

### Moments dipolaires permanents et induits

- Existence d'un moment dipolaire permanent (cf. partie II CH 3 : Structure moléculaire : lié à la différence d'électronégativité des éléments constitutifs).
- Existence d'un moment dipolaire instantané ou induit : en raison du mouvement incessant des électrons dans une molécule, il apparaît à chaque instant des moments dipolaires instantanés non nuls, bien que la moyenne sur un temps long donne un  $\mu=0$ . Ces moments dipolaires instantanés sont liés à la polarisabilité  $\alpha$  des éléments constitutifs (rappel :  $\alpha$  évolue comme R dans la classification périodique).

### Tableau résumé des différentes interactions :

INTERACTION DE <b>VAN DER WAALS</b>				
Description	Chaque molécule A et B possède un moment dipolaire $\mu_A$ et $\mu_B$ qui peut être permanent ou induit. Les dipôles peuvent alors s'orienter de manière à minimiser leur énergie commune.			
	$\begin{array}{ccccccc} \delta^- & & \delta^+ & & \delta^- & & \delta^+ \\ & \longleftarrow & & \longrightarrow & & \longleftarrow & \\ \delta^+ & & \delta^- & & \delta^+ & & \delta^- \end{array}$			
	NOM	effet d'orientation de <b>Keesom</b>	effet d'induction de <b>Debye</b>	effet de dispersion de <b>London</b>
Interaction	dipôle permanent-dipôle permanent	dipôle permanent-dipôle induit	dipôle induit-dipôle induit	
Energie Odg (kJ.mol <sup>-1</sup> )	$E_K \propto -\frac{\mu_A^2 \times \mu_B^2}{k_b T} \times \frac{1}{r^6}$ $E_K \approx 0.05 - 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$E_D \propto -\frac{\mu_A^2 \times \alpha_B}{r^6}$ $E_D \approx 0.1 - 0.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$E_L \propto -\frac{\alpha_A \times \alpha_B}{r^6}$ $E_L \approx 0.5 - 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ C'est souvent la liaison la plus forte des $I_{vdW}$ !!!	

**INTERACTION DUE AUX **LIAISONS HYDROGENE****

Une liaison H se forme lorsqu'un H porté par un atome A très électronégatif (O, F ou N) interagit avec un atome B très électronégatif portant un doublet non-liant (O,F ou N).

Cette **interaction** est maximale lorsque les 3 entités A, B, et H sont alignées.  
La **longueur** d'1 liaison H est environ 2x plus grande que la liaison covalente A-H

$E_{IH} \approx 20 - 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$

### Interactions principales entre 2 molécules de même type

Type de molécules	Polaire protique	Polaire aprotique	Apolaire
Interactions principales	<b>Liaison hydrogène</b>	VdW : K et D et L	Uniquement L

### Miscibilité :

L'analyse des interactions non-covalentes dans le mélange de deux solvants A et B permet d'interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de 2 solvants A et B. A et B sont miscibles si les interactions A/B sont plus favorables que les interactions A/A et B/B.

Principe du : **qui se ressemble s'assemble !**

**Solubilisation :**

Plus les interactions soluté/solvant sont nombreuses et fortes, plus l'espèce est soluble dans le solvant considéré.

Type de solvant	apolaire	Polaire	Polaire protique	Polaire dispersant	Polaire NON dispersant
Soluté solvaté	Apolaire (ou avec grande chaîne carbonée)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cation</li> <li>• Anion</li> <li>• Neutre polaire</li> </ul>	Anions (par I <sub>H</sub> )	Anion et cation séparés A <sup>+</sup> <sub>(solvant)</sub> + B <sup>-</sup> <sub>(solvant)</sub>	Paire d'ions (A <sup>+</sup> , B <sup>-</sup> ) <sub>(solvant)</sub>

**Espèces hydrophobes :** Les espèces chimiques hydrophobes sont les espèces peu solubles dans l'eau, ce sont des espèces :

- Ne pouvant partager de liaisons hydrogènes
- Non ioniques
- Apolaires

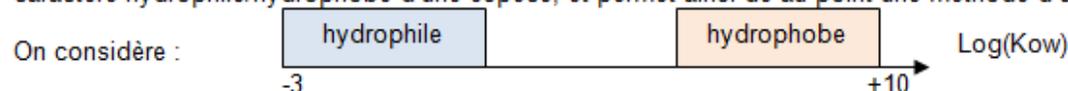
⇒ Toutes les chaînes carbonées sont très hydrophobes.

