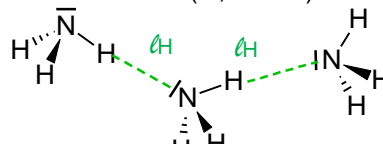


Fiche : liaisons et interactions intermoléculaires

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 α des éléments constitutifs (rappel : α évolue comme R dans la classification périodique).

Tableau résumé des différentes interactions :

	INTERACTION DE VAN DER WAALS			INTERACTION DUE AUX LIAISONS HYDROGENE	INTERACTIONS
Description	Chaque molécule A et B possède un moment dipolaire μ_A et μ_B qui peut être permanent ou induit. Les dipôles peuvent alors s'orienter de manière à minimiser leur énergie commune. $\begin{array}{c} \delta^- \quad \delta^+ \quad \delta^- \quad \delta^+ \\ \longrightarrow \quad \longrightarrow \\ \longleftarrow \quad \longleftarrow \\ \delta^+ \quad \delta^- \end{array}$			 <p>Cette interaction est maximale lorsque les 3 entités A, B, et H sont alignées. La longueur d'une liaison H est environ 2x plus grande que la liaison covalente A-H</p>	CATIONS / ANIONS IONS / DIPOLE METALLIQUES COVALENTES
	effet d'orientation de Keesom	effet d'induction de Debye	effet de dispersion de London		
	Interaction : dipôle permanent-dipôle permanent	Interaction : dipôle permanent-dipôle induit	Interaction dipôle induit-dipôle induit		
Energie Odg (kJ.mol ⁻¹)	$E_K \propto -\frac{\mu_A^2 \times \mu_B^2}{k_b T} \times \frac{1}{r^6}$ $E_K \approx 0.05 - 1$ kJ.mol ⁻¹	$E_D \propto -\frac{\mu_A^2 \times \alpha_B}{r^6}$ $E_D \approx 0.1 - 0.5$ kJ.mol ⁻¹	$E_L \propto -\frac{\alpha_A \times \alpha_B}{r^6}$ $E_L \approx 0.5 - 4$ kJ.mol ⁻¹ C'est souvent la liaison la plus forte des I_{vdW} !!!	$E_{IH} \approx 20 - 25$ kJ.mol ⁻¹	$E \approx 100 - 1000$ kJ.mol ⁻¹

Interactions principales entre 2 molécules de même type

Type de molécules	Polaire protique	Polaire aprotique	Apolaire
Interactions principales	Liaison hydrogène	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 !**

Fiche : liaisons et interactions intermoléculaires

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"> • Cation • Anion • Neutre polaire 	Anions (par H)	Anion et cation séparés $A^+_{(solvant)} + B^-_{(solvant)}$.	Paire d'ions $(A^+, B^-)_{(solvant)}$

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.

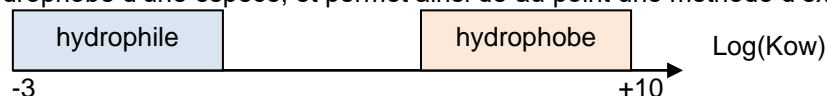
Constante de partage :

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

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

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

On considère :



Intérêt en TP :

Extraction liquide/liquide : utilisation d'une ampoule à décanter

- 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

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

- 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. ⇒

$$P = \frac{[\text{impureté}]_{solvant\ de\ lavage}}{[\text{impureté}]_{solvant\ de\ départ}} \gg 1$$

