# Chapitre A4 :
# Interactions intermoléculaires et cohésion des molécules

## Table des matières


**I Les interactions intermoléculaires** . . . 2
I.1 Interactions avec un ion . . . 2
a) Interaction Ion/Ion . . . 2
b) Interaction Ion/Dipôle . . . 2
I.2 Les interactions de Van der Waals . . . 3
a) Polarisabilité des entités . . . 3
b) Interaction de Keesom . . . 4
c) Interaction de Debye . . . 4
d) Interaction de London . . . 5
e) Illustration . . . 5
I.3 L'interaction hydrogène . . . 6
I.4 Répulsion . . . 6
I.5 Résumé . . . 6
**II Application aux propriétés physiques** . . . 7
II.1 Raisonnement . . . 7
II.2 Températures de changement d'état . . . 7
II.3 Miscibilité . . . 9
II.4 Traitement de surface et mouillabilité . . . 10
II.5 Viscosité . . . 11
II.6 Cas de l'eau . . . 11
II.7 Géométrie du vivant . . . 11
**III Dissolution d'un solide** . . . 12
III.1 Caractéristiques d'un solvant . . . 12
a) Polarité . . . 12
b) Dispersion . . . 13
c) Proticité . . . 13
d) Illustration . . . 13
III.2 Étapes de la dissolution . . . 13
**IV Applications en TP** . . . 14
IV.1 Principe de la CCM . . . 14
IV.2 Extraction par précipitation . . . 15
IV.3 Extraction liquide/liquide . . . 15
**V Amphiphilie et émulsion** . . . 16
V.1 Hydrophobie et hydrophilie . . . 16
V.2 Entités amphiphiles . . . 17
V.3 Utilisations des espèces amphiphiles . . . 18
a) Les émulsions et les micelles . . . 18
b) Le savon . . . 18
c) La membrane cellulaire . . . 19

# Introduction

Pourquoi certains solides se dissolvent bien dans un solvant ? Pourquoi deux liquides sont miscibles ? Pourquoi certains dihalogènes sont gazeux, liquides ou encore solides à température ambiante ? Pourquoi le Titanic a coulé ? Toutes ces questions ont un point commun : l'existence d'interactions intermoléculaires. En effet, on a vu qu'il existait des liaisons entre les atomes pour créer les molécules. Ce sont des liaisons intramoléculaires. De même, il existe des interactions entres les molécules. Ce sont les interactions intermoléculaires.

**Savoirs-faire**

- Déterminer les interactions intermoléculaires entre deux entités chimiques.
- Comparer les propriétés physiques de deux espèces à partir de leur structure et de leur organisation.
- Déterminer les caractéristiques d'un solvant à partir de sa structure.

# I Les interactions intermoléculaires

## I.1 Interactions avec un ion

### a) Interaction Ion/Ion

**Définition: Interaction Ion/Ion**

**Entre :** Deux ions de charges $z_1 e$ et $z_2 e$

**Effets :** Attraction ou répulsion selon les signes des charges

**Evolution :** L'attraction ou la répulsion augmente avec la charge des ions et diminue avec la distance entre les ions.

**Ordre de grandeur :** 5 à 500 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

**Remarque**

La formule associée sera à connaitre pour le cours de physique :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r r}$$

$\epsilon_o = 8,85418782 \times 10^{-12}$ $\text{s}^4 \cdot \text{A}^2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{kg}^{-1}$ est la permittivité diélectrique du vide. C'est une constante de la physique. $\epsilon_r$ est la permittivité relative du milieu (le solvant). Elle change donc en fonction des solvants.

### b) Interaction Ion/Dipôle

**Définition: Interaction Ion/Dipôle**

**Entre :** Un ion de charge ze et une molécule de moment dipolaire $\overrightarrow{\mu}$

**Effets :** Attraction

**Evolution :** Cette interaction décroît avec la distance et augmente avec la charge de l'ion et la norme du moment dipolaire de la molécule.

**Ordre de grandeur :** 100-200 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

**Remarque**

L'ion exerce une interaction attractive par rapport au barycentre des charges opposées de la molécule polaire. Or la molécule tourne sur elle-même. Donc l'ion n'est pas toujours bien aligné avec le barycentre des charges opposées. Ce modèle prend en compte la rotation thermique de la molécule polaire et c'est pourquoi il y a apparition de la température comme paramètre. L'énergie associée à cette interaction suit alors le modèle :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2 \times \mu^2}{6(\pi\epsilon_o\epsilon_r)^2 k_B T r^4}$$

On voit à nouveau que $\epsilon_r$ est au dénominateur. $k_B$ est la constante de Boltzman, $k_B = 1,38 \times 10^{-23}$ J $\cdot$ K$^{-1}$.

## I.2 Les interactions de Van der Waals

**Propriété**

Les interactions de Van der Waals sont toutes des interactions attractives dont la forme mathématique est proportionelle à $\frac{1}{r^6}$.

### a) Polarisabilité des entités

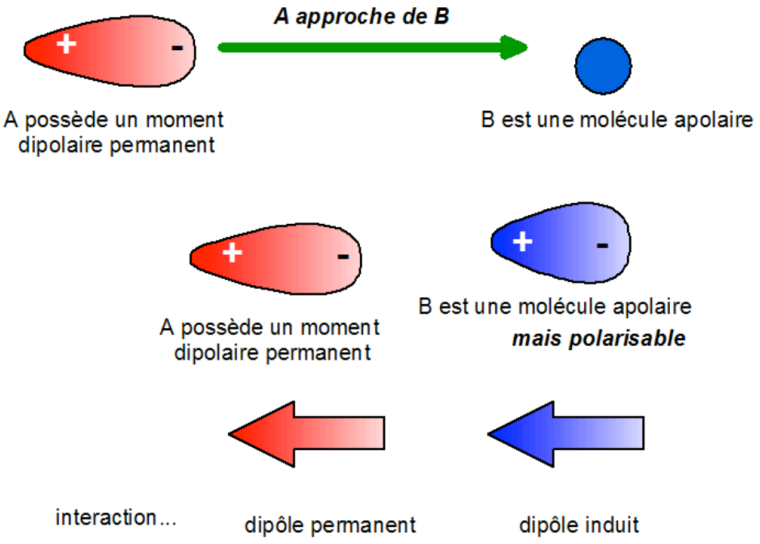
**Définition: Polarisabilité**

Lorsqu'une entité est mise en présence d'un champ électrique ses électrons ne sont plus à leur état d'équilibre. Elle s'est polarisée. Ainsi, elle présente un moment dipolaire induit :

$$\overrightarrow{\mu_{induit}} = \alpha \times \overrightarrow{E_{ext}}$$

$\alpha$ est la polarisabilité.