**Constante de partage :**

On appelle constante de partage (notée *P*), le rapport des concentrations d'un soluté S dans deux solvants non miscibles en contact :

$$\text{soluté}_{(\text{solvant } 1)} \rightleftharpoons \text{soluté}_{(\text{solvant } 2)} \quad P = \frac{[\text{soluté}]_{\text{solvant } 2}}{[\text{soluté}]_{\text{solvant } 1}}$$

Le coefficient de partage octanol-eau, noté *K<sub>ow</sub>* (Octanol/Water Partition Coefficient) en anglais *K<sub>ow</sub>* =  $\frac{[\text{soluté}]_{\text{octanol}}}{[\text{soluté}]_{\text{eau}}}$  est une donnée qui permet d'évaluer le caractère hydrophile/hydrophobe d'une espèce, et permet ainsi de au point une méthode d'extraction. Log(*K<sub>ow</sub>*) est une donnée souvent tabulée.



**Intérêt en TP :**

**Extraction liquide/liquide :** utilisation d'une ampoule à décantier

- Une extraction liquide/liquide consiste à faire passer une molécule d'intérêt d'une phase liquide à une autre phase liquide non miscible avec la première  
⇒ le solvant d'extraction doit :

- ne pas être miscible avec le solvant de départ
- mieux solubiliser la molécule à extraire que le solvant de départ

$$\Rightarrow P = \frac{[\text{soluté}]_{\text{solvant d'extraction}}}{[\text{soluté}]_{\text{solvant de départ}}} \gg 1$$

- Le lavage d'une phase liquide consiste à éliminer les impuretés présentes dans cette phase en les faisant passer dans une autre phase liquide non miscible avec la première.  $\Rightarrow P = \frac{[\text{impureté}]_{\text{solvant de lavage}}}{[\text{impureté}]_{\text{solvant de départ}}} \gg 1$

**CCM :** La chromatographie est une technique basée sur la différence d'affinités des substances à analyser à l'égard de 2 phases :

- une phase stationnaire ou fixe
- une phase mobile

Il s'établit alors un équilibre :  $\text{soluté}_{\text{adsorbé sur la phase fixe}} \rightleftharpoons \text{soluté}_{\text{solubilisé dans la phase mobile}}$

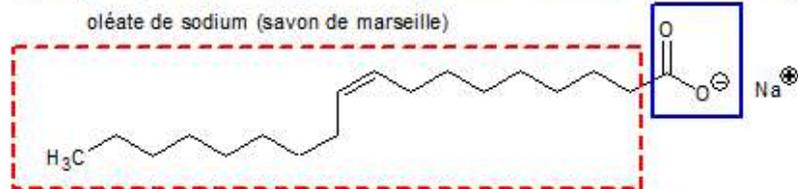
Si la phase fixe (couche mince) est souvent en silice SiO<sub>2</sub> partiellement hydratée en surface présentant des liaisons Si-O-H, qui devient très polaire et protique. Ainsi les solutés polaires protiques sont fortement adsorbés et auront donc un R<sub>f</sub> plus faible que les espèces polaires.

⇒ R<sub>f</sub>(polaire,protique) < R<sub>f</sub>(polaire, aprotique) < R<sub>f</sub>(apolaire)

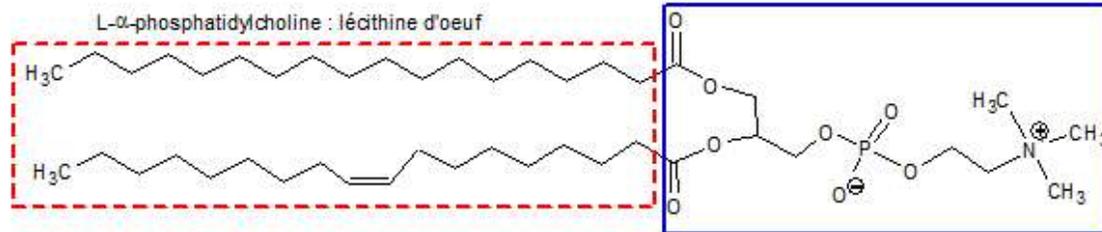
### Amphiphilie

Une molécule **amphiphile** encore appelée tensioactif est une molécule possédant une partie hydrophobe ou lipophile (longue chaîne carbonée) et une partie hydrophile (ionique ou polaire et/ou pouvant établir des  $I_H$  avec l'eau)

oléate de sodium (savon de marseille)



L- $\alpha$ -phosphatidylcholine : lécithine d'oeuf



- Partie lipophile :**
- Structure :
- Aliphatique
  - Aromatique
- Origine :
- Pétrochimie
  - Huile végétales
  - Graisses animales

