, qui se déplace avec lui ; de ce fait, la mobilité de Na^+ est moindre dans l'eau que dans un solvant apolaire. D'autre part, l'ion chlorure est une moins bonne base de Lewis dans l'eau que dans un solvant apolaire ; en effet, dans l'eau, la couche de solvation de Cl^- gêne l'approche d'un acide de Lewis, et diminue donc la capacité de l'ion chlorure à mettre son doublet en partage.

Les solvants sont classiquement rangés en solvants polaires et solvants apolaires. Ces derniers sont principalement les hydrocarbures : alcanes, alcènes, composés aromatiques (tableau 5)¹⁸.

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

TABLE 5 – Moment dipolaire de quelques solvants.

17. L'éther est le nom historique de l'éthoxyéthane $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$.

18. Le toluène est le nom trivial du méthylbenzène.

3.2.3 Solvants protogènes et aprotiques

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. Les solvants protogènes ont donc un caractère acide au sens de Brønsted. Les solvants protogènes typiques sont : l'eau, les acides carboxyliques, les alcools¹⁹, l'ammoniac et les amines, etc.

Un atome d'hydrogène labile est lié à un atome beaucoup plus électronégatif que lui (O ou N généralement). La liaison est alors fortement polarisée, et l'atome d'hydrogène porte une charge partielle $+\delta$. Les solvants protogènes sont donc des solvants susceptibles d'engager des liaisons hydrogène. En outre, ces solvants sont incompatibles avec l'utilisation de composés fortement basiques, qui seraient détruits au contact du solvant.

À l'inverse, les solvants n'ayant pas d'hydrogène labile (alcane, étheroxydes, esters...) sont dits **aprotiques**. Ils n'engagent pas de liaisons hydrogène et ne détruisent pas les composés basiques.

3.2.4 Les trois grandes familles de solvants

Il est commode de ranger les solvants en trois grandes familles :

- les solvants **polaires protiques**, comme l'eau, l'ammoniac, les alcools ou les acides carboxyliques à courte chaîne carbonée (méthanol, éthanol, acide éthanoïque),
- les solvants **polaires aprotiques**, tels les aldéhydes (méthanal), les cétones (propanone), les étheroxydes (éthoxyéthane, tétrahydrofurane) ou les esters (éthanoate d'éthyle),
- les solvants **apolaires**, comme les hydrocarbures (alcane, aromatiques), mais aussi le dioxyde de carbone supercritique ou son analogue le disulfure de carbone CS₂.

Les solvants polaires, protiques ou non, dissolvent bien les solutés polaires ou chargés, car des interactions charge-dipôle ou dipôle-dipôle (interactions de Keesom) peuvent s'établir. Un composé apolaire ne se dissout pas dans un solvant polaire, car les molécules de solvant interagissent plus favorablement entre elles (interaction dipôle-dipôle), ce qui a pour conséquence de ségréger le soluté (il est exclu par les molécules de solvant).

Les solvants apolaires, au contraire, dissolvent bien les solutés peu polaires ou apolaires. La plupart des molécules organiques ayant une chaîne carbonée de plus de quelques atomes de carbone ont une polarité plutôt faible²⁰, et sont donc principalement solubles dans les solvants peu polaires. C'est le cas en particulier des lipides.

3.2.5 Solvants actuels et futurs

Actuellement, la majeure partie des réactions de chimie organique sont réalisées dans des solvants organiques. Cela pose plusieurs problèmes :

- la plupart de ces solvants sont issus de l'industrie pétrolière, et constituent donc une ressource non renouvelable,
- ils sont souvent nocifs pour l'être humain,
- ils sont souvent nocifs pour l'environnement,
- ils sont recyclables par distillation, mais ce procédé est coûteux en énergie.

Les préoccupations environnementales et énergétiques actuelles incitent à tenter de remplacer les solvants organiques par des solvants tout à la fois moins polluants, moins nocifs et recyclables²¹. Plusieurs possibilités sont envisageables. On peut utiliser l'eau comme solvant, mais cela n'est possible qu'à condition que les espèces manipulées y soient solubles et les réactions envisagées compatibles avec la présence d'eau ; cela est assez restrictif. On peut utiliser des solvants issus de ressources renouvelables (plantes, algues), comme les alcools ; cela n'est possible que pour des réactions compatibles avec des solvants protiques, et d'autre part cela implique de consacrer une partie de la production agricole à des fins industrielles.