Ainsi, la présence d'une molécule modifie le comportement des molécules adjacentes.




**Propriété: Evolution de la polarisabilité**

De manière générale, moins les électrons sont liés au noyau, plus la polarisabilité est grande. On a donc l'évolution suivante :

— Plus l'entité est grosse, plus les électrons sont loin du noyau donc plus elle est polarisable. Par conséquent, la polarisabilité suit l'évolution du rayon atomique dans la CP. Elle augmente en descendant dans une colonne et elle diminue vers la droite dans une période.

— En ce qui concerne les ions, plus l'ion est chargé positivement, moins il est polarisable. Plus l'ion est chargé négativement, plus il est polarisable.

— En ce qui concerne les molécules, plus la molécule est grosse, plus elle est polarisable.

Remarque

Tout entité est plus ou moins polarisable.

### b) Interaction de Keesom

Définition: Interaction de Keesom

**Entre :** Deux entité polaires

**Effet :** Attraction

**Evolution :** Diminue avec la distance et augmente la norme des moments dipolaires.

**Ordre de grandeur :** 1-2 kJ $\cdot$ mol$^{-1}$.

Le phénomène suit le même principe que pour l'interaction ion dipôle. Cette fois-ci, les deux entités tournent et donc il est plus difficile de les aligner correctement.

Remarque

L'énergie associée à cette interaction suit le modèle :

$$U(r) = -\frac{\mu_1^2 \times \mu_2^2}{6(4\pi\epsilon_o\epsilon_r)^2 kTr^6}$$

On voit à nouveau que $\epsilon_r$ est au dénominateur.

### c) Interaction de Debye

Définition: Interaction de Debye

**Entre :** Une entité polaire et une entité polarisable.

**Effets :** Attraction

**Evolution :** Diminue avec la distance et augmente avec la norme du moment dipolaire de la molécule polaire et avec la polarisabilité de l'autre molécule.

**Ordre de grandeur :** 1-2 kJ $\cdot$ mol$^{-1}$.

La molécule polaire polarise la deuxième molécule. C'est-à-dire que par sa présence, les électrons de la deuxième molécule seront perturbés. Ainsi, même dans le cas d'une molécule apolaire, il y aura apparition d'un moment dipolaire induit. On dit que la molécule a été polarisée.

Remarque

L'énergie associée à cette interaction suit le modèle :

$$U(r) = -\frac{\alpha \times \mu^2}{(4\pi\epsilon_o\epsilon_r)^2 r^6}$$

On voit à nouveau que $\epsilon_r$ est au dénominateur.

### d) Interaction de London

**Définition: Interaction de London**

**Entre :** Deux entités polarisables

**Effets :** Attraction

**Evolution :** Diminue avec la distance et augmente avec la polarisabilité des molécules.

**Ordre de grandeur :** 1-10 kJ · mol$^{-1}$.

Les électrons sont en mouvement permanent donc une molécule n'est jamais parfaitement apolaire. Cela permet la création de moments dipolaires instantanés. Ce moment dipôle instantané est suffisant pour polariser une molécule proche et ainsi créer une interaction moment dipolaire instantané/moment dipolaire induit.

**Remarques**

— L'énergie associée à cette interaction suit le modèle :

$$U(r) = -\frac{2}{3}\frac{\alpha_1 \times \alpha_2}{(4\pi\epsilon_o\epsilon_r)^2}\frac{I_1 \times I_2}{I_1 + I_2}\frac{1}{r^6}$$

$I_i$ est l'énergie d'ionisation de la molécule i. On voit à nouveau que $\epsilon_r$ est au dénominateur.

— Comme toute entité est polarisable, l'interaction de London est toujours présente entre deux entités.

### e) Illustration

| | Espèce | μ (D) | Contributions relatives à $E_{att}$ | | | Total (kJ/mol) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | % Keesom | % Debye | % London | |
| Apolaire | He | 0 | 0 | 0 | 100 | |
| | Ar | 0 | 0 | 0 | 100 | 8,5 |
| | $H_2$ | 0 | 0 | 0 | 100 | |
| | $O_2$ | 0 | 0 | 0 | 100 | |
| Polaire | $H_2O$ | 1,85 | 69 | 7 | 24 | 47 |
| | $NH_3$ | 1,47 | 34 | 9 | 57 | 30 |
| | $HC\ell$ | 1,08 | 9 | 5 | 86 | 21 |
| | HBr | 0,78 | 2 | 2 | 96 | 23 |
| | HI | 0,38 | 0,1 | 0,5 | 99,4 | 26 |

Contributions relatives calculées pour une mole de paire de molécule à 298 K.

**Remarques**

— L'interaction de London est toujours un peu contributive. Elle est souvent majoritaire.

— Plus la molécule est polarisable, plus la contribution de London est grande (ex HCl et HI).

— La contribution de Debye reste faible.

✍ *Pour s'entrainer: Exercices 1,2*

## I.3 L'interaction hydrogène

**Définition: Interaction Hydrogène**

L'hydrogène, du fait de sa liaison avec un atome très électronégatif, est chargé partiellement $\delta+$. Ainsi la proximité d'un atome $\delta-$ entraîne une attraction caractérisée par le nom d'interaction hydrogène.

**Entre :** Une molécule avec un H lié à F, N ou O et une molécule avec un F, N ou O.

**Effets :** Attraction linéaire : les trois atomes sont alignés.

**Evolution :** Plus l'hydrogène est polarisé $\delta+$ et plus l'atome lié est polarisé $\delta-$ plus cette interaction est forte.

**Ordre de grandeur :** 10-40 kJ $\cdot$ mol$^{-1}$

**Exemple**

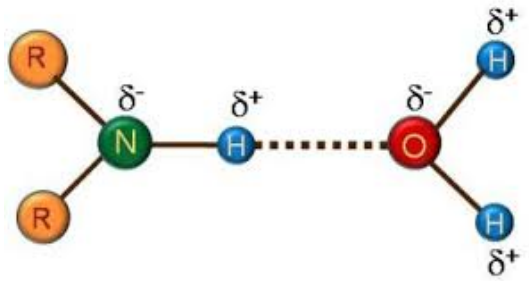



Schéma de l'interaction hydrogène entre une molécule d'eau et une molécule d'ammoniac.

**Remarque**

Cette interaction nécessite d'avoir un hydrogène fortement polarisé $\delta+$. La meilleure interaction hydrogène possible provient donc de HF.

