

### Interactions de faible énergie

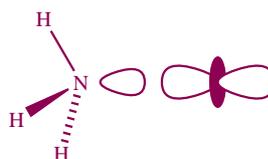
Ayant une structure électronique ne comportant que des couches pleines, les gaz inertes, tel l'hélium, sont des gaz monoatomiques à température ambiante : la formation d'une liaison covalente avec un autre atome est défavorable. À très basse température, cependant, on peut former de l'hélium liquide. Or, dans un liquide, les entités constitutives sont très proches les unes des autres. Il doit donc exister des interactions non covalentes, qui permettent d'expliquer la condensation de l'hélium sous forme liquide.

Ces interactions sont observées dans de très nombreux systèmes. Elles sont très diverses, mais ont pour caractéristique commune d'être nettement moins fortes que les interactions covalentes ou ioniques. On les nomme **interactions de faible énergie**.

BCPST1 Fénelon  
Nicolas Clatin 2007

Plan du chapitre.

1. Interactions de Van der Waals
  - 1.1 Polarité et polarisabilité
  - 1.2 Interactions de Van der Waals
  - 1.3 Potentiel de Lennard-Jones
2. La liaison hydrogène
  - 2.1 Description de la liaison hydrogène
  - 2.2 Énergie de la liaison hydrogène
  - 2.3 Directivité de la liaison hydrogène
3. Conséquences des interactions faibles
  - 3.1 Températures de changement d'état
  - 3.2 Solubilité et adsorption
  - 3.3 Propriétés des solvants
  - 3.4 Tensioactifs
  - 3.5 Stabilité des macromolécules biologiques



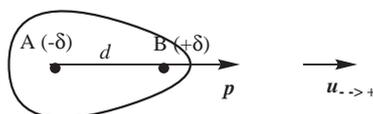
certain droits réservés  
ne peut pas être vendu

# 1 Interactions de Van der Waals.

## 1.1 Polarité et polarisabilité.

### 1.1.1 Polarité d'une liaison et d'une molécule.

Considérons une liaison covalente entre deux atomes A et B d'électronégativités très différentes :  $\chi_A \gg \chi_B$ . Les électrons de la liaison sont attirés par l'atome le plus électronégatif A. La répartition des électrons de la liaison est dissymétrique; le nuage électronique est déformé.



L'excès d'électrons sur l'atome A se traduit par l'existence d'une charge partielle négative  $-\delta e$ , où  $e$  est la charge élémentaire, et  $\delta$  est compris entre 0 et 1. L'atome B porte lui une charge partielle positive  $+\delta e$ . La liaison A-B constitue alors un dipôle électrique, caractérisé par un vecteur  $\vec{p}_{AB}$ , appelé **moment dipolaire permanent** :

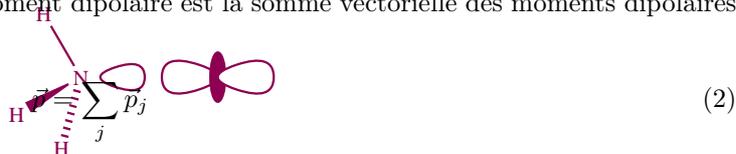
$$\vec{p}_{AB} = \delta e d_{AB} \vec{u}_{-.->+} \quad (1)$$

BCPST1 Fénelon

Nicolas Clatin 2007

où  $d_{AB}$  est la longueur de la liaison A-B, et  $\vec{u}_{-.->+}$  un vecteur unitaire dirigé du pôle négatif vers le pôle positif.

Si une molécule possède plusieurs liaisons polarisées, elle peut présenter une dissymétrie globale de charge. On dit alors que la molécule est polaire. Son moment dipolaire est la somme vectorielle des moments dipolaires de toutes liaisons :



Lorsqu'une molécule est apolaire, le barycentre des charges positives de la molécule est confondu avec le barycentre des charges négatives.

