



Électronégativité, Effets  
électroniques,  
Liaisons et Solvants.



Plan:

## I – Electronégativité

### 1) Effets électroniques

- a) Effet inductif
- b) Effet mésomère

## II – Les différentes interactions

### 1) Les interactions électrostatiques

- a) L'interaction charge-charge
- b) L'interaction charge-dipôle permanent

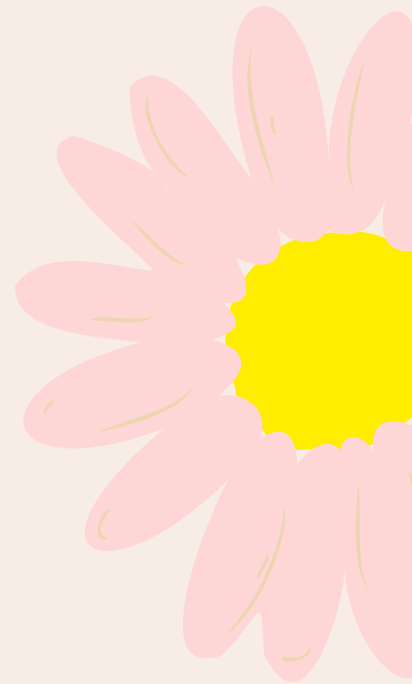
### 2) Les interactions de Van der Waals

- a) L'interaction de Keesom
- b) L'interaction de Debye
- c) L'interaction de London

### 3) Les liaisons hydrogène

### 4) Les interactions hydrophobes

## III – Solvants





# I. Électronégativité et polarisation des liaisons.

Tut'Rappel : Hormis les gaz nobles (qui sont stables du fait d'un environnement à 8 électrons -> règle de l'octet), les atomes seuls n'existent quasiment pas. En effet, les atomes vont se lier les uns aux autres par des liaisons qui sont une mise en commun de deux électrons de valence (dernière couche où il y a des électrons) entre deux atomes afin de gagner en stabilité. Les liaisons vont être la résultante d'un compromis entre les forces de répulsion et d'attraction.

## 1. Électronégativité

Définition :

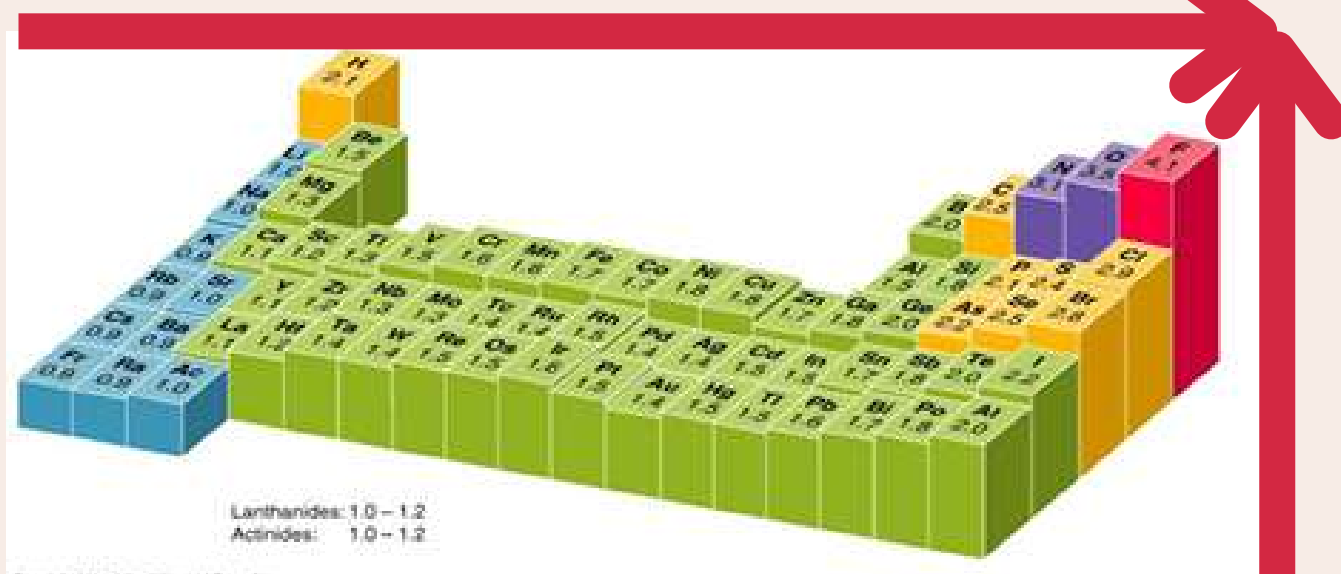
**Électronégativité** : grandeur **sans unité** qui va mesurer l'**aptitude d'un noyau à attirer les électrons**.

Il y a plusieurs façons de la caractériser et de la mesurer, mais le principe est toujours le même et l'électronégativité évolue toujours de la même façon :

- L'**échelle de Mulliken** basée sur l'**énergie d'ionisation** (=l'affinité électronique) c'est-à-dire combien il va falloir fournir d'énergie pour arracher un électron de la couche de valence, ce qui permet de caractériser la **force d'attraction**.
- L'**échelle de Pauling**, qui est basée sur l'**énergie de dissociation** des liaisons. (les deux échelles reviennent in fine à la même chose)

Ces échelles vont donner une valeur d'électronégativité à chaque élément du tableau périodique. Même si les valeurs absolues peuvent varier les valeurs relatives entre les éléments restent les mêmes. Il est donc possible de classer les éléments en fonction de leur électronégativité pour se faire il faut suivre plusieurs règles :

- Dans **une même colonne** du tableau périodique l'**électronégativité décroît lorsque le numéro atomique (nombre de protons) croît**. En effet, plus on va avoir de protons (Z) plus on va avoir d'électrons (on se souvient il y a autant de protons que d'électrons), ainsi les derniers électrons seront très loin du noyau de l'atome, et donc la force d'attraction du noyau sera plus faible pour ces derniers.
- Dans **une même ligne** du tableau l'**électronégativité croît avec le numéro atomique (Z)** car la charge positive du noyau augmente avec le nombre de protons et va donc pouvoir attirer plus d'électrons.



**L'électronégativité augmente d'en bas à gauche vers en haut à droite;**

Les atomes les plus électronégatifs sont en haut à droite, en particulier le fluor qui est l'atome le plus électronégatif.

Mémo: **Fier ONCLe BrIS nous Chercha à l'Hôtel de Paris**  
**F>O>N>Cl>Br>I>S>C>H>P**

Valeurs à retenir	
Fluor (F) :	4,0
Oxygène (O) :	3,5
Azote (N) :	3,0
Chlore (Cl) :	3,0
Brome (Br) :	2,8
Iode (I) :	2,5
Soufre (S) :	2,5
Carbone (C) :	2,4
Hydrogène (H) :	2,1
Phosphore (P) :	2,1

Le prof cite ici le fluor, le brome, l'iode et la carbone.

**J'avais pas appris par cœur les valeur perso, j'avais juste retenu l'ordre de grandeur.**

Tous ces éléments ont donc tendance à attirer fortement les électrons par rapport aux autres du tableau périodique. A l'inverse de ces éléments, il existe les éléments électropositif en bas à gauche qui ont tendance à donner des électrons et former ainsi des cations (ions chargés positivement).