✍ *Pour s'entrainer: Exercices 1,2*

## I.4 Répulsion

**Définition: Répulsion**

En dessous d'une certaine distance, les molécules tellement proches qu'on ne peut plus négliger la répulsion des noyaux et des électrons entre eux. Il naît alors une répulsion de très courte portée.

**Remarque**

L'énergie associée à cette interaction suit le modèle de Lennard-Jones :

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}}$$

A est un paramètre dont on a rien à faire.

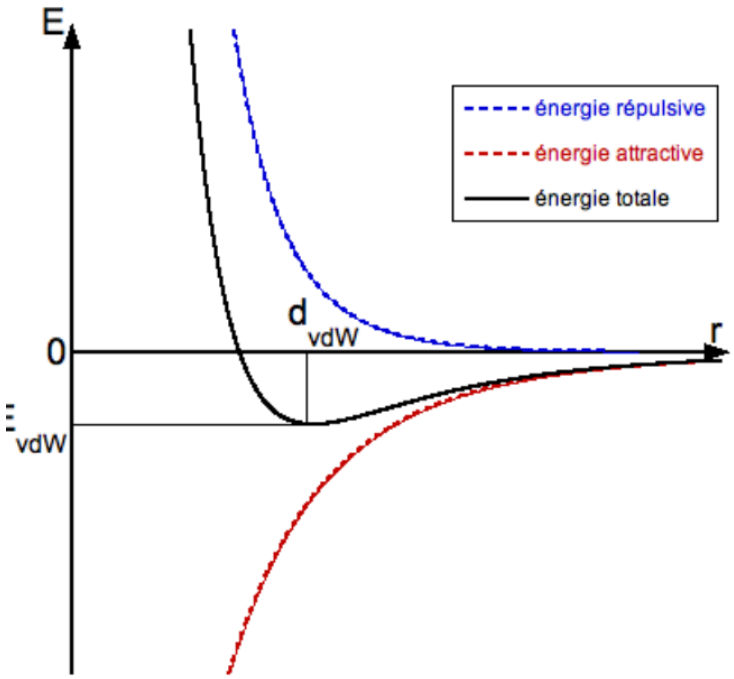
## I.5 Résumé

On rappelle l'ordre de grandeur de l'énergie dans une liaison covalente : 100 à 500 kJ $\cdot$ mol$^{-1}$. Les interactions décrites précédemment sont donc bien plus faibles.

**Propriété: Interaction entre deux molécules**

On peut résumer les interactions entre deux molécules :

$$U(r) = U_{Attraction} + U_{Repulsion} = -\frac{C}{r^6} + \frac{A}{r^{12}}$$




Evolution du potentiel d'interaction (Attraction+Répulsion) en fonction de la distance.

L'étude mathématique de cette fonction de r présente un minimum. C'est ce minimum qui est la distance d'équilibre entre les molécules. On appelle cette distance rayon de Van der Waals et il caractérise l'encombrement stérique de l'entité, c'est-à-dire le volume dans lequel ne peut pénétrer aucune autre entité sans se faire repousser.

# II Application aux propriétés physiques

## II.1 Raisonnement

Ce sont les liens entre les molécules qui stabilisent le système. Ainsi, plus il y a de lien, plus le système est stabilisé donc moins le système est susceptible de subir de transformation (changement d'état, changement de phase etc... ). Et d'après les interactions précédentes, plus les molécules possèdent des propriétés semblables, plus elles auront d'interaction.

## II.2 Températures de changement d'état

Changer d'état, c'est modifier microscopiquement les interactions intermoléculaires. Le passage d'un état plus ordonné vers un état plus désordonné (par exemple solide vers liquide) est associé à la destruction d'interactions intermoléculaires. Ainsi, plus il y a d'interactions intermoléculaires, plus cela est difficile. Le lien entre changement d'état et interactions intermoléculaires est illustré sur la vidéo suivante : `https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=zRUFzJrDtq0`.

**Propriété: Interaction et changement d'état**

Plus il y a d'interactions entre les molécules, plus les températures de changement d'état augmentent.

**Méthode: Comparer des températures de changement d'état**

Pour comparer les températures de changement d'état entre $A_1$ et $A_2$, on procède comme suit :

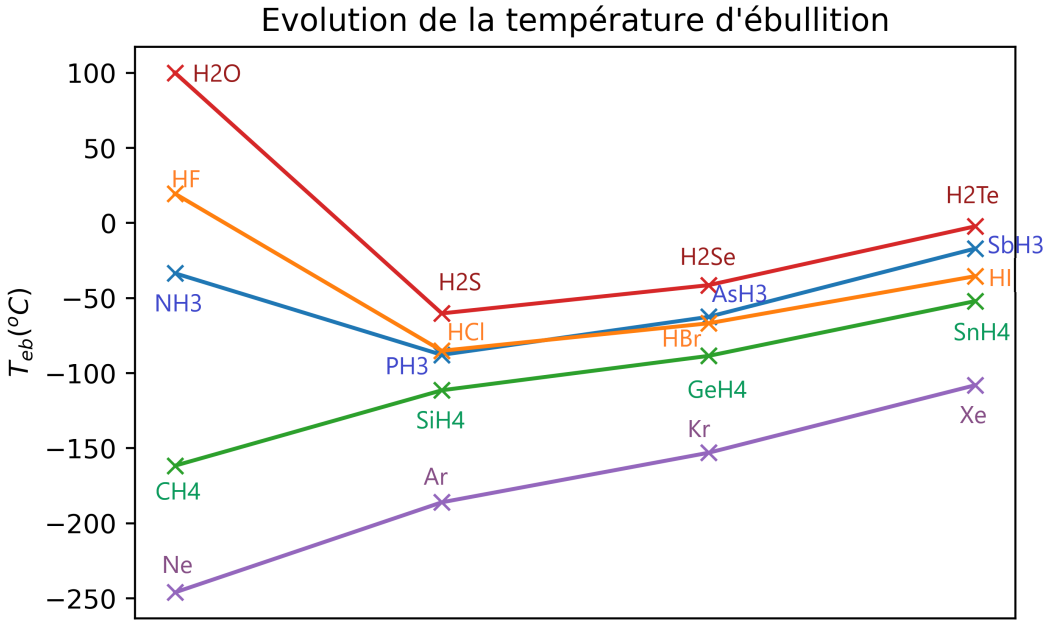
1) On détermine les interactions intermoléculaires entre deux entités de $A_1$.
2) On détermine les interactions intermoléculaires entre deux entités de $A_2$.
3) L'entité qui possède les interactions intermoléculaires les plus importantes possède la température de changement d'état la plus élevée.