certains droits réservés

ne peut pas être vendu

### 1.1.2 Polarisabilité des atomes et des molécules.

Autour d'un atome, la répartition des électrons est isotrope en moyenne : les électrons circulent autour du noyau de façon que la charge négative qu'ils portent soit en moyenne identique en tout point de l'espace. En présence d'un champ électrique  $\vec{E}$ , les électrons interagissent avec le champ. Il y a alors déformation de la répartition électronique : le noyau, barycentre des charges positives n'est plus confondu avec le barycentre des charges négatives. On observe alors apparition d'un dipôle, caractérisé par un vecteur appelé **moment dipolaire induit**, proportionnel au champ électrique :

$$\vec{p}_{\text{induit}} = \alpha \vec{E} \quad (3)$$

La grandeur  $\alpha$  est la **polarisabilité** de l'atome (en  $C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^2$ ). On utilise plutôt la polarisabilité volumique (en  $m^3$ ) :  $\alpha/4\pi\epsilon_0$ , où  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide.

Un atome est d'autant plus polarisable que les électrons (surtout de valence) sont peu attirés par le noyau. On en déduit que les atomes les moins polarisables sont les plus électronégatifs.

Cette notion est généralisable aux liaisons ou aux molécules entières : soumise à un champ électrique, une liaison ou une molécule se polarise par déformation du nuage électronique. On observe alors un dipole induit :

$$\boxed{\vec{p}_{\text{induit}} = \alpha \vec{E}} \quad (4)$$

Le paramètre  $\alpha$  est alors la **polarisabilité de la liaison** ou **de la molécule**. D'une façon générale, elle est d'autant plus grande que les électrons de valence sont moins fermement liés aux noyaux des atomes.

La polarité est un phénomène statique, qui existe dès que la molécule existe. La polarisabilité est un phénomène dynamique, qui reflète la réponse de la molécule à une sollicitation extérieure.

Un atome peu polarisable est qualifié de *site dur*; un atome très polarisable est dit *mou*. La théorie de Pearson suggère que les sites durs réagissent entre eux et les sites mous entre eux.

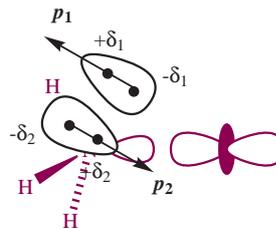
## 1.2 Interactions de Van der Waals.

Il s'agit de forces attractives de faible intensité entre deux molécules. Leur intensité décroît avec la distance  $r$  entre les deux molécules selon une loi en  $1/r^7$ . Leur intensité diminue donc très vite avec l'éloignement (nettement plus vite que les forces électrostatiques ou de gravitation qui varient en  $1/r^2$ ). L'énergie potentielle d'interaction correspondante varie en  $1/r^6$  (à comparer avec l'énergie potentielle de pesanteur ou électrostatique qui varie en  $1/r$ ).

Les forces de Van der Waals sont en réalité la somme de trois contributions, certaines d'entre elles pouvant ne pas intervenir dans certains cas.

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

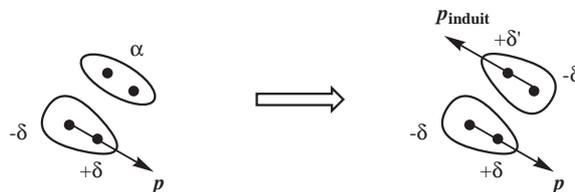
$$E_K \propto \frac{(\vec{p}_1 \cdot \vec{p}_2)^2}{r^6} \quad (5)$$



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).

L'interaction de Debye intervient entre une molécule ayant un moment dipolaire  $\vec{p}$  et une molécule de polarisabilité  $\alpha$ . 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 est de la forme :

$$E_D \propto -\frac{p \cdot \alpha}{r^6} \quad (6)$$



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 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. L'énergie d'interaction entre les dipôles instantanés de deux entités voisines est proportionnelle au produit des polarisabilités  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  des deux entités :

$$E_L \propto -\frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6} \quad (7)$$

En résumé, les trois interactions précédentes sont attractives et peuvent être incluses dans un terme d'**interaction** (attractive) **de Van der Waals** :

$$E_{\text{VdW}} = -\frac{A}{r^6} \quad (8)$$

où  $A$  est un paramètre positif. 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.

### 1.3 Potentiel de Lennard-Jones.

Il est cependant 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 que l'énergie de répulsion est de la forme :



où  $B$  est un paramètre positif.

Un autre modèle usuel postule une loi en  $e^{-r/C}$ , avec  $C > 0$ ; il donne en fait de meilleurs résultats, mais est plus complexe à manipuler.