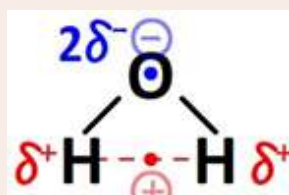
## 2. Polarisation

### L'électronégativité influe sur les liaisons.

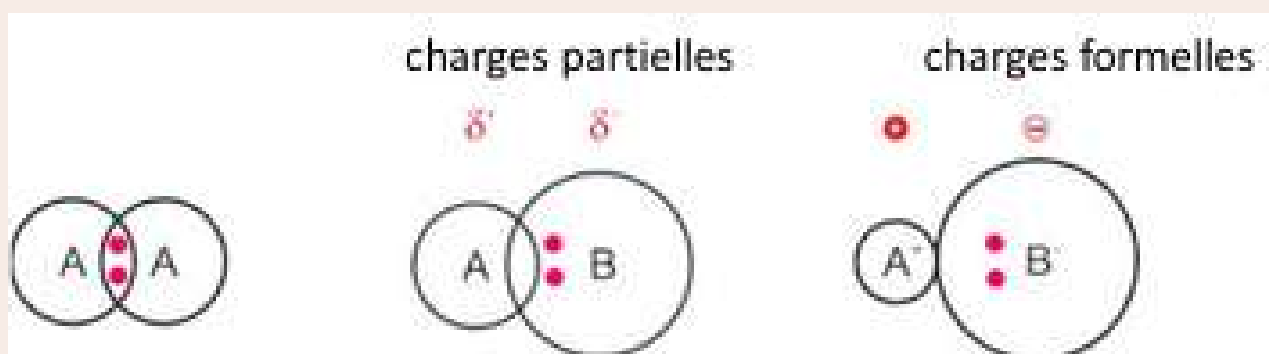
Lorsque deux atomes ont la même électronégativité (dans le cas où la liaison se fait entre deux mêmes atomes), la liaison est **non polarisée et 100% covalente**. Les électrons sont répartis de manière **homogène** au sein de la liaison (voir schéma 1 ci-dessous).

Tandis que si les deux atomes de la liaison ont une différence d'électronégativité, la liaison sera **polarisée**. On aura alors l'apparition de **charges partielles  $\delta^+$  (delta +) et  $\delta^-$  (delta -)**. Les électrons seront donc plus près de l'atome le plus électronégatif, là où il y a la charge partielle  $\delta^-$  (voir schéma 2 ci-dessous). **On parle de défaut d'électrons et d'excès d'électrons pour ces deux atomes.**

Exemple : La polarité de la molécule d'eau ( $H_2O$ ) est due à la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. Il attire les électrons à lui, entraînant un excès d'électrons proche de l'O et un manque d'électrons du côté des H. On a alors deux pôles, un  $\delta^-$  au niveau du O et un  $\delta^+$  entre les deux H.



Dans le cas le plus extrême, il y a une telle différence d'électronégativité que **l'atome le plus électronégatif va récupérer TOUS les électrons de la liaison** et cette fois-ci on a l'apparition de **charge formelle avec un atome chargé positivement et l'autre négativement**. La liaison n'est plus considérée comme covalente mais comme une **liaison ionique** (schéma 3 ci-dessous).



Avec les 2 derniers types de liaisons on a donc l'apparition de **sites déficitaires et excédentaires en électron au sein de la molécule**. On appelle ces sites respectivement des sites **nucléophiles** et **électrophiles**.

*Il faut savoir que ces sites sont extrêmement importants pour la réactivité car les sites nucléophiles (riches en électrons) vont avoir tendance à attaquer les sites électrophiles (pauvres en électrons) ce qui va créer des nouvelles molécules vous reverrez tout cela quand on parlera de réactivité... (bébé mémo : électrophile= qui aime les électrons; nucléophile= qui aime les noyaux)*



## II. Effets électroniques

### 1. Effet inductif

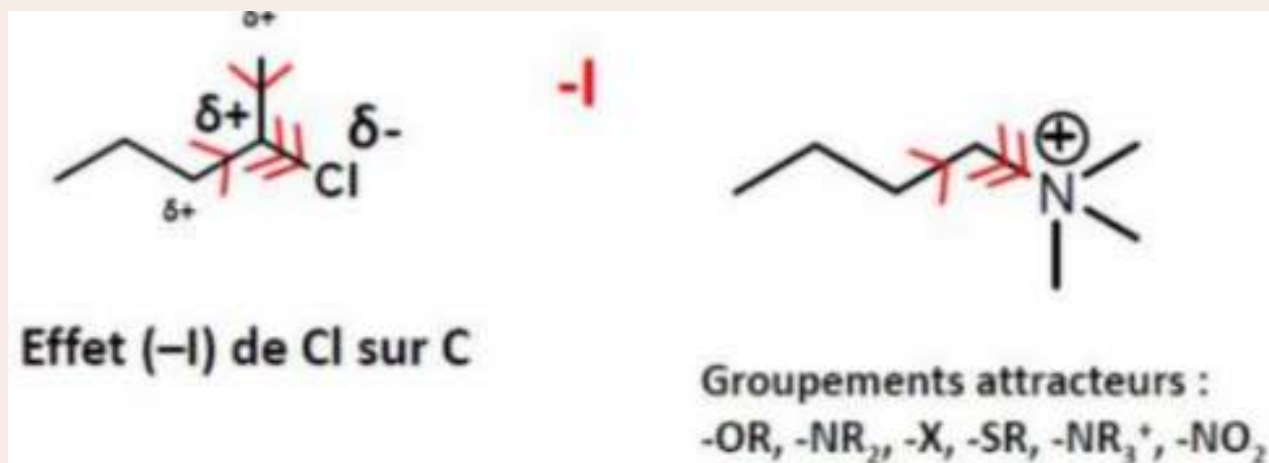
L'effet inductif est dû à la **différence d'électronégativité au sein de la molécule**. Cette différence d'électronégativité sera à l'origine d'une **polarisation locale** qui se propagera le long des liaisons simples situées près de l'élément électro-négatif. L'effet inductif ne se propage **QUE le long de la liaison simple ( $\sigma$ )**, il correspond au **déplacement de la densité d'électrons** dans ces liaisons. Il n'y a **pas de déplacement d'électrons** (contrairement à l'effet mésomère). Cependant, cet effet est de **courte portée** et l'intensité de l'effet inductif va diminuer très rapidement avec la distance (donc avec le nombre de liaisons). En effet, au bout de 3 à 4 liaisons l'effet inductif n'est plus ressenti. Il existe deux types d'effet inductif :

- L'**effet inductif attracteur/accepteur** qu'on abrège en **I-** → **accepte les électrons**
- L'**effet inductif donneur** qu'on abrège en **I+** → **donne des électrons**

Les groupements ayant un effet inducteur attracteur (I-) sont :

- les atomes avec une charge formelle +
- carbocations (charge formelle + et case vacante)
- -OR
- Amine secondaire (NR<sub>2</sub>)
- halogène (-X) → dernière colonne du tableau périodique (sans compter les gaz nobles qui se suffisent à eux même)
- soufre (-SR)
- Amine tertiaire (NR<sub>3</sub>)
- nitro (-NO<sub>2</sub>).

(en gros tous les groupements plus électro-négatifs que le carbone et les groupements chargés+)