Ainsi :

— Plus une molécule est grosse, plus ses températures de changement d'état augmentent (Interaction de London).

— Plus une molécule est polaire plus ses températures de changement d'état augmentent (Interactions de Keesom et Debye)

— En cas d'interaction H, les températures de changement d'état augmentent fortement.



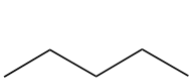

**Remarque**

On remarquera tout particulièrement les trois exceptions HF, $H_2O$ et $NH_3$ qui mettent en jeu des interactions hydrogène ce qui modifie grandement les températures d'ébullition.

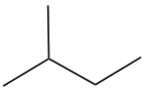
**Exemple**

**Les dihalogènes :** A température et pression ambiantes, le difluor et le dichlore sont gazeux, le dibrome est liquide et le diode est solide. Cela est dû à la force de London de plus en plus grande au fur et à mesure que le dihalogène est de plus en plus polarisable.

**Alcanes à 5 carbones :** Les températures d'ébullition respectives du pentane, du 2-methylbutane et du 2,2, diméthylepropane sont de 36, 30 et 9 °C. Cela s'explique par le fait que les ramifications diminuent la polarisabiliité et donc diminue les interactions de London.



(a) Le pentane



(b) Le 2-methylbutane

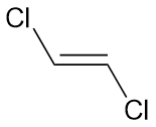


(c) Le 2,2, diméthyle-propane

**Configuration Z/E :** Les températures d'ébulition respectives des (E)-1,2-dichloroéthène et (Z)-1,2-dichloroéthène sont 40 et 60 °C. L'isomérie Z ou E change drastiquement le moment dipolaire et donc l'interaction de Debye et de Keesom. Ainsi, la température de changement d'état s'en trouve affectée.



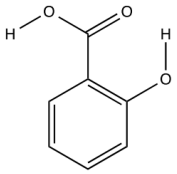

(d) Le (Z)-dichloroéthène



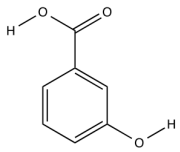

(e) Le (E)-dichloroéthène

Remarque

Dans certains cas, les interactions H qui s'établissent sont **intramoléculaires**, c'est à dire au sein de la même molécule. Elles ne participent donc pas à la cohésion des molécules les unes avec les autres. Il en résulte des changement surprenants :




(f) $T_{eb} = 159°C$




(g) $T_{eb} = 203°C$

✍ *Pour s'entrainer: Exercices 3 et 4*

## II.3 Miscibilité

Définition: Miscibilité

Deux liquides sont miscibles s'ils se mélangent en une phase homogène.

Propriété

Il y a miscibilité si les deux liquides ont de fortes interactions similaires.

Illustrons avec un exemple. Considérons deux entités A et B. Il y a alors à considérer :

— Les interactions A/A
— Les interactions B/B
— Les interactions A/B

C'est la contribution de l'apport énergétique de ces interactions qui permet de conclure sur ce qui va se passer (mélange ou non). Si les interactions les plus favorables sont les interactions A-A (ou B-B), alors il n'y a pas de mélange. On peut faire la somme de l'énergie stabilisée grâce aux interactions et il faut alors la minimisée :

$$E_{systeme} = n_{A/A} \times E_{A/A} + n_{B/B} \times E_{B/B} + n_{A/B} \times E_{A/B}$$

Attention à ne pas faire d'erreur de raisonnement : c'est bien la stabilisation du système dans sa totalité qu'il faut considérer. En effet, si A est polaire et B non, alors il y a de fortes interactions A/A, quelques interactions A/B et peu d'interaction B/B. Il serait plus stabilisant *pour B* de faire des interactions A/B mais cela se fait au prix d'interactions A/A. Du point de vue du système en entier, c'est déstabilisant. Finalement, ce qui fait que les composés non polaires restent entre eux, ce n'est pas qu'il y a des interactions entre eux (très peu) mais c'est surtout dû au fait que les composés polaires restent entre eux (car eux ont des interactions).

**Méthode: Déterminer de la miscibilité de deux liquides**

Pour savoir si deux liquides $A_1$ et $A_2$ sont miscibles, on procède comme suit :

1) On détermine les interactions intermoléculaires entre deux entités de $A_1$.
2) On détermine les interactions intermoléculaires entre deux entités de $A_2$.
3) On détermine les interactions intermoléculaires entre deux entités $A_1$ et $A_2$.
4) Si les interactions intermoléculaires $A_1/A_2$ sont semblables à $A_1/A_1$ et $A_2/A_2$ alors les liquides sont miscibles. Sinon les liquides sont peu ou pas miscibles.

**Exemple**

On considère la miscibilité dans l'eau de quelques alcools :

| Alcool | Méthanol | Ethanol | Propanol | Butanol | Pentanol | Hexanol |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Miscibilté | Forte | Forte | Moyenne | Faible | Faible | Nulle |

On peut comprendre l'évolution de la miscibilité des alcools cités comme suit :

— Tous les alcools possèdent un groupement OH qui peut établir des interactions H avec l'eau. Cela favorise la miscibilité.

— La partie carbonée en revanche n'établit que peu d'interactions avec l'eau. Ainsi, plus elle est grande, plus c'est difficile de mélanger l'alcool dans l'eau.

Il y a donc deux effets contradictoires. Au bout d'une certaine longueur, la partie carbonée est trop grande pour permettre la miscibilité de l'alcool.

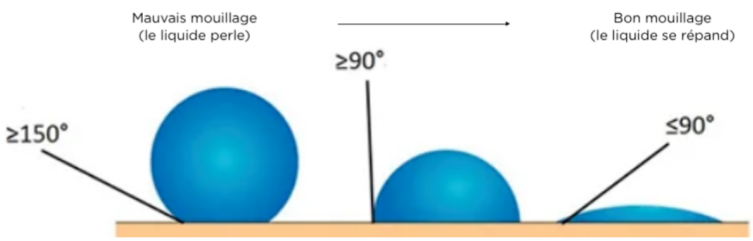
✍ *Pour s'entrainer: Exercice 7*

## II.4 Traitement de surface et mouillabilité

On observe également la présence d'interactions intermoléculaires lorsque l'on observe une goutte de liquide sur un solide. Le solide peut soit faire des interactions avec les molécules de gaz (air) soit les faire avec les molécules de liquide. De même, les molécules du liquide peuvent faire des interactions avec les autres molécules du liquide ou bien avec les molécules à la surface du solide.