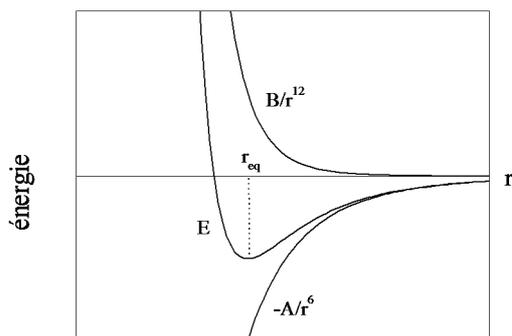
En définitive, les entités en interaction par des forces de Van der Waals ont une énergie potentielle qu'on peut modéliser de la façon suivante :

$$E = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}} \quad (10)$$

appelée le **potentiel de Lennard-Jones** (en l'occurrence, potentiel signifie la même chose qu'énergie potentielle). Il dépend de deux paramètres  $A$  et  $B$ , dont la valeur dépend de la nature des molécules mises en jeu. Cette énergie potentielle peut également être mise sous la forme suivante, dans laquelle on a encore deux paramètres  $\epsilon$  et  $\sigma$  :

$$E = 4\epsilon \left[ -\left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 + \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} \right] \quad (11)$$

Aux courtes distances, le terme répulsif l'emporte et l'énergie tend vers l'infini (très instable); aux très longues distances, l'énergie tend vers 0 par valeurs négatives (plus d'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 suivante :

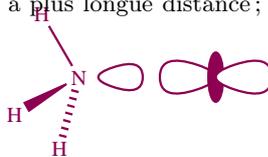


Il existe une distance telle que l'énergie potentielle soit minimale ; elle correspond à la **distance d'équilibre** entre les deux entités, c'est-à-dire la distance moyenne qui les sépare en l'absence de tout processus réactionnel (c'est une distance moyenne, car il existe des mouvements de vibration autour de la position d'équilibre).

Appliquée à un cristal d'argon, la distance d'équilibre correspond à la distance moyenne entre deux atomes voisins dans le cristal.

BCPST1 Fénélon  
Nicolas Clatin 2007

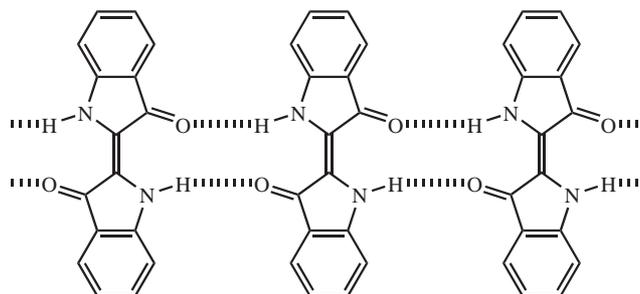
On peut également modéliser l'énergie d'un système de deux atomes liés par une liaison covalente par un potentiel de type Lennard-Jones. Le terme répulsif devient prépondérant à courte distance par répulsion des noyaux et des électrons de cœur. Le terme attractif est prépondérant à plus longue distance ; cependant, sa dépendance avec la distance interatomique n'est pas en  $1/r^6$ .



certains droits réservés  
ne peut pas être vendu



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, dont la coloration est bleue.

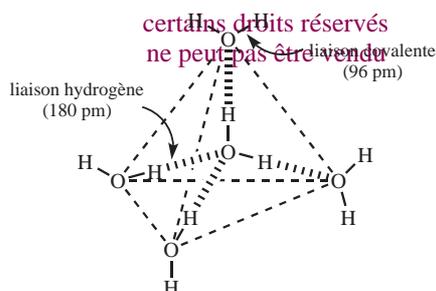


Un autre exemple d'agrégat est celui de l'association des deux brins d'ADN, dont on reparlera à la fin de ce chapitre.

## 2.3 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 AX<sub>2</sub> autour de l'atome d'hydrogène en théorie VSEPR).

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 valent 96 pm au sein d'une molécule et 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. Cela explique également pourquoi on peut faire fondre la glace par compression : les liaisons hydrogène sont alors rompues car les atomes ne sont plus alignés.



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 1985.