19. Même s'ils sont des acides indifférents dans l'eau, les alcools ont un caractère nettement acide dans les solvants organiques. Dans le cadre d'une théorie générale sur les solvants, on ne raisonne pas uniquement en solution aqueuse ; il faut donc entendre le terme acide dans un sens plus large que l'acidité dans l'eau.

20. Cependant, si la molécule comporte de très nombreux groupes fonctionnels polaires, elle peut avoir une polarité globale importante, comme c'est le cas des sucres.

21. Ces préoccupations sont connues sous le terme pompeux de « chimie verte ».

L'alternative longtemps considérée comme la plus prometteuse est celle des liquides ioniques²². Il s'agit de mélange d'un anion usuellement de faible taille et d'une molécule comportant une charge positive et une longue chaîne carbonée. Celle-ci empêche la cristallisation du solide à température ambiante²³. La présence de la longue chaîne carbonée permet la dissolution de composés organiques peu polaires. Le choix de l'anion et du cation permet de moduler quasiment à l'infini les propriétés de dissolution. Par ailleurs, le fait que le liquide soit constitué d'ions le rend non volatil; il n'y a donc pas émission de vapeurs toxiques. Les composés organiques peuvent être extraits du solvant par distillation si leur température d'ébullition est assez basse²⁴. Enfin, de nombreuses réactions organiques se sont révélées plus rapides dans des solvants ioniques.

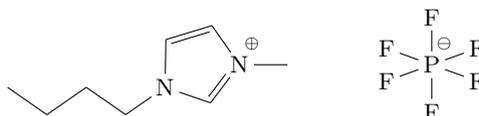


FIGURE 25 – Hexafluorophosphate de butylméthylimidazolium.

3.3 Miscibilité et solubilité; effet hydrophobe

3.3.1 Miscibilité des liquides

Discuter de la miscibilité de deux liquides revient à discuter de la ségrégation ou non des deux phases constituées par ces deux liquides. Comme on l'a vu dans le cas de l'huile et de l'eau, la possibilité du mélange est gouvernée par les interactions intermoléculaires.

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.

Par exemple, l'eau et l'éthanol sont totalement miscibles en toute proportion du fait des liaisons hydrogène que ces deux molécules peuvent engager, qui sont de même nature que les liaisons hydrogène que deux molécules d'eau engagent entre elles ou que deux molécules d'éthanol engagent entre elles.

L'eau et la propanone sont également miscibles en toutes proportions. Ces deux molécules peuvent engager entre elles des liaisons hydrogène entre l'oxygène du groupe carbonyle de la propanone et l'hydrogène d'une molécule d'eau. L'énergie d'interaction est du même ordre de grandeur que la liaison hydrogène entre deux molécules d'eau et supérieure à celle de l'interaction dipôle-dipôle entre deux molécules de propanone.

En revanche, l'eau et l'octan-1-ol sont presque totalement non miscibles. En effet, la liaison hydrogène que le groupe alcool de l'octanol peut engager avec l'eau ne suffit pas à compenser l'effet de la chaîne carbonée à 8 atomes de carbone de l'octanol : la présence de cette chaîne oblige à rompre des liaisons hydrogène entre molécules d'eau pour les remplacer par des interactions de Van der Waals entre ces mêmes molécules d'eau et la chaîne carbonée.

Ceci est totalement général : des acides carboxyliques, des alcools ou des amines sont totalement miscibles à l'eau tant que leur chaîne carbonée est « assez » courte ; en revanche dès que celle-ci devient longue, la miscibilité devient presque nulle (octanol, acide gras, etc).

Les molécules organiques sont usuellement totalement miscibles entre elles. On peut par exemple mélanger en toute proportion n'importe quels hydrocarbures mais aussi un hydrocarbure et un alcool. À l'inverse, des molécules organiques ne comportant pas de groupe susceptible de mettre en jeu des liaisons hydrogène sont généralement insolubles dans l'eau (eau et benzène par exemple).

22. Cette alternative semble cependant en perte de vitesse actuellement. Les liquides ioniques peinent à remplacer les solvants historiques, pour lesquels les procédés industriels sont optimisés et donc moins coûteux.

23. L'empilement régulier de longues chaînes carbonées est difficile.

24. Dans le cas contraire, la séparation entre les composés intéressants et le solvant est difficile ; c'est l'un des défauts majeurs des liquides ioniques.

3.3.2 Dissolution d'un soluté dans un solvant

Dans un solvant, on peut *a priori* dissoudre des solides, des gaz ou d'autres liquides. Par exemple, l'eau dissout le chlorure de sodium $\text{NaCl}_{(s)}$ ou le glucose solides, le dioxyde de carbone gazeux et l'éthanol liquide. Si la substance dissoute est en faible quantité, on la qualifie de **soluté**.

la solubilité d'un soluté obéit aux mêmes règles que la miscibilité de deux liquides. Elle résulte d'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.