— Si les interactions L/L sont les plus fortes, toute surface de contact avec le solide est un coût énergétique. Ainsi le liquide minimise la surface de contact avec le solide. On observe des gouttes avec des angles aigus.

— Si les interactions S/L sont les plus fortes, alors le liquide maximise la surface de contact avec le solide (en théorie il ne devrait faire qu'une seule couche monomoléculaire). Ce n'est jamais vraiment le cas. En cas de fortes interactions avec le solide, on observe des gouttes avec un angle obtu.



**Exemples**

— Le teflon : c'est un perfluoré qui possède la particularité d'établir très peu d'interactions avec l'eau ou la graisse. Ainsi, les poêles en teflon sont non adhésives.

— Le ménisque en TP. Le verre est formé de silice $SiO_2$ avec des groupes SiOH à la surface. Ce sont donc des molécules polaires avec des interactions H. Ainsi il y a beaucoup d'interaction avec l'eau donc il y a un grand ménisque. En revanche, avec des solvants organiques peu polaires, il y a peu ou pas de ménisque.

## II.5 Viscosité

**Propriété: Viscosité et interactions intermoléculaires**

Plus il y a d'interactions intermoléculaires dans un liquide, plus il est visqueux.

**Exemple**

Le glycérol (1,2,3-propan-triol) possède une viscosité de 1,49 $Pa \cdot s^{-1}$. Pour référence, pour l'eau on a $1,7 \times 10^{-3}$ $Pa \cdot s^{-1}$.

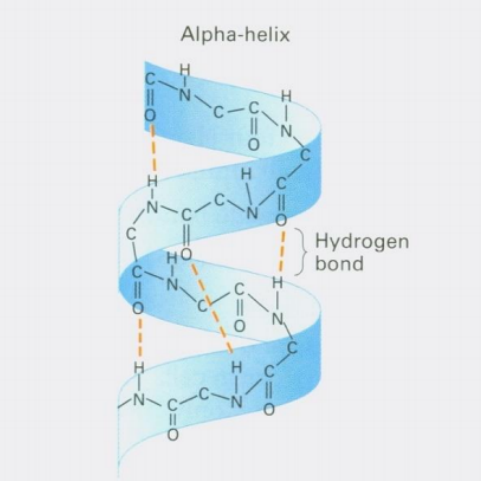
✍ *Pour s'entrainer: Exercice 6*

## II.6 Cas de l'eau

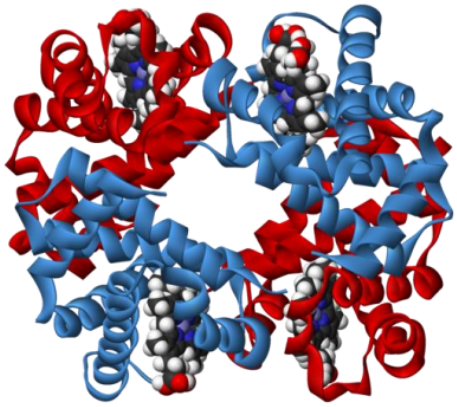
L'eau est un cas particulier du fait de la possibilité d'établir deux interactions H assez fortes par molécule. Cela lui donne la possibilité de former une structure bien organisée à l'état solide (glace) ou liquide à basse température (<8°C). Cette organisation a pour conséquence de laisser des trous entre les molécules d'eau. Ainsi, l'eau, une fois organisée, a une masse volumique plus faible que l'eau désorganisée. Par conséquent la glace flotte (pauvre Titanic) et l'eau au fond des océans est à 4°C (maximum de densité).

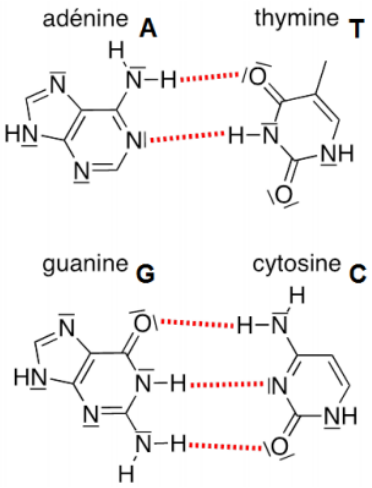
## II.7 Géométrie du vivant

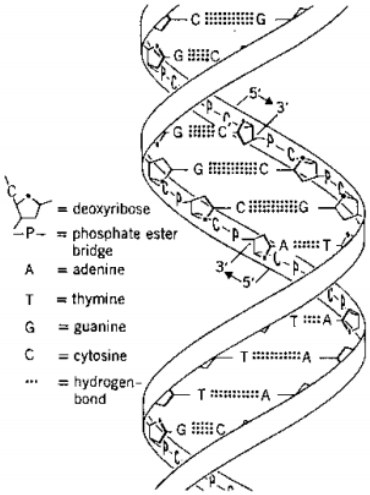
Géométrie en hélice α d'une chaine d'acides aminés déterminée par les liaisons hydrogènes formées.




Structure de l'hémoglobine (métalloprotéine)






# III Dissolution d'un solide

Un solide pourra se dissoudre dans certains solvants et pas dans d'autres selon les caractéristiques de ceux-ci. La quantité de solide dissout varie alors selon les solvants.

## III.1 Caractéristiques d'un solvant

### a) Polarité

**Définition: Polaire**

Un solvant est dit polaire si les molécules qui le composent le sont.

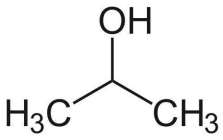
**Propriété**

Les solvants polaires dissolvent donc bien les composés polaires alors que les solvants apolaires dissolvent bien les composés apolaires.

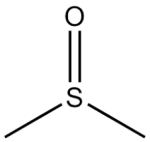
En particulier, un solvant polaire est ionisant : lorsque dans une molécule la liaison est fortement polarisée au préalable (grande différence d'électronégativité), alors elle peut se rompre de manière hétérolytique pour former deux ions.

**Exemple**

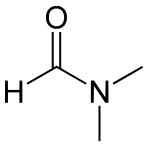
On donne l'exemple de solvants polaires : eau ; alcools : méthanol, éthanol, isopropanol ; diméthylsulfoxide (DMSO) ou encore dimethylformamide (DMF).




(h) L'isopropanol




(i) Le DMSO




(j) Le DMF

### b) Dispersion

**Définition: Dispersif**

Un solvant est dispersif s'il possède une forte constante diélectrique $\epsilon_r$ (aussi appelé permittivité diélectrique). Il a la capacité de séparer les paires d'ion. On parle également de solvant dissociant.