## 3 Conséquences des interactions faibles.

### 3.1 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.

#### 3.1.1 Influence des interactions de Van der Waals.

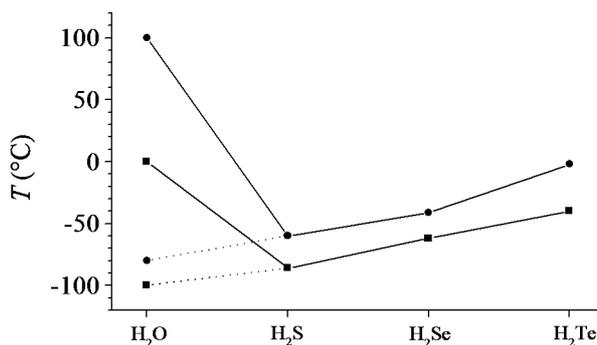
Les interactions de Van der Waals étant attractives, il faut les rompre pour dissocier les molécules. Plus elles sont importantes, plus la température de changement d'état est élevée. Comparons les dihalogènes  $X_2$  : on constate que les températures de fusion  $T_f$  et de vaporisation  $T_v$  sont d'autant plus élevées qu'on descend la colonne des halogènes :

dihalogène $X_2$	état physique à 20 °C	$T_f$ sous 1 bar	$T_v$ 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

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  $X_2$  est grande, plus l'interaction de London est élevée, et plus il faut d'énergie pour la rompre. Or la polarisabilité de  $X_2$  augmente quand on descend la colonne des halogènes, car le nuage électronique des atomes est de plus en plus gros ; les électrons externes sont plus éloignés du noyau, donc ils sont moins liés.

#### 3.1.2 Influence de la liaison hydrogène.

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. Si on compare 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 elles 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.

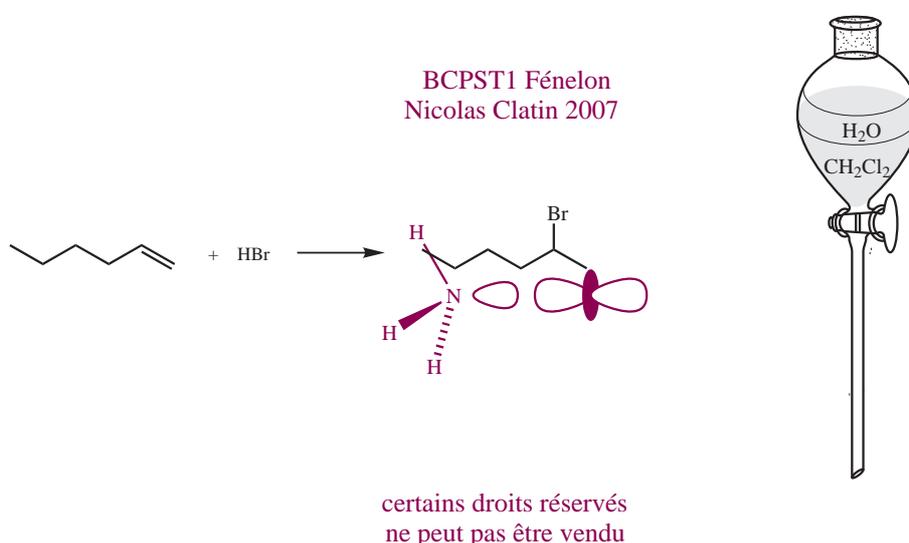
## 3.2 Solubilité et adsorption.

### 3.2.1 Solubilité et extraction liquide-liquide.

La solubilité des molécules et ions dans des solvants dépend des interactions qui peuvent s'établir entre le soluté et le solvant. Si des interactions attractives (forces de Van der Waals ou liaisons hydrogène) peuvent s'établir entre le soluté et le solvant, la solubilité est grande. Les solvants polaires dissolvent donc bien les solutés polaires, car des interactions 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 composés qui sont solubles dans l'eau sont dits **hydrophiles**; ils engagent avec les molécules d'eau des interactions importantes. Il s'agit de composés polaires et/ou pouvant engager des liaisons hydrogène. Les composés insolubles dans l'eau sont **hydrophobes**. Ils sont généralement soluble dans les solvants peu polaires.