En conséquence, une molécule neutre se dissout bien :

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

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

3.4 Extraction liquide-liquide

Une application très importante de la différence de solubilité est la purification de composés organiques, en jouant sur les solubilités relatives d'un même soluté dans deux solvants différents, généralement l'eau et un solvant organique non miscible à l'eau (éther, dichlorométhane ou toluène par exemple). C'est le principe de l'**extraction liquide-liquide**, qui se réalise dans une ampoule à décanter.

Dans l'exemple de la figure 26, les composés présents sont séparés : les composés polaires ou chargés s'accumulent dans la phase aqueuse, alors que les composés peu polaires s'accumulent dans la phase organique. Un cas particulier d'extraction est le **lavage** d'une phase organique à l'issue d'une réaction. Usuellement, les réactions sont menées dans des solvants organiques ; la première étape de la purification du mélange réactionnel final est de le mettre en contact avec une phase aqueuse, qui permet l'élimination des composés polaires ou chargés.

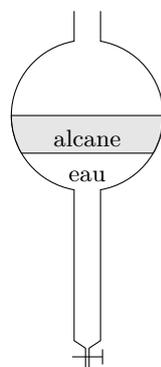


FIGURE 26 – Extraction liquide-liquide.

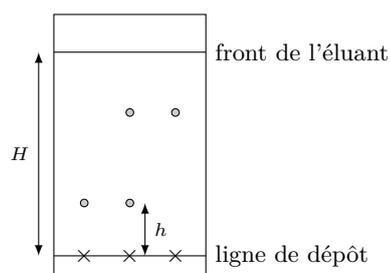


FIGURE 27 – Principe de la CCM.

3.5 Chromatographie

On désigne sous le nom de chromatographie un ensemble de techniques destinée à séparer des composés chimiques constituant un mélange. Réaliser une chromatographie peut avoir pour but :

- l'analyse du mélange, en vue de l'identification de ses constituants ;
- la séparation, pour récupérer chacun des constituants du mélange sous forme pure.

Toutes les techniques chromatographiques reposent sur un même principe. Une phase liquide ou gazeuse, dite **phase mobile**, migre au contact d'une phase solide, dite **phase stationnaire**. Le mélange, mis au contact de ces deux phases, est entraîné par la phase mobile. La vitesse de migration des différents constituants du mélange

est fonction des interactions qu'ils engagent avec la phase stationnaire et avec la phase mobile : une espèce ayant peu d'affinité pour la phase stationnaire et beaucoup d'affinité pour la phase mobile migre rapidement, alors qu'une espèce ayant beaucoup d'affinité pour la phase stationnaire et peu d'affinité pour la phase mobile migre lentement voire pas du tout. Autrement dit, la vitesse de migration d'un constituant du mélange est fonction de l'**affinité relative** de ce constituant pour les deux phases (mobile et stationnaire)²⁵.

Dans la **chromatographie sur couche mince** ou sur papier, la phase stationnaire est un support de peu d'épaisseur. Dans le cas de la chromatographie sur papier, il s'agit simplement d'une feuille de cellulose (papier) ; dans le cas de la chromatographie sur couche mince proprement dite (CCM), il s'agit d'une mince couche de silice ou d'alumine pulvérulente déposée sur une plaque inerte (verre ou plastique). Dans ces techniques, la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvant appelé l'**éluant**, qui monte par capillarité à travers la phase mobile. Ces chromatographies sont principalement destinées à l'analyse, et seulement marginalement à la séparation.

Dans une chromatographie sur couche mince (figure 27), le rapport frontal est le quotient entre la hauteur de montée d'une espèce et la hauteur totale de migration de l'éluant :

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

Le rapport frontal est une mesure de l'affinité relative de la substance pour l'éluant et la phase stationnaire, et peut permettre de caractériser cette substance.

25. Actuellement, la chromatographie en phase vapeur, dans laquelle le mélange à analyser est introduit sous forme gazeuse au contact de la phase stationnaire, est la technique courante d'analyse des mélanges obtenus lors de synthèses organiques. L'appareil de chromatographie est d'ailleurs souvent immédiatement suivi d'un spectromètre de masse, qui permet de déterminer la masse molaire de chacun des constituants du mélange au fur et à mesure qu'ils sortent de la phase stationnaire.