En effet, on a vu dans les formules précédentes que toutes les interactions avaient un potentiel inversement proportionnel à cette constante diélectrique. Ainsi, plus le solvant est dispersif, plus les interactions intermoléculaires sont faibles. Les paires d'ions se séparent donc. Par exemple, si on considère le chlorure de potassium KCl, dans les solvants respectifs acide acétique, méthanol et eau, il y a respectivement 99,9%, 44% et 0% de paire d'ion. Cela illustre donc bien que l'eau est un solvant très dispersif.

### c) Proticité

**Définition: Protique**

Un solvant présentant un H acide, c'est à dire fortement polarisé $\delta+$, est protique. Il est capable de créer des interactions hydrogènes.

**Exemple**

L'eau, l'acide acétique, l'ammoniac, l'éthanol, le méthanol sont protiques. Attention, on ne juge pas de la capacité à accepter une interaction hydrogène mais seulement à la proposer (donneur vs accepteur).

### d) Illustration

| Solvant | $\mu$ (D) | $\epsilon_r$ | | Caractéristiques | |
|---|---|---|---|---|---|
| Cyclohexane | 0 | 2.0 | Peu polaire | Non dispersif | Aprotique |
| Ether diéthylique | 1.15 | 4.2 | Moyennement polaire | Non dispersif | Aprotique |
| Acétate d'éthyle | 1.78 | 6.0 | Polaire | Peu dispersif | Aprotique |
| Acide acétique | 1.70 | 6.2 | Polaire | Peu dispersif | Protique |
| Cyclohexanone | 2.90 | 18.3 | Polaire | Moyennement dispersif | Aprotique |
| Acétone | 2.88 | 20.7 | Polaire | Moyennement dispersif | Aprotique |
| Ethanol | 1.69 | 24.8 | Polaire | Moyennement dispersif | Protique |
| Méthanol | 1.70 | 32.7 | Polaire | Moyennement dispersif | Protique |
| Eau | 1.85 | 78.5 | Polaire | Très dispersif | Protique |

## III.2 Étapes de la dissolution

**Propriété: Dissolution**

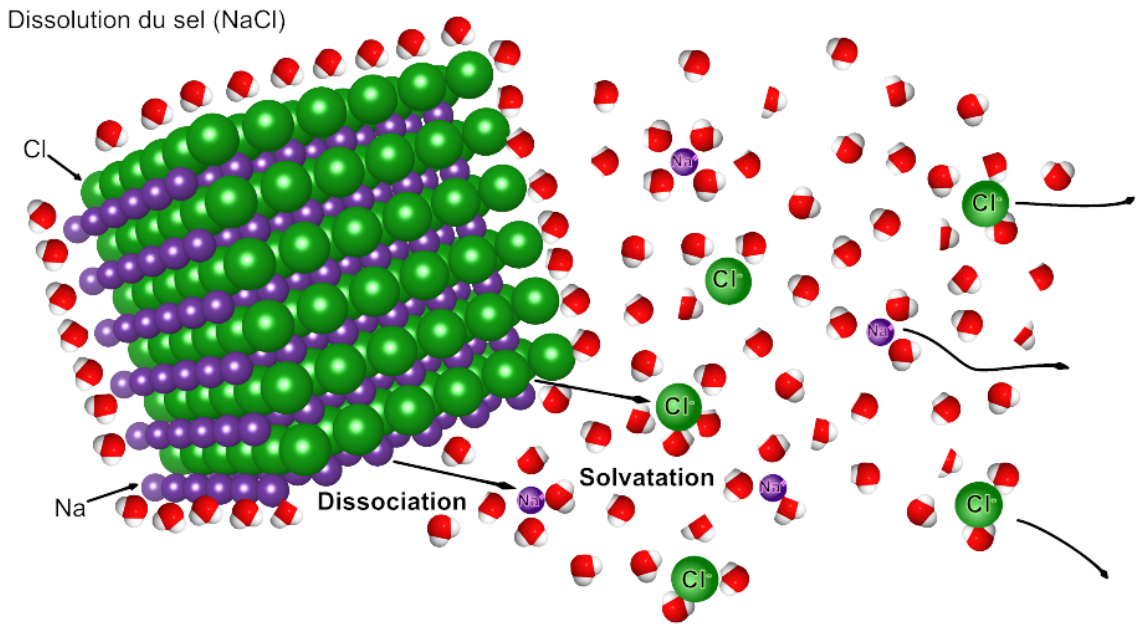
La dissolution d'un solide ionique se fait en suivant les étapes suivantes :

$$NaCl_{(s)} \xrightarrow[Ionisation]{} Na^+ \ Cl^- \xrightarrow[Dissociation]{} Na^+ + Cl^- \xrightarrow[Solvatation]{} Na^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$$

**Ionisation :** Il y a rupture hétérolytique de la liaison covalente. On forme deux ions non séparés. Il faut que la liaison covalente soit déjà polarisée. Il faut que le solvant soit polaire.

**Dissociation :** Il y a rupture des interactions entre les deux ions qui se dissocient alors. Cela nécessite un solvant dispersif.

**Solvatation :** Il y a création des interactions avec le solvants : ioniques, VdW ou interaction H selon les propriétés du solvant. Il y a alors plusieurs molécules de solvant qui entourent les molécules du soluté. On parle de sphère de solvatation. Dans le cas de l'eau, on peut parler de l'hydratation.




Par conséquent, on envisagera toujours de dissoudre les composés ioniques proposés : NaOH, HCl... Attention ce n'est pas systématique (AgCl).

**Remarque**

Dans le cas d'un solide non ionique, l'étape d'ionisation n'est pas présente mais il y a toujours l'étape de dissociation (rupture des interactions intermoléculaires dans le solide) et solvatation (création des interactions intermoléculaires avec le solvant). L'équation chimique de la dissolution s'écrit alors :

$$\mathrm{A\,(s)} = \mathrm{A(solv)}$$

✍ *Pour s'entrainer: Exercices 5 et 7*

# IV Applications en TP

## IV.1 Principe de la CCM

La Chromatographie sur Couche Mince (CCM) repose sur les différences d'interactions entre les composés analysé et d'une part la couche de silice et d'autre part l'éluant. Considérons le dépôt d'une espèce A. Cette espèce va alors interagir avec la silice déposé sur la plaque d'aluminium et l'éluant.

**Interaction avec la silice :** La silice est composé d'entité $SiO_2$ avec une surface de SiOH. Ce sont donc des entités polaires qui peuvent établir des interactions hydrogène comme accepteur ou donneur. Il y a de plus bien évidemment des interactions de London, de Debye et si l'espèce A est polaire, de Keesom. Ainsi, plus A est polaire, plus elle interagit avec la silice.