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**. Considérons la réaction :

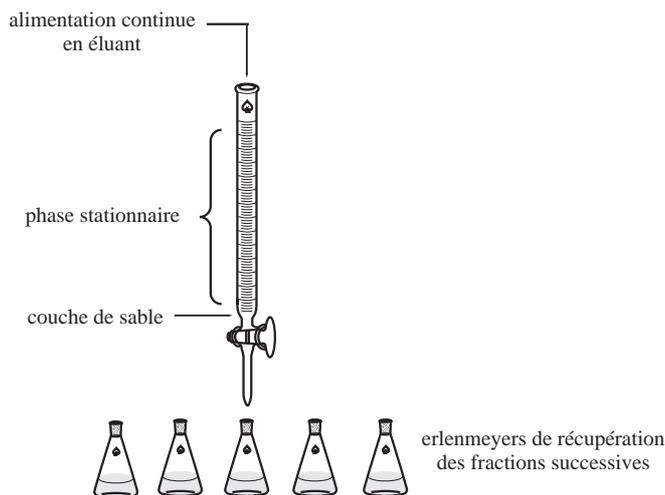


À l'issue de celle-ci, on désire séparer le bromoalcane obtenu de l'excès de bromure d'hydrogène. La molécule HBr étant polaire, elle est hydrophile et soluble dans l'eau, ce qui n'est pas le cas du 2-bromohexane. On effectue donc un lavage du mélange avec de l'eau et du dichlorométhane dans une ampoule à décanter. La molécule intéressante passe en phase dichlorométhane, et le bromure d'hydrogène en excès passe dans la phase aqueuse.

### 3.2.2 Adsorption et chromatographie.

Lorsqu'une molécule se fixe sur une surface par des interactions non covalentes, on dit qu'il y a **adsorption**. L'adsorption est d'autant plus importante que la surface et le composé adsorbé peuvent engager des interactions importantes. Par exemple, un composé polaire s'adsorbe fortement sur une surface solide comportant des groupes polaires : c'est le cas d'un alcool sur de la silice, qui porte à sa surface des groupes silanol (Si-OH), alors qu'un alcane s'adsorbe peu.

On peut mettre à profit ce phénomène pour séparer des mélanges : c'est la **chromatographie d'adsorption**. Le mélange, mis en solution dans un solvant (appelé **éluant**), traverse une colonne remplie d'une **phase stationnaire** (généralement de la poudre de silice ou d'alumine), ou monte le long d'une lame recouverte d'une phase stationnaire. Les composés les plus retenus, c'est-à-dire les plus adsorbés, migrent le moins rapidement. C'est ainsi qu'on sépare les acides aminés.



Il existe d'autres types de chromatographies. On peut citer la chromatographie d'exclusion stérique, dans laquelle la phase stationnaire est constituée de particules poreuses; les molécules sont alors séparées par leur taille, les plus petites, qui peuvent entrer dans les pores, descendent moins vite la colonne.

Par ailleurs, il existe désormais des phases stationnaires chirales, qui sont capables de discriminer les deux énantiomères d'un couple.

BCPST1 Fénelon  
Nicolas Clatin 2007

### 3.3 Propriétés des solvants.

Les solvants ont trois propriétés importantes qui gouvernent à la fois le type de composés qu'ils peuvent dissoudre, et la réactivité éventuelle des composés dissous en leur sein : leur pouvoir dissociant, leur pouvoir solvatant et leur caractère protogène.



#### 3.3.1 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  $\epsilon_r$ . 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  $\epsilon_r$ , une charge positive  $+q$  et une charge négative  $-q'$ , distantes de  $d$ , sont attirées l'une par l'autre par la force de Coulomb, dont l'intensité vaut :

$$F = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d^2} \quad (12)$$

De façon évidente, plus  $\epsilon_r$  est grand, moins la force d'attraction électrostatique qui lie cation et anion est intense, et plus ils se séparent facilement. Autrement dit, plus  $\epsilon_r$  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.

Les valeurs de  $\epsilon_r$  sont données pour quelques solvants courants.

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

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.

### 3.3.2 Pouvoir solvatant.

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. Il se forme alors une couche de molécules de solvant autour de l'ion ou de la molécule polaire : c'est la **couche de solvatation**.