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

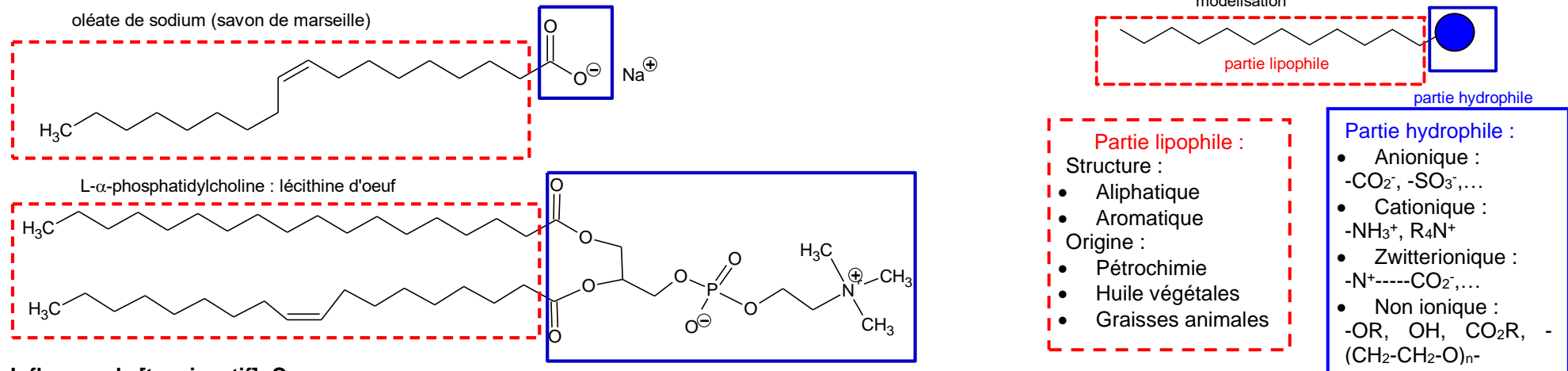
Il s'établit alors un équilibre : $\text{soluté}_{\text{adsorbé sur la phase fixe}} \rightleftharpoons \text{soluté}_{\text{solvabilisé dans la phase mobile}}$

Si la phase fixe (couche mince) est souvent en silice SiO_2 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_f plus faible que les espèces polaires.

⇒ **$R_f(\text{polaire, protique}) < R_f(\text{polaire, aprotique}) < R_f(\text{apolaire})$**

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 H avec l'eau)

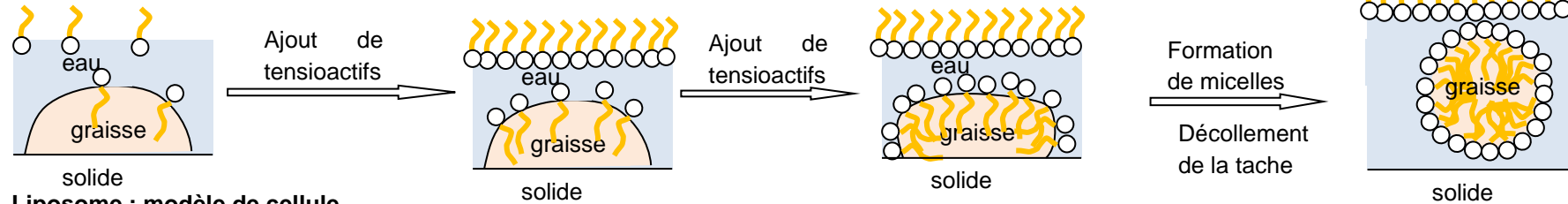


Influence de [tensioactif]=C

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 concentration micellaire critique ou CMC. L'excès de tensioactifs s'organise en micelles.</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.

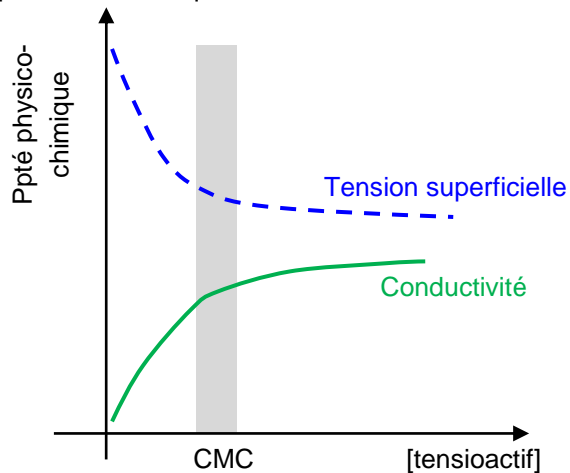
En pharmacologie, on utilise ces liposomes afin d'en faire des vecteurs thérapeutiques: Le but est de piéger des principes actifs dans ce microenvironnement interne et de les diriger spécifiquement vers un type de cellule en piégeant dans la membrane des molécules antigéniques ou des anticorps.

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

\Rightarrow la surface se couvre de tensioactifs : la tension superficielle diminue.

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

Pour $C \geq CMC$:

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

\Rightarrow 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.