**Interaction avec l'éluant :** l'éluant est un solvant organique, souvent apolaire ou peu polaire. Parfois, c'est un mélange majoritairement composé d'un solvant apolaire avec un peu d'une espèce polaire (ex : Cyclohexane : Methanol 99 :1). Ainsi, l'éluant établit peu d'interaction avec l'espèce A.

En conséquence, c'est avant tout les interactions avec la silice qui sont importantes : plus l'espèce A interagit avec la silice, moins elle élue. Son rapport frontal est donc plus faible. On peut donc distinguer les espèces qui interagissent différemment avec la silice et l'éluant, ce qui est toujours le cas.

**Remarques**

— Il est nécessaire de choisir un éluant apolaire ou peu polaire. Dans le cas contraire, toutes les espèces auraient tendance à éluer beaucoup et elles ne seraient que peu discernables.

— Evidemment, attention aux interactions hydrogène avec la silice qui influent beaucoup sur l'élution.

✍ *Pour s'entrainer: Exercice 8*

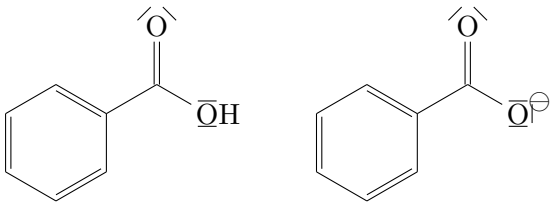
## IV.2 Extraction par précipitation

**Définition: Précipitation**

Un solide précipite lorsque le changement d'un paramètre (température, pH...) diminue drastiquement sa solubilité. Le précipité obtenu est alors un solide amorphe.

**Exemple**

On étudie l'extraction de l'acide benzoïque. Il possède des propriétés acido-basiques. C'est-à-dire qu'il peut facilement se transformer en sa base conjuguée l'ion benzoate. Les deux structures sont sont :



L'acide benzoïque est noté AH, l'ion benzoate $A^-$. Selon le pH, une forme est présente et l'autre non. Cela est représenté sur ce diagramme de prédominance en fonction du pH :




Ainsi pH < pKa, en solution on retrouve la forme acide AH et pour pH> pKa on retrouve la forme basique $A^-$. Étudions la solubilité de ces deux formes dans l'eau. Pour cela, on recense les interactions avec l'eau :

| Forme | Acide benzoïque | Ion benzoate |
|---|---|---|
| Interaction Ion/Ion | ✗ | ✗ |
| Interaction ion/Dipôle | ✗ | ✓ |
| Interaction de Keesom | ✓ | ✓ |
| Interacton de Debye | ✓ | ✓ |
| Interaction de London | ✓ | ✓ |
| Interaction hydrogène | ✓ | ✓ |

On voit alors que l'ion benzoate peut établir une interaction ion/dipôle avec l'eau, ce que ne peut pas l'acide benzoïque. Donc l'ion benzoate est beaucoup plus soluble que l'acide benzoïque. Expérimentalement, on peut dissoudre 2.9 g dans 1L d'eau pure à 20°C d'acide benzoïque contre 630g de benzoate de sodium. Donc passer en milieu acide va entrainer la précipitation de l'acide benzoïque en excès par rapport à la solubilité maximale.

## IV.3 Extraction liquide/liquide

L'extraction liquide liquide est utilisée pour extraire un composé d'intérêt solubilisé dans un solvant. On utilise alors un deuxième solvant, dit solvant d'extraction, et non miscible avec le premier solvant. On choisit le solvant d'extraction de telle sorte à ce que le composé d'intérêt soit plus soluble dans le solvant d'extraction que

dans le solvant initial. On met le le composé solubilisé en présence du solvant d'extraction et on agite. Après un certain temps d'agitation, le système atteint un équilibre et les deux solvants forment deux phases distinctes. On peut donc les séparer par décantation. Le composé d'intérêt est passé majoritairement dans le solvant dans lequel il est le plus soluble. Attention, les volumes des solvants sont importants à prendre en compte.

**Définition: Constante de partage**

On appelle partage d'un soluté A entre deux solvants $S_1$ et $S_2$ non miscibles la réaction :

$$\mathrm{A(S_1) = A(S_2)}$$

La constante thermodynamique de la réaction de partage est nommée constante de partage et on a à l'équilibre :

$$K_p^o = \frac{[A]_{S_2}}{[A]_{S1}}$$

**Propriété**

- Une extraction liquide liquide est plus efficace avec un grand volume de solvant d'extraction.
- A volume de solvant d'extraction fixé, une extraction liquide liquide est plus efficace quand elle est fractionnée.

# V Amphiphilie et émulsion

## V.1 Hydrophobie et hydrophilie

Les différentes interactions précédentes permettent de classer les molécules en deux : les molécules hydrophiles et les molécules hydrophobes.

**Définitions: Hydrophobie & Hydrophilie**

- Une molécule hydrophile est une molécule qui interagit bien avec les solvants polaires tels que l'eau. Elle s'y dissout ou s'y mélange donc.
- Une molécule hydrophobe est une molécule qui interagit peu ou pas avec les solvants polaires tels que l'eau. Elle ne s'y dissout pas ou ne s'y mélange pas donc.

**Remarque**

Attention à bien comprendre que l'hydrophobie est une absence d'interaction. Ainsi, si les molécules hydrophobes restent entre elles, ce n'est pas parce qu'il existe une interaction hydrophobe mais bien parce que les molécules hydrophiles auraient trop à perdre en terme énergétique d'accepter des molécules hydrophobes à leur voisinage. On peut comparer cela à de la xénophobie des molécules.

**Exemple**

Les espèces chargées sont généralement hydrophiles. Les hydrocarbures sont hydrophobes. L'éthanol est hydrophile.

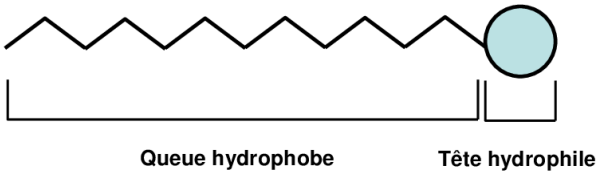
**Définition: Tension superficielle**

La tension superficielle est une énergie surfacique. Il s'agit du cout énergétique que deux phases non miscibles ont à se mettre en contact. C'est la vision macroscopique du manque d'interactions microscopiques.

## V.2 Entités amphiphiles

**Définition: Entité amphiphile**

Une entité amphiphile est une molécule qui possède une partie hydrophobe et une partie hydrophile. On parle également de tensioactif ou de surfactant.