Dans l'eau par exemple, le chlorure de sodium NaCl est entièrement dissocié. Le cation  $\text{Na}^+$  est entouré de 5 à 6 molécules d'eau, qui présentent à l'ion leur partie négative, c'est-à-dire l'atome d'oxygène. Ces molécules d'eau constituent la première couche de solvatation du cation, et lui sont fortement associées par des interactions charge-dipôle attractives. L'anion  $\text{Cl}^-$  est également entouré de molécules d'eau qui lui présentent leur partie positive, c'est-à-dire les atomes d'hydrogène.



L'existence de cette couche de solvatation a des conséquences sur la réactivité. Ainsi, l'ion chlorure partage un de ses doublets non liant avec un acide de Lewis moins facilement dans l'eau que dans un solvant apolaire, car les molécules d'eau de la couche de solvatation gênent l'arrivée de l'acide de Lewis. De même, l'ion  $\text{Na}^+$  apparaît beaucoup plus gros dans l'eau que dans un solvant apolaire, du fait de la présence de la première couche de solvatation, qui se déplace avec lui.

En réalité, il existe une deuxième couche de solvatation : les molécules d'eau en contact avec la première couche de solvatation sont organisées de façon différente des molécules d'eau loin de l'ion.

On donne quelques valeurs de moments dipolaires (en debye D) :

Le diagramme illustre un moment dipolaire. Une ligne rouge pointe vers le haut à gauche, terminée par un petit cercle rouge. Une ligne noire pointe vers le bas à droite, terminée par un petit cercle noir. Une ligne pointillée connecte les deux cercles, avec un 'D' à côté. Une molécule d'eau est dessinée à côté, avec un 'H' au-dessus et un 'O' en dessous, illustrant la polarité.

eau	méthanol	propanone	acide éthanoïque
1,85	1,7	2,7	1,5

La constante diélectrique du solvant et la polarité des molécules qui le constituent sont liées, mais la constante diélectrique est une notion macroscopique, alors que le moment dipolaire est une notion moléculaire.

### 3.3.3 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 alcools (même s'ils sont des acides indifférents dans l'eau, les alcools ont un caractère nettement acide dans les solvants organiques), l'ammoniac et les amines, etc.

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.

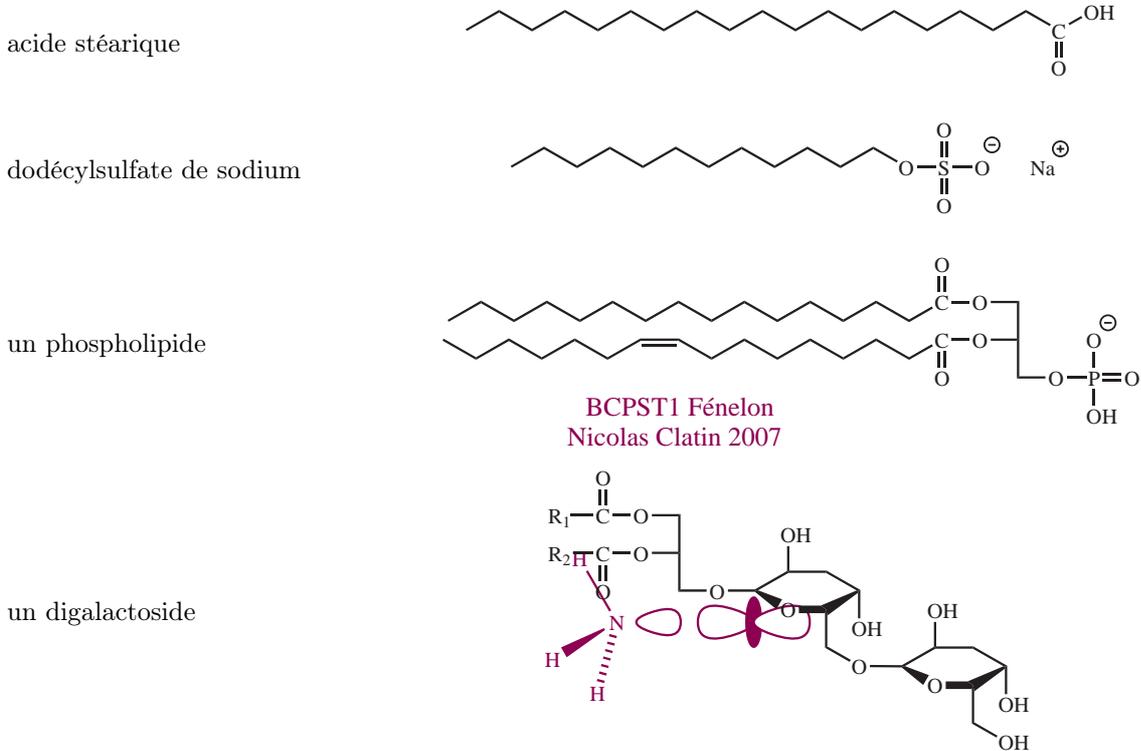
Un atome d'hydrogène labile est lié à un atome beaucoup plus électronégatif que lui (O ou N généralement). La liaison est alors fortement polarisée, et l'atome d'hydrogène porte une charge partielle  $+\delta$ . Les solvants protogènes sont donc des solvants susceptibles d'engager des liaisons hydrogène. 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.