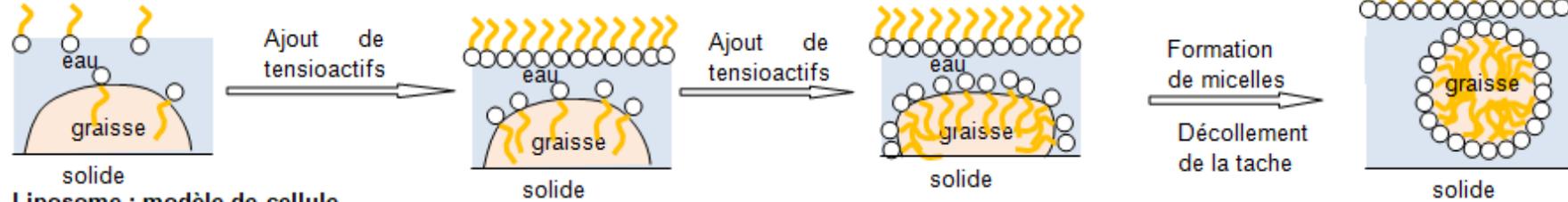
- Partie hydrophile :**
- Anionique :  
-CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ...
  - Cationique :  
-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>, R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>
  - Zwitterionique :  
-N<sup>+</sup>---CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, ...
  - Non ionique :  
-OR, OH, CO<sub>2</sub>R, -(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>n</sub>-

#### Influence de [tensioactif]=C

Concentration en tensioactif	Faible : C < CMC	C > CMC : MICELLE	C >> CMC : BICOUCHE LIPIDIQUE :	
schéma	<p>Les tensioactifs s'organisent à l'interface eau/air, ce qui modifie la tension superficielle de l'eau.</p>	<p>A partir d'une certaine concentration appelée <b>concentration micellaire critique</b> ou CMC. L'excès de tensioactifs s'organise en <b>micelles</b>.</p>	<p>liposome</p>	

Images extraites de <https://blog.univ-angers.fr/tutoratbiochimie/2014/01/08/representation-dun-lipide/>

**Micelle : illustration de l'effet du détergent sur une tache grasse :**



**Liposome : modèle de cellule**

Le liposome modélise la membrane plasmique d'une cellule : une bicouche de phospholipide (lipide amphiphile) qui va isoler de façon relativement imperméable un microenvironnement interne : dans la cellule, il s'agit du cytoplasme.

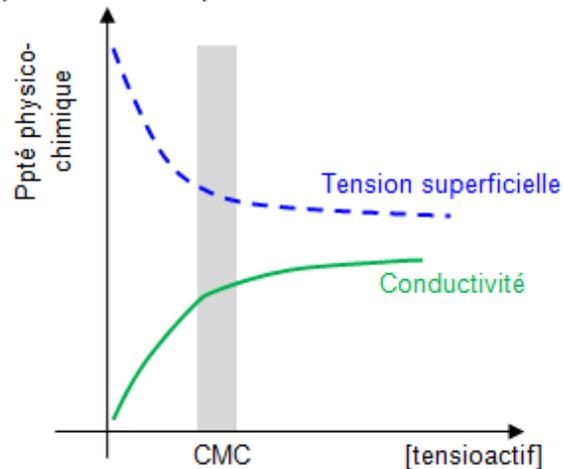
En pharmacologie, on utilise ces liposomes afin d'en faire des vecteurs thérapeutiques: Le but est de piéger des principes actifs dans ce microenvironnement interne et de les diriger spécifiquement vers un type de cellule en piégeant dans la membrane des molécules antigéniques ou des anticorps.

**Détermination de la concentration micellaire critique : CMC**

La valeur de la concentration micellaire critique est une caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne lipophile, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes ou la température.

$CMC(\text{tensioactifs ioniques}) \approx 10^{-3} \text{ mol/L}$ ,  $CMC(\text{tensioactifs non ioniques}) \approx 10^{-5} \text{ mol/L}$ .

La CMC est déterminée par la discontinuité marquée de certaines propriétés physico-chimiques de la solution, notamment la conductivité, la tension superficielle ou la pression osmotique...



Pour  $C < CMC$  :

⇒ la surface se couvre de tensioactifs : la tension superficielle diminue.

⇒ La solution se charge en tensioactifs ioniques libres : la conductivité augmente.

Pour  $C \geq CMC$  :

⇒ la surface est saturée de tensioactifs : la tension superficielle évolue peu.

⇒ les nouvelles molécules ioniques se regroupent dans la solution en formant les micelles. La conductivité augmente peu car tous les nouveaux ions se retrouvent sous forme micellaire et la concentration en ions libres reste constante.