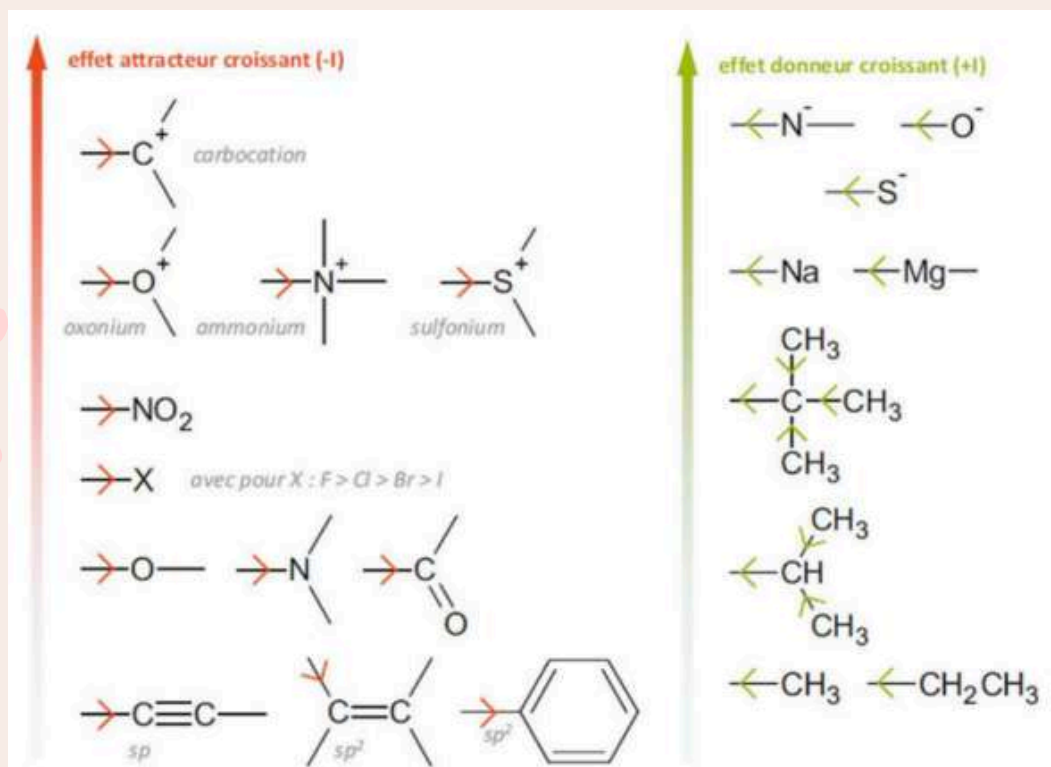


Ici, par exemple le chlore étant plus électro-négatif que le carbone, il attire à lui les électrons de la liaison CL-C. On a donc une polarisation de la liaison et l'apparition de charges partielles. Dans le deuxième exemple, l'azote, en plus d'être plus électro-négatif que le carbone, a une charge formelle +. Ainsi, il attire à lui les électrons des liaisons.

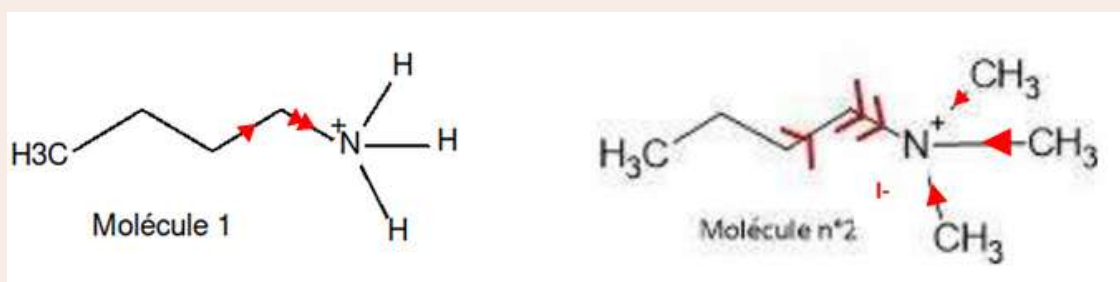


Les groupements ayant un effet donneur (I+), sont :

- les métaux alcalins (Na, Li,...)
- les alcalino terreux (colonnes 2 du tableau périodique (Mg))
- les groupes alkyles
- atomes portant la charge formelle -.



La force de l'effet inductif dépendra ensuite des groupements autour de l'atome étudié. Par exemple, **plus un atome qui possède un effet I- sera substitué, plus l'effet I- sera atténué et l'atome stabilisé.**



L'effet inductif stabilisera différemment la molécule 1 de la molécule 2. On sait que **les groupes alkyles sont donneurs (I+)** et que **l'azote, chargé positivement, sera attracteur (I-)**. Sur la molécule 2, tous les groupements qui substituent l'azote vont lui donner leurs électrons (façon de parler bien sûr, il n'y a pas de déplacement mais seulement une attraction +++). Sur la molécule 1, seule la chaîne d'alcane donnera des électrons. L'atome d'azote aura donc plus d'électrons sur la molécule 2 qu'en 1, et comme les charges négatives des électrons compensent le + de l'azote, la molécule 2 sera plus stable que la molécule 1.



## 2. Mésonérie



### Définition:

Un **effet mésomère** est un **déplacement d'électrons** au sein d'une molécule afin de **maximiser la stabilité des liaisons** et de la molécule dans son ensemble. On parle d'**électrons délocalisés**.

L'effet mésomère va permettre de **déplacer les électrons  $\pi$  ou non liants de liaisons en liaisons** tout au long de la molécule. Ces électrons sont rendus beaucoup plus mobiles par la présence d'orbitales p. Lorsqu'on parle d'effet mésomère, on parle d'une forme intermédiaire à un enchaînement de liaisons, appelée **hybride de résonance**. C'est **une circulation d'électrons entre les liaisons**. Cet hybride ne peut se former que lors d'**enchaînements spécifiques de liaisons ou système conjugués** :

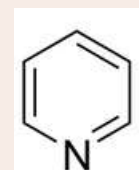
- $\pi$ - $\sigma$ - $\pi$
- $n$ - $\sigma$ - $\pi$
- $v$ - $\sigma$ - $\pi$ .

Avec  $\sigma$  qui est une **liaison simple** entre deux atomes,  $\pi$  qui est une **liaison double** entre deux atomes,  $n$  qui est un **doublet non liant** libre et  $v$  une **case vacante** (un défaut d'électrons ou lacune électrique).

Attention, un système conjugué doit toujours être séparé par des liaisons simples.

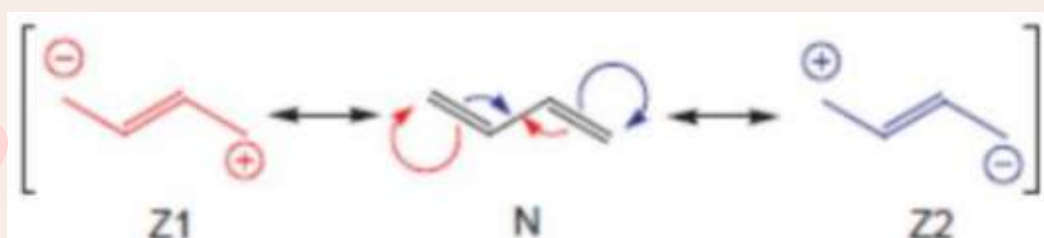
On dit qu'un **doublet non liant est libre** lorsque l'atome sur lequel il est **ne fait pas déjà de liaison  $\pi$** .

Attention, s'il y a un enchaînement  $n$ - $\pi$  le DNL n'est pas délocalisé !



### Exemple du 1,3butadiène:

Lorsqu'on s'intéresse à la mesure des liaisons du 1,3butadiène on s'aperçoit que la liaison double est de **1,37Å** et la liaison simple **1,46Å**. Si on regarde les tables, classiquement la longueur d'une liaison simple aux alentours de **1,54** et la liaison double aux alentours de **1,34**. On s'aperçoit que dans le butadiène la longueur de la liaison simple est un petit peu plus courte qu'habituellement et inversement, la longueur de la liaison double est un peu plus longue qu'une liaison double classique. Dans ce cas on n'a pas strictement une liaison simple et on n'a pas strictement des liaisons doubles. Dans le butadiène on a des liaisons à caractère intermédiaire entre liaisons simples et doubles. C'est l'effet mésomère.

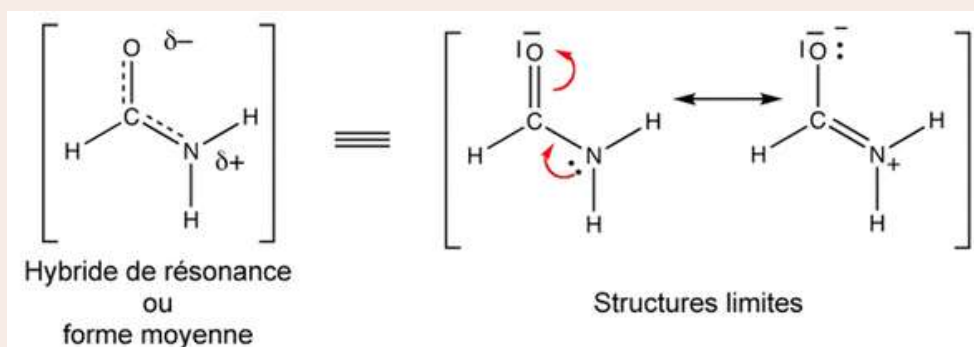




En effet dans le butadiène il y a des doubles liaisons donc une hybridation de type  $sp^2$  des carbones : en  $sp$  les orbitales  $p$  pures sont perpendiculaires au plan de la double liaison et qui permettent la création de la double liaison. On a donc des orbitales  $p$  coplanaires et côte à côte, ce qui permet d'envisager que les électrons se déplacent sur l'ensemble de la molécule. On a ici ce qu'on appelle des structures limites, structures mésomères qui représentent des états de notre molécule, elle peut se retrouver dans l'état du milieu neutre ou dans l'état chargé 1 ou 2.