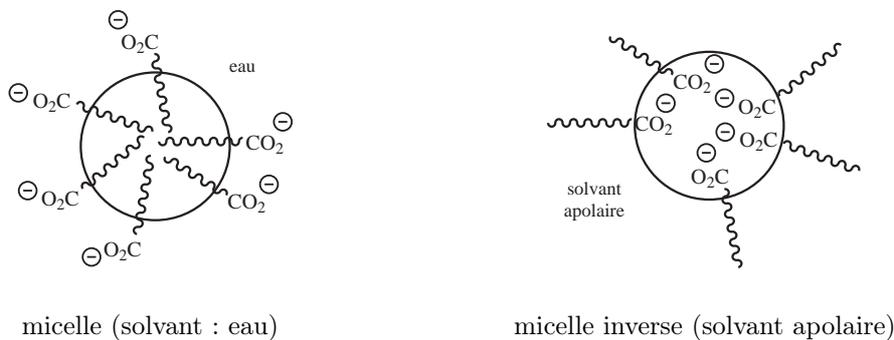
### 3.4 Tensioactifs.

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

- une tête **hydrophile**, c'est-à-dire pouvant engager des interactions de faible énergie avec l'eau ; elle est souvent ionique ;
- une queue **hydrophobe**, c'est-à-dire ne pouvant pas engager d'interactions de faible énergie avec l'eau ; c'est généralement une chaîne hydrocarbonée.

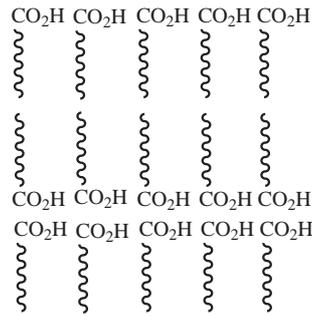


Dans un solvant polaire, ces molécules s'organisent en micelles, c'est-à-dire que les têtes hydrophiles sont en contact avec le solvant, et queues hydrophobes rassemblées. C'est dans ce type de géométrie que les interactions entre la partie ionique de l'amphiphile et le dipôle du solvant est maximale.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



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 d'entraîner les graisses dans l'eau de lavage.

Les molécules de l'huile alimentaire sont des amphiphiles, avec une queue hydrophobe et une tête hydrophile non ionique (acide carboxylique). Ces molécules s'organisent spontanément en couches alternées, de sorte que les têtes hydrophiles s'associent :



Les bicouches peuvent glisser les unes sur les autres, d'où les propriétés lubrifiantes des huiles.