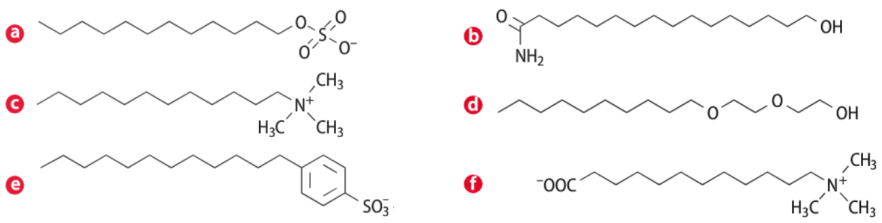



**Propriété**

Il existe quatre classes de tensioactifs :

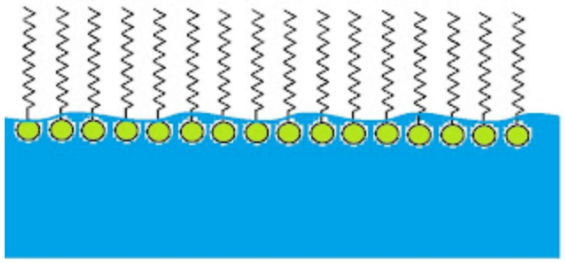
- Les tensioactifs cationiques
- Les tensioactifs anioniques
- Les tensioactifs neutres
- Les tensioactifs zwitterioniques (chargés + et - à deux endroits différents)

**Exemple**




**Propriété**

L'utilisation des tensioactifs permet de diminuer la tension superficielle entre deux phases.



## V.3 Utilisations des espèces amphiphiles

### a) Les émulsions et les micelles

**Définition: Emulsion**

Une émulsion est un mélange hétérogène de deux espèces chimiques non miscibles, l'une étant dispersée sous forme de petites gouttelettes ou bulles dans l'autre.

**Exemple**

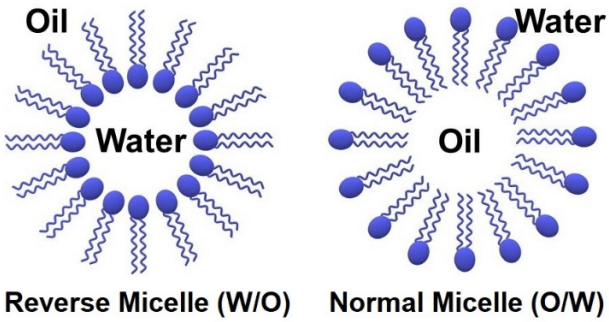
La mousse au chocolat, la mayonnaise, la vinaigrette sont des émulsion. Voir par exemple la vidéo : `https://www.youtube.com/watch?v=28mqVFq4sTY&ab_channel=TEDxTalks`.

**Remarque**

Même si la vision macroscopique d'une émulsion donne lieu à penser que celle-ci est un mélange homogène, ce n'est pas le cas au niveau microscopique.

**Définition: Micelle**

Une micelle est un ensemble de molécules amphiphiles orientées en fonction du solvant dans la même direction. La géométrie est généralement sphérique.




**Propriété**

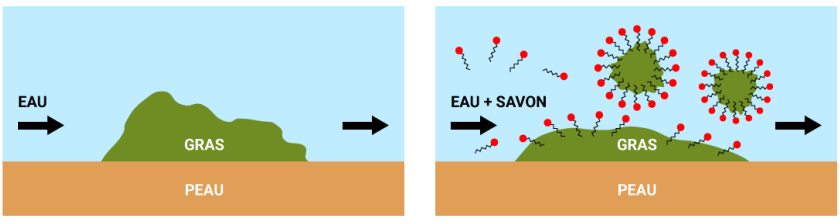
Une émulsion est constituée d'un ensemble de micelles dispersées dans le solvant.

**Remarque**

Les micelles n'apparaissent qu'à partir d'une certaine concentration nommée concentration micellaire critique (CMC).

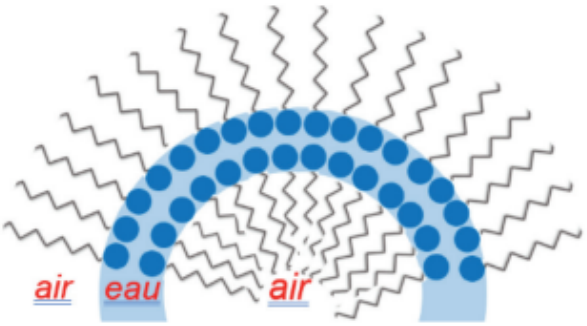
### b) Le savon

Pourquoi le savon lave-t-il ? Cela est dû au fait que les molécules amphiphiles en son sein permettent une meilleur solubilités des graisses dans l'eau.



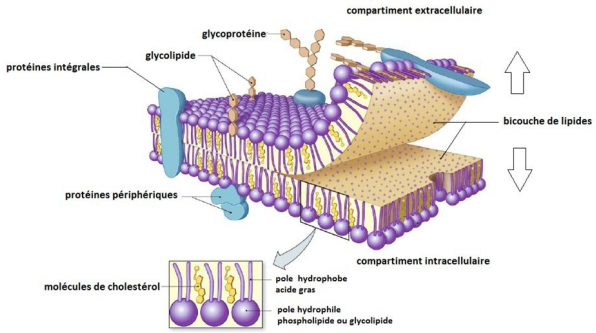

*Sans Savon* *Avec le Savon*

Pourquoi le savon mousse-t-il ? C'est parce que l'air se comporte comme une phase hydrophobe. Il s'agit donc de diminuer la tension de surface entre l'air et l'eau grâce aux tensioactifs.




### c) La membrane cellulaire

La membrane des cellules est constituée d'une bicouche lipidique, des entités amphiphiles. Cela permet d'avoir de part et d'autre de cette frontière des milieux hydrophiles.




**Remarque**

Si on utilise du gel hydroalcoolique contre les virus et bactérie, c'est parce qu'il détruit les membranes de leurs cellules et donc les détruits. D'où l'importance d'utiliser du savon dans le lavage des mains.

## Conclusion

Les interactions intermoléculaires sont essentielles à la compréhension de nombreux phénomènes macroscopiques dont les répercussions sont importantes dans la vie de tous les jours comme dans l'industrie. On retrouve ces interactions aussi bien dans les milieux du vivant que des milieux inertes. La maîtrise des entités amphiphiles a permis l'essor de nombreuses branches de la chimie comme la formulation des cosmétiques, les procédés d'extraction ou encore les traitements de surface.