**C'est un peu imbuvable, sorry!**

On peut donc écrire des **formes (ou structures) limites**. Les formes limites ne sont pas la molécule réelle mais une **représentation des charges maximales** que la molécule peut avoir par déplacement d'électrons. **La forme réelle de la molécule sera celle la plus stable**, et donc une **moyenne de toutes les formes** (en gros un mélange de toutes les formes limites). On dessinera l'hybride de résonance avec des **pointillés** à la place des électrons qui se déplacent :



Pour représenter l'ensemble des formes possibles de la molécule, on va les écrire entre crochets, chaque forme séparée par des doubles flèches et on représente le déplacement des électrons avec des petites flèches courbées. On parle d'**effet mésomère attracteur (M-)** ou **donneur (M+)** en fonction de l'effet du groupe sur le reste de la molécule.

**Un effet mésomère sera toujours plus intense qu'un effet inductif.**



**Tut'Help** : Si vous regardez bien la mésomérie ça fonctionne un peu comme des dominos (ayez la vision ça m'aidait vraiment en P1).



Les groupements avec un effet mésomère attracteur (M-) sont :

- NO<sub>2</sub> (excellent attracteur/accepteur)
- H
- case vacante
- charge formelle +
- carbonyles
- acides
- amides
- esters
- immines
- nitriles

Les groupements avec un effet mésomère donneur (M+) sont:

- molécule avec doublet non liant disponible
  - -OR (alcoolate)
  - -NR<sub>2</sub> (amine)
  - -X (halogènes)
  - -SR
  - amine
- charge formelle -



Attention (oui faut toujours faire attention en chimie) le délocalisation commence toujours par un mouvement donneur et fini par un mouvement accepteur.

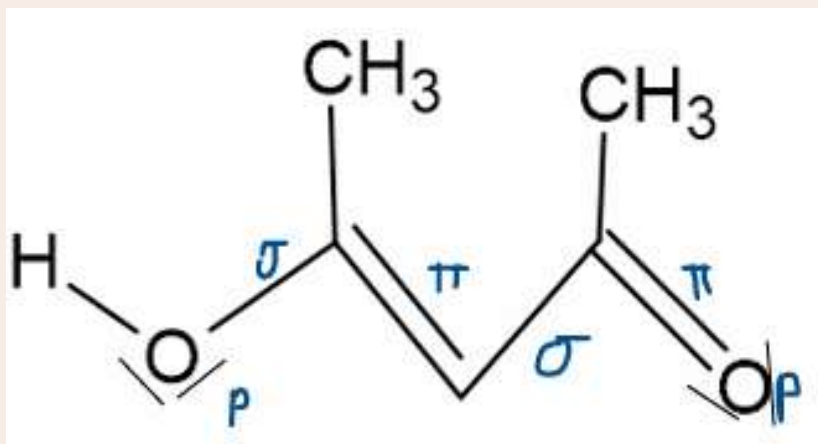
Il va y avoir deux effets qui vont rentrer en compétition, l'électronégativité de l'atome qui va avoir tendance à attirer les électrons, et le doublet non liant qui peut intervenir dans un effet mésomère donneur, ça dépendra de la structure de la molécule.



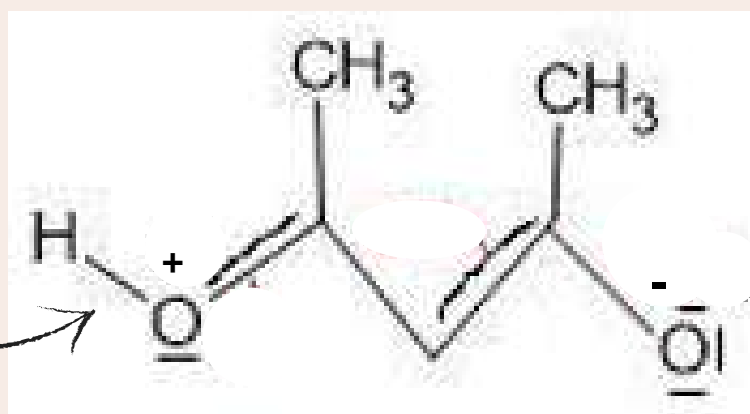
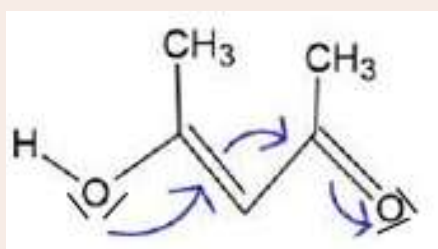
**Pause blabla : si jamais vous avez un doute, demandez moi.  
Je sais que des fois on a l'impression de poser des questions  
bêtes mais c'est comme ça que vous allez vous débloquent.**



## On passe à la pratique, ça va bien se passer



1. On voit déjà qu'il existe un système mésomère (c'est quand même plus simple pour la mésomérie). Ici, le système mésomère est :  $n-\sigma-\pi-\sigma-\pi-n$ .
2. On délocalise les électrons, pour savoir par où on commence, on regarde de quel côté de la molécule se trouve l'effet mésomère donneur. Ici, c'est l'oxygène de gauche qui est donneur. Celui de droite ne peut pas donner d'électrons à la molécule car il est à côté d'une double liaison et non d'une simple liaison (sigma).
3. On passe à l'action et on cherche la forme limite.



Ici, la mésomérie est possible car **toutes les orbitales sont coplanaires** et donc permettent la délocalisation des électrons. La délocalisation peut se faire sur les orbitales p adjacentes et parallèles les unes par rapport aux autres, les liaisons doivent être coplanaires. Quand on a un doublet non-liant, il faut vraiment faire attention car il peut se trouver dans une orbitale p pure ou pas, et dans ce cas-là on peut délocaliser.

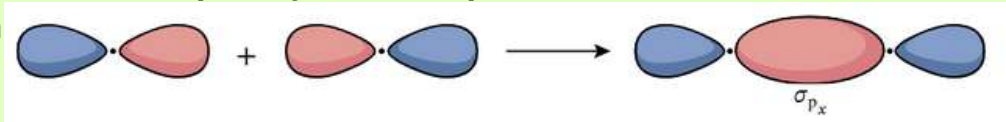
**Alors ça 'est un peu les cours de Charlotte, un peu les miens et ça rend la chose pas simple. Vu que je suis super sympa je vous mets le récap que j'ai fait à une PI (parce que si je vous dit d'aller le voir, vous ne le ferez pas).**

## Explication super méga giga importante que vous devez lire au moins une fois.

Alors on va commencer par le commencement :

- **OA** = la **représentation du volume à l'intérieur duquel il y a 95% de chances de trouver l'e<sup>-</sup>**, à laquelle est associé le signe de la fonction d'onde correspondante.
- **OM** = **association d'OAs**, c'est donc un **recouvrement des orbitales atomiques = représentation du volume à l'intérieur duquel il y a 95% de probabilité de trouver les e<sup>-</sup> de la liaison**

On parle donc bien (voir schéma)



écule en entier

Maintenant on a aussi les **orbitales hybridées**. En fait, les orbitales atomiques peuvent se combiner ou s'hybrider pour créer de nouvelles orbitales appelées orbitales hybridées. (elles sont juste importantes et citées dans le cours pour des questions de stabilité des molécules).

L'hybridation va donc être chevauchement de différentes orbitales pour former un ensemble d'orbitales qui peuvent se chevaucher et créer des liaisons chimiques.

L'hybridation mélange différentes orbitales (s, p, parfois d) pour former un ensemble d'orbitales équivalentes qui peuvent ensuite se chevaucher avec les orbitales d'autres atomes pour former des liaisons chimiques.

Maintenant on passe aux choses sérieuses.

Les orbitales atomiques -> **s, p** ou **d**

Les orbitales hybridées -> **sp, sp<sup>2</sup>** ou **sp<sup>3</sup>** (on va pas plus loin avec le prof)

Une orbitale hybridée sp<sup>2</sup> c'est une orbitale s + deux orbitales p

Maintenant si on prend au cas pas cas :

-> l'hybridation sp<sup>3</sup> : une orbitale "s" + trois orbitales "p" = quatre orbitales sp<sup>3</sup>

Les orbitales sp<sup>3</sup> sont responsables de **liaisons simples** (liaison σ).

-> l'hybridation sp<sup>2</sup> : Une orbitale "s" + deux orbitales "p" = trois orbitales sp<sup>2</sup>.

Une orbitale "p" reste non hybridée et les orbitales sp<sup>2</sup> participent à des **liaisons doubles** : **une liaison σ** (formée par le chevauchement des orbitales sp<sup>2</sup>) et **une liaison π** (formée par la superposition des orbitales p non hybridées)

Rappel : π = double liaison

-> l'hybridation sp : Une orbitale "s" + une orbitale "p" = deux orbitales sp.

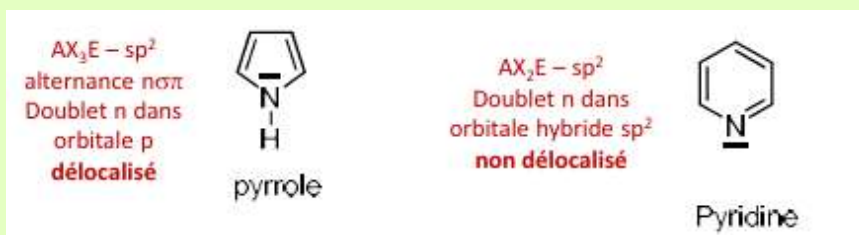
Deux orbitales "p" restent non hybridées et les orbitales sp participent à des **liaisons triples** : **une liaison σ** (orbitale sp) et **deux liaisons π** (orbitale p).



## L'importance en mésomérie :

En fait ce sont ces fameuses orbitales p pures qui vont permettre la délocalisation des électrons. Donc en mésomérie, il faut que tu arrives à trouver l'hybridation des atomes (avec les exemples ci-dessus), une fois que c'est fait, tu pourras savoir s'il y a délocalisation ou pas.

Voici l'exemple du cours :



**Conjugaison** = Délocalisation d'électrons sur toutes les orbitales p adjacentes de l'enchaînement d'atomes.

Les orbitales p doivent être parallèles = Toutes les liaisons impliquées doivent être coplanaires. La délocalisation du doublet non-liant n'est possible que si il se trouve dans une orbitale p pure. Si celui-ci se trouve dans une orbitale  $sp^2$ , il n'est pas délocalisé.

(cette phrase, c'est l'explication du prof).

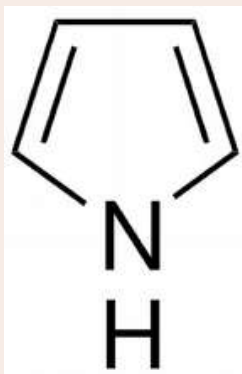
Si on reprend :

- le pyrrole a un doublet non liant p pure car on a 3 liaisons simples
- la pyridine a un doublet non liant hybridé  $sp^2$  car à côté d'une double liaison.

Si vous ne comprenez pas trop, retenez juste que si vous avez un doublet non liant à côté d'une double liaison, le doublet non liant ne se délocalise pas.

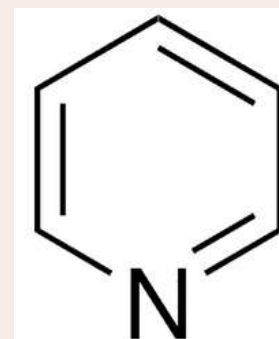
**Si vous ne comprenez pas, comme d'hab, demandez moi**





Si on prend l'exemple du pyrrole, on observe qu'il a une hybridation  $sp^2$  avec 3 orbitales hybridées  $sp^2$  et une orbitale atomique  $p$  pure qui correspond à un doublet non liant. On obtient donc un système mésomère  $n-\sigma-\pi$  et donc le doublet non liant peut se délocaliser sur la structure.

A l'inverse, si on prend la pyridine, on observe également un système mésomère  $n-\sigma-\pi$ . Seulement, si on regarde les orbitales, on peut remarquer que les électrons des doubles liaisons sont hybridés  $p$  et le doublet non-liant est hybridé  $sp^2$ . Ainsi, Les orbitales ne sont pas coplanaires et donc le doublet non-liant de l'azote ne peut pas se délocaliser dans la structure.



### Tut'Help :

Ok, alors je pense qu'une petite explication complémentaire s'impose. Déjà si vous n'êtes pas des chimistes retenez simplement ce que je vous ai dit à la pré-rentrée. A savoir, un doublet non liant ne se délocalise pas si dans un cycle il est à côté d'une double liaison. De même, si on est pas dans une molécule cyclique, un atome ne peut pas donner son doublet non-liant à la structure s'il est à côté d'une double liaison (logique, il manque une liaison sigma et donc on n'a pas de système mésomère).

Maintenant, si vous voulez vraiment comprendre, je vous invite à aller voir le cours de Charlotte qui aborde les hybridations.

(si vraiment ça ne va pas, je vous ferez une petite fiche d'explication avec juste ça).

### Récap :



- l'effet mésomère est plus intense que l'effet inductif (les électrons  $\pi$  sont plus mobiles que les  $\sigma$ ).
- Attention, pour les halogènes, l'effet inductif est plus important que l'effet mésomère
- Effet inductif = courte distance
- Effet mésomère = longue distance
- Faites toujours attention à ce que vos atomes respectent la règle de l'octet.



## III- LES DIFFÉRENTES INTERACTIONS

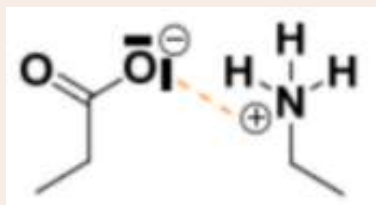
Les effets électroniques au sein d'une molécule peuvent induire la création d'**interactions moléculaires** qu'on appelle aussi **liaisons non covalentes** avec d'autres molécules. Ces interactions vont entraîner des conséquences très importantes sur la structure de la matière, notamment en biologie avec la formation de protéines (par les chaînes latérales des acides aminés qui peuvent être chargés). Ce sont elles qui vont entraîner le rapprochement de plusieurs molécules entre elles ou le repliement des protéines. Ces interactions vont être de **faible énergie par rapport aux liaisons covalentes**. Il existe 4 types d'interactions moléculaires :

- Interaction électrostatique
- Liaison hydrogène
- Interaction de Van der Waals
- Interaction hydrophobes

### 1. Interactions électrostatiques

#### a. L'interaction charge-charge

Elle a lieu **entre une charge (+) et une charge (-)** (elles vont s'attirer). Cette force **d'attraction** va être proportionnelle à la **distance** et à la **constante diélectrique du milieu**. Par exemple entre un ion carboxylate  $\text{COO}^-$  et un ammonium  $\text{NH}_4^+$  les charges opposées s'attirent, **l'énergie qui résulte de cette interaction dépend des charges et de la distance entre les charges**. C'est une énergie de **550 kJ.mol<sup>-1</sup> dans le vide**, à peu près équivalente à une liaison covalente.



**Dans l'eau, cette interaction sera plus faible**, (car la constante diélectrique de l'eau est très forte).

La constante diélectrique de l'eau diminue très rapidement la force des interactions.



Exemple des protéines : les acides aminés peuvent avoir des chaînes latérales ionisées qui feront intervenir les interactions électrostatiques dans la formation des protéines. On va notamment avoir la lysine qui peut être protonée ou pas et l'aspartate qui peut être déprotoné ou pas.

Les interactions seront plus ou moins fortes selon la position de l'interaction.

→ Si l'interaction se situe sur la **surface de la protéine**, elle est également **proche des molécule d'eau** et donc l'interaction sera relativement **faible** ( $6,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ )

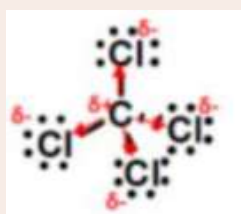
→ Si l'interaction se situe à **l'intérieur de la protéine**, elle est **isolée de l'eau** et donc elle est plus **forte** et beaucoup plus **stabilisatrice**.

(Souvenez vous que la constante diélectrique de l'eau diminue les interactions électrostatiques).

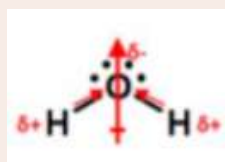
### b. L'interaction charge-dipôle permanent

Un **dipôle permanent** est formé lorsque **deux atomes d'électronégativité différente vont induire une polarisation**. Dans la molécule de monoxyde de carbone (CO), le carbone sera appauvri en électrons et sera porteur d'une charge partielle  $\delta^+$  (delta plus) et l'oxygène sera enrichi en électrons et sera porteur d'une charge partielle  $\delta^-$  (delta moins). Il est dit « dipôle permanent » car **l'électronégativité ne va pas varier** (il y aura toujours un moment dipolaire).

Il peut y avoir une interaction entre un dipôle permanent et une charge. L'énergie se mesure en  $\text{d}^2$ , l'interaction est **encore plus sensible à la distance qu'une interaction entre deux charges**, elle se fait à plus courte distance. La présence de ces moments dipolaires permet d'expliquer la polarité des molécules ou des liaisons. Dans cette molécule de  $\text{CCl}_4$  (ci-dessous), **toutes les liaisons sont polarisées** en raison de la différence d'électronégativité entre le carbone et le chlore (halogène). Cependant **la molécule dans son ensemble n'est pas polarisée**, en raison de la somme de tous ces moments dipolaires : le **moment dipolaire global est nul**, cette molécule est **apolaire**.



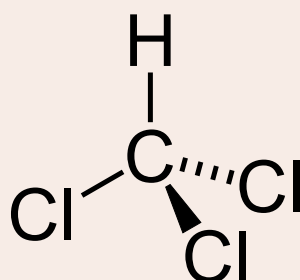
Maintenant si on regarde la molécule d'eau  $\text{H}_2\text{O}$ , il y a une forte différence d'électronégativité donc la liaison O-H est très polarisée et la structure coudée de cette molécule fait que **les deux moments dipolaires ne s'annulent pas**. L'eau a un **moment dipolaire permanent  $\mu$**  (en debye D), c'est une molécule **polaire** (solvant polaire).



C'est ainsi qu'on classe les solvants comme apolaire ou polaire.



Dernier exemple, le trichlorure de carbone  $\text{HCCl}_3$  possède un moment dipolaire non nul car les moments dipolaires vont de l'hydrogène vers le carbone et du carbone vers les chlore. C'est donc une **molécule polaire**.



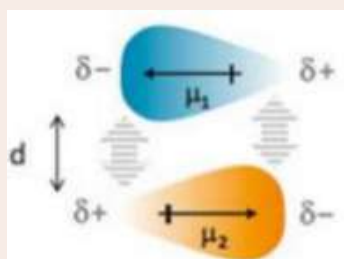
## 2. Liaisons de Van der Waals

Il existe **3 types d'interactions de Van der Waals**:

- **Dipôle permanent – dipôle permanent** : interaction de **Keesom**
- **Dipôle permanent – dipôle induit** : interaction de **Debye**
- **Dipôle instantané – dipôle instantané** : interaction de **London**

### a. Interaction de Keesom (dipôle permanent-dipôle permanent)

Les interactions **dipôle permanent-dipôle permanent** dites de **Keesom** ou « **forces d'orientation** » se font entre deux dipôles permanents (molécules polaires). C'est tout simplement une **interaction entre les charges partielles opposées des liaisons polarisées. Une charge  $\delta^+$  va attirer une charge  $\delta^-$**  et les molécules vont s'organiser dans l'espace pour permettre cette interaction.





$$E = -\frac{K_K}{d^6}$$

Constante de Keesom

### Tut'appartée :

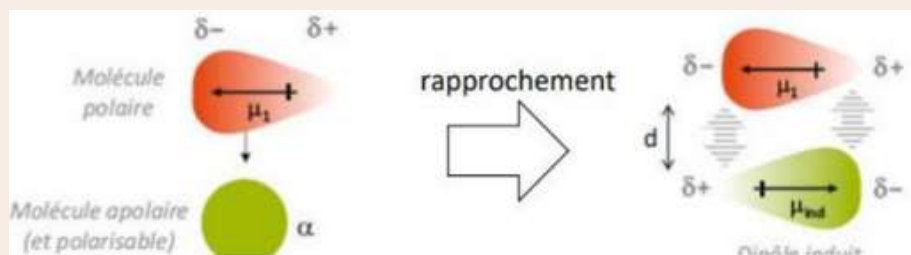
Bon, le prof laisse cette formule comme ça. Mais en gros :

- j'ai pas trop d'explication
- il a pas l'air de vraiment s'y intéressé
- je vais lui demandé d'où ça sort (parce que google connaît pas)
- je vous tiens au jus



### b. Interaction de Debye (dipôle permanent-dipôle induit)

Elles sont aussi appelées « **forces d'induction** ». Ce qu'il va se passer c'est qu'une molécule polaire, en s'approchant d'une molécule apolaire, va changer la forme du nuage d'électrons de la molécule apolaire (en attirant les électrons d'un côté par exemple). La molécule apolaire va donc devenir un **dipôle induit**. C'est à dire que la molécule ne présente pas de moment dipolaire permanent, cependant en présence d'une molécule polaire, elle va avoir une répartition des charges différente. On parle de **polarisabilité**.



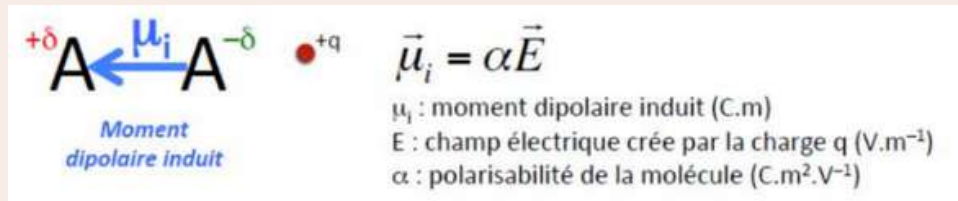
Ce sont des interactions très faibles et très sensibles à la distance.

La présence d'une charge  $q$  près d'une molécule neutre non polaire crée un champ électrique polarisant ( $E$ ). La molécule placée dans ce champ électrique voit alors son nuage se déformer sous l'action du champ.



Constante de Debye

$$E = -\frac{K_D}{d^6}$$



### Tu't'appartée :

Bon, le prof laisse cette formule comme ça. Mais en gros :

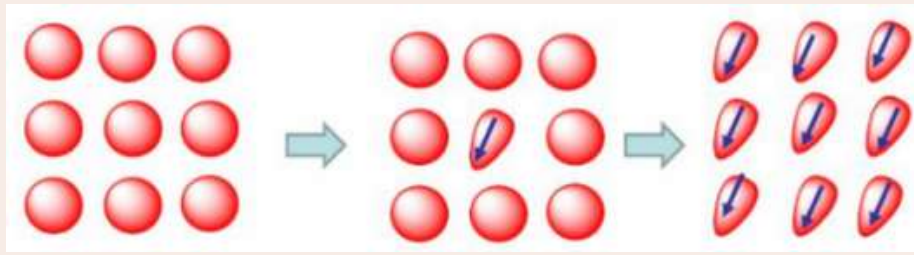
- j'ai pas trop d'explication
- il a pas l'air de vraiment s'y intéressé
- je vais lui demandé d'où ça sort (parce que google connaît pas)
- je vous tiens au jus



### c. Interaction de London (dipôle instantané-dipôle instantané)

Elles sont aussi appelées « **forces de dispersion** ».

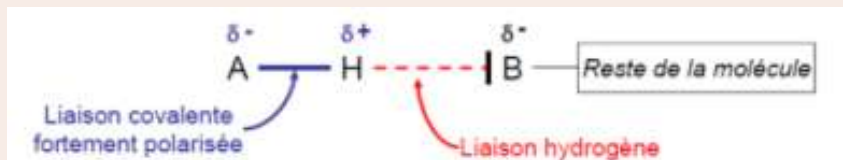
Les interactions de London apparaissent **spontanément** dans un matière faite de molécules **apolaires**. Il faut noter que la position des électrons n'est pas fixe, mais **probable**. C'est à dire que lorsqu'on parle d'électrons, ils ont une **probabilité de se situer à un endroit**, mais ils bougent tout le temps. On a constamment des modifications du nuage d'électrons. Parfois, les électrons vont se retrouver en plus grande partie à un endroit de la molécule, créant une **polarité transitoire**. Le moment dipolaire des molécules peut être dû au hasard mais aussi à la température ou au champ magnétique (liste non exhaustive). C'est ce qu'on appelle un **dipôle instantané**. Ce dipôle instantané va ensuite influencer les molécules d'à coté, les polarisant également. On va alors avoir une structuration de la matière basée sur ces interactions entre dipôles instantanés.



Les interactions de Van der Waals sont donc la somme de toutes les interactions ci-dessus. Soit :  
 Énergie de Van der Waals = énergie de Keesom + énergie de Debye + énergie de London  
 L'énergie se calculant en  $1/d^7$ , ce qui rend les interactions très sensibles à la distance.

### 3. Liaisons hydrogènes

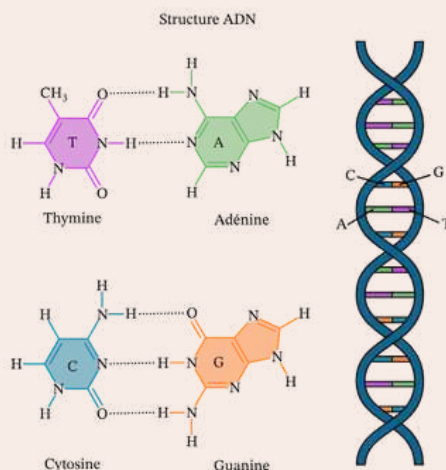
Il s'agit d'un cas particulier d'interaction dipôle-dipôle. Elle se produit lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un **atome très électronégatif** ( $F > O > N > Cl$ ) interagit avec le **doublet non-liant** d'un autre atome. Il faut que le DNL soit accessible spatialement pour que la liaison se fasse. Il s'agit de **la plus forte des liaisons intermoléculaires ou non covalentes** avec une énergie comprise entre 5 et 30 kJ/mol.



Ces liaisons hydrogènes vont être très importantes pour la structuration de la matière. C'est une liaison qui est directive : pour qu'elle puisse avoir lieu les trois atomes doivent être **colinéaires** (=alignés) avec une longueur qui varie entre 2,5 et 3,2 Å (c'est pas mon cours si jamais vous ne comprenez pas cette notion regardez les cours de Charlotte ou de biomol).

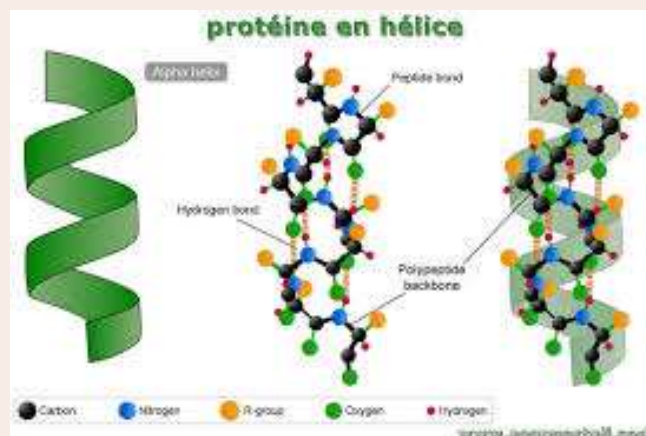
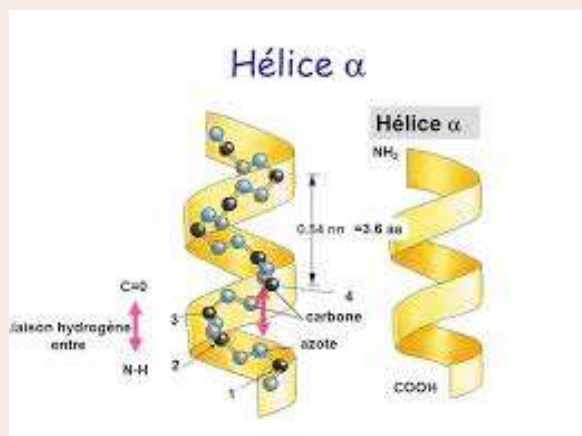
On va retrouver ce type de liaison surtout **dans l'eau**.

les liaisons hydrogènes vont être fondamentales dans plein d'organisation tel que la structure de l'ADN ou celle des protéines. En effet, elles sont responsables de la complémentarité des bases d'ADN. L'adénine et la thymine font 3 liaisons hydrogènes tandis que la cytosine et la guanine en font 3.





Les liaisons hydrogènes sont également impliquées dans les hélices  $\alpha$  et  $\beta$  des protéines, elles se font entre l'hydrogène d'un carbonyle et un azote. Elles vont ainsi permettre de stabiliser les protéines et de maximiser les interactions de Van der Waals.



Les liaisons hydrogènes peuvent être **intermoléculaires** (entre les molécules) mais aussi être **intramoléculaires** (au sein d'une molécule) ce qui va entraîner des **conséquences physico-chimiques** importantes.

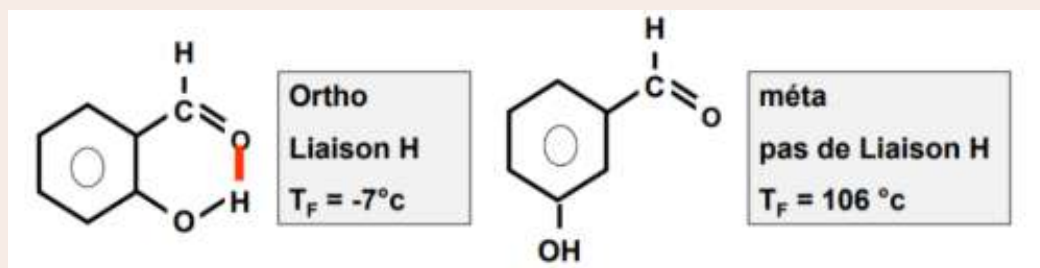
Exemple de l'aldéhyde salicylique :

L'aldéhyde salicylique présente plusieurs isomères : **para, méta, ortho**.

En position **ortho**, une liaison hydrogène intramoléculaire se forme entre le C=O et le O-H : les molécules interagissent peu entre elles et leur température de fusion est  $-7^{\circ}\text{C}$  (ce composé est liquide à température ambiante).

En position **méta**, la température de fusion sera de  $106^{\circ}\text{C}$ , la liaison hydrogène intramoléculaire ne peut pas se faire, mais il y aura des **liaisons hydrogènes INTERmoléculaires**.

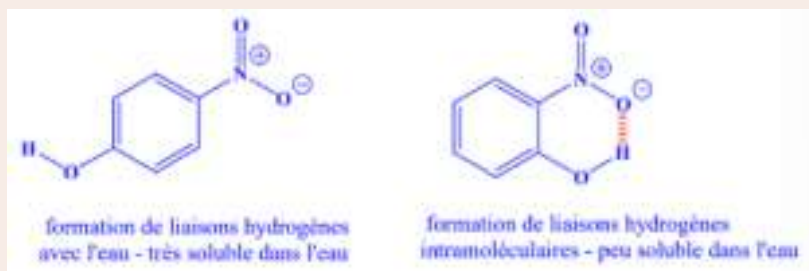
Il y aura tout un réseau de liaisons hydrogènes entre les molécules, ce qui permettra de maintenir une certaine unité entre les molécules. La température de fusion est plus élevée car il faudra plus d'énergie pour casser toutes ces liaisons intermoléculaires.





### Exemple du nitrophénol :

Le para-nitrophénol forme des liaisons intermoléculaires avec l'eau : il est très soluble dans l'eau. L'ortho-nitrophénol est très peu soluble dans l'eau car l'OH et NO<sub>2</sub> forment une liaison hydrogène entre eux (les liaisons qui auraient pu se faire avec l'eau sont déjà mobilisées).



Les liaisons hydrogènes sont vraiment importantes pour expliquer les questions de fusion, d'ébullition, de réactivité et de solubilité. Elles permettent d'expliquer certaines propriétés de l'eau en tant que solvant. On a vu les molécules d'eau sont polaires, elles constituent un milieu avec une forte constante diélectrique (78,5). L'eau est un bon solvant pour les molécules polaires. Les interactions entre l'eau et les composés ionique ou polaires sont des interactions qui sont stabilisantes. On parle de solvatation. Le sel de cuisine est soluble dans l'eau, car l'eau est capable de dissocier les molécules (séparer le Na<sup>+</sup> du Cl<sup>-</sup>) et de la solvater.

**On a presque fini, la fiche est hyper dense, je suis vraiment désolée, je fais de mon mieux. S'il y a besoin, prenez une pause, là l'important c'est la compréhension.**

### 4. Interactions hydrophobes

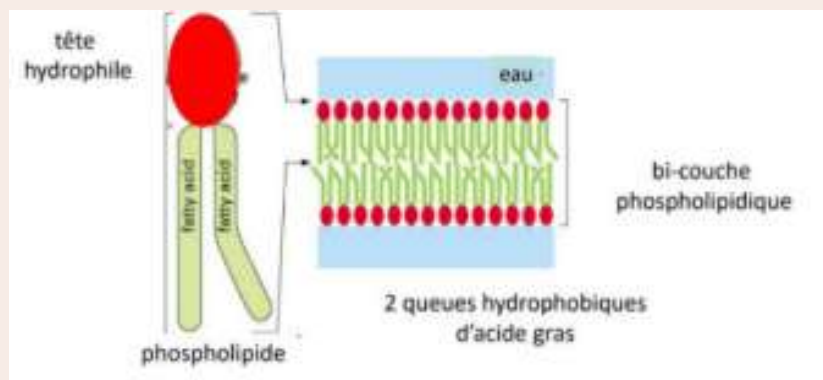
On parle en réalité d'un « effet » hydrophobe qui permet aux **molécules apolaires de minimiser le contact avec l'eau**. C'est un effet qui tire son explication dans l'arrangement des molécules plutôt qu'une véritable attraction. Les interactions hydrophobes sont des **forces d'attraction** qui permettent aux molécules de même nature de s'associer. Ce n'est **jamais une force de répulsion**. Ainsi, l'hydrophobie signifie que les molécules de même nature se rassemblent pour éviter le contact avec l'eau.



L'exemple le plus simple que vous connaissez tous d'hydrophobie, c'est le mélange d'eau (solvant polaire) et d'huile (solvant apolaire). Les deux substance ne se mélangent pas. En fait l'interaction est plus favorable entre les molécules d'huiles entre elles et les molécules d'eau entre elles.



Cette interaction va intervenir dans le repliement 3D des protéines et autres grosses molécules ou dans le regroupement des grands groupes de molécules comme dans les membranes plasmiques. Dans les membranes plasmiques, les phospholipides sont des lipides à tête hydrophile et et queue hydrophobe (ou lipophile). L'organisation de la bicouche lipidique est ainsi faite grâce aux interactions hydrophobes.



Tut'Help: si vous regardez bien les têtes hydrophiles sont au contact de l'eau et les queues hydrophobes sont à l'intérieur de la bicouche lipidique (là où il n'y a pas d'eau).



### III. Solvants

Les interactions hydrogènes vu ci-dessus interviennent dans un phénomène de solvatation. Il est donc important de bien choisir son solvant avant de se lancer dans une réaction chimique.

Solvant polaire	Protique	Donneurs de liaisons hydrogènes : $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{MeOH}$ , $\text{EtOH}$ , $\text{CH}_3\text{COOH}$ Une molécule polaire protique sera soluble dans un solvant polaire protique (formation de liaisons hydrogènes)
	Aprotique	Accepteurs de liaisons hydrogènes : Acétone, $\text{CHCl}_3$ , THF Une molécule polaire aprotique sera soluble dans un solvant polaire aprotique
Solvant apolaire	-	$\text{CCl}_4$ , Cyclohexane Une molécule apolaire sera soluble dans un solvant apolaire

Tut'Help : Alors ce tableau est à connaître par cœur, c'est important les gars même si c'est chiant. En gros il faut retenir qu'il y a **3 types de solvants** :

- **polaire protique**
- **polaire aprotique**
- **apolaire**



On est bien d'accord que c'est un peu compliqué d'apprendre ça comme ça, je vais vous aider un peu à comprendre comment déterminer face à quel type de solvant on est.

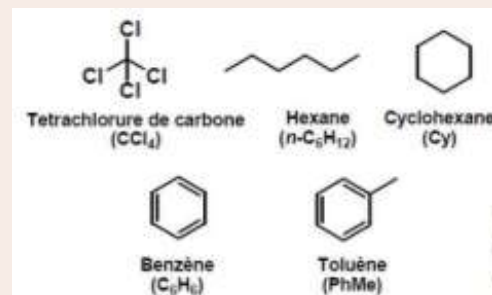
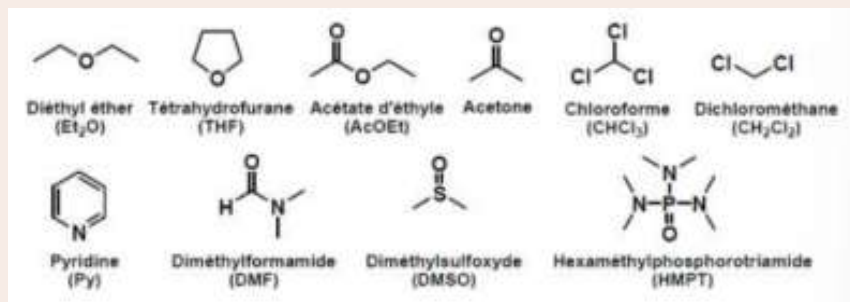
Polaire et apolaire vous savez ce que ça veut dire maintenant. **Protique** signifie que notre molécule va **donner des liaisons hydrogène** alors que **aprotique** c'est l'inverse. Pour donner des liaisons hydrogènes, bah il faut des hydrogènes (c'est un peu compliqué sinon). Donc une molécule **polaire avec hydrogène=polaire protique**. Une molécule **polaire sans hydrogène= polaire aprotique**. Maintenant que vous avez compris, **petit mémo: le suffixe "a" de aprotique désigne un manque, ici les solvants aprotiques manquent d'hydrogènes.**

Une molécule sera soluble dans un solvant qui possède les mêmes propriétés qu'elle (soluté polaire protique dans solution polaire protique). **Qui se ressemble s'assemble !**

Pour terminer, on rappelle que l'eau est un très bon solvant pour les molécules polaires (comme le sel) grâce aux liaisons hydrogènes qu