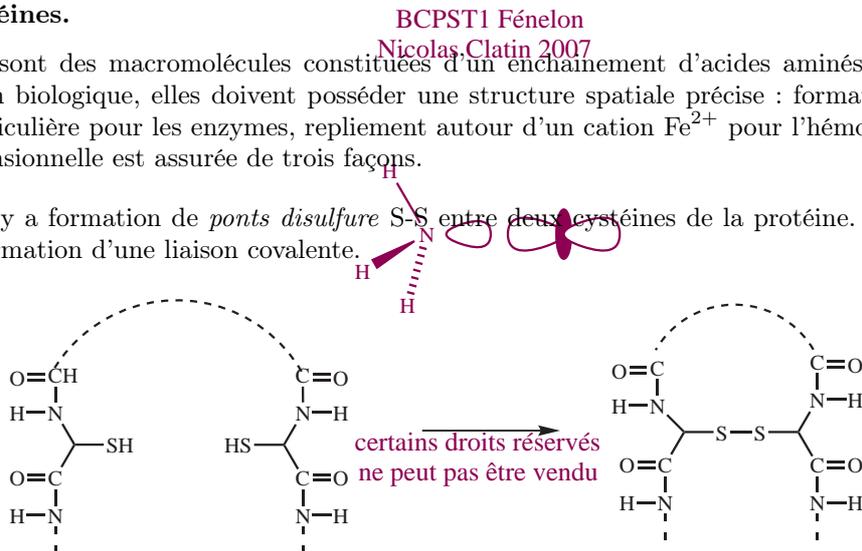
### 3.5 Stabilité des macromolécules biologiques.

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

#### 3.5.1 Les protéines.

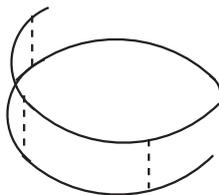
Les protéines sont des macromolécules constituées d'un enchaînement d'acides aminés. Cependant, pour avoir une fonction biologique, elles doivent posséder une structure spatiale précise : formation d'un site actif de géométrie particulière pour les enzymes, repliement autour d'un cation  $Fe^{2+}$  pour 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.

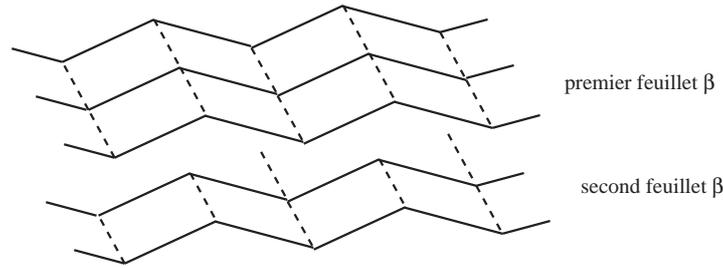


Cette liaison est relativement fragile, et peut être rompue par chauffage ou même par simple agitation mécanique.

D'autre part, on observe la formation d'*hélices  $\alpha$*  : certains enchaînements d'acides aminés conduisent à l'enroulement de la chaîne selon une hélice, par formation de liaisons hydrogène entre le groupe CO d'un acide aminé, et le groupe NH d'un autre acide aminé :



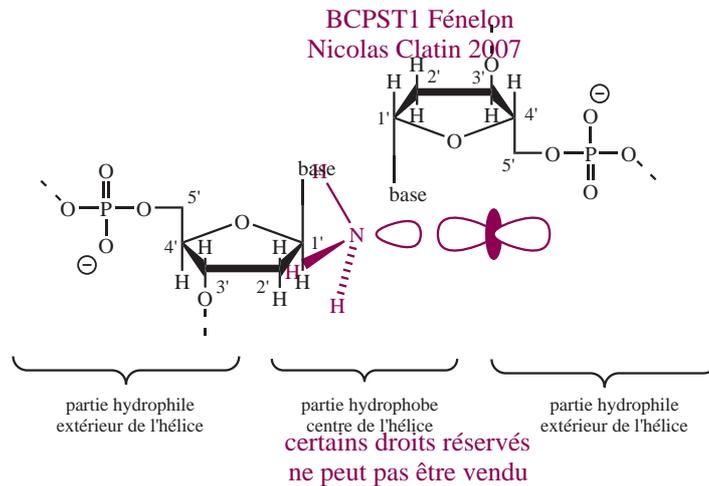
Enfin, il se forme des *feuilles  $\beta$*  : les enchaînements peptidiques contenant des acides aminés petits peuvent s'organiser en feuillets, qui sont maintenus parallèlement les uns au-dessus des autres par des liaisons hydrogène. C'est le cas de la soie, qui contient très majoritairement de la glycine, de la sérine et de l'alanine.



### 3.5.2 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.



Par ailleurs, les noyaux aromatiques des bases azotées s'empilent par formation d'interaction de Van der Waals : les électrons  $\pi$  rendent le cycle polarisable, et des interactions entre dipôles instantanés interviennent.

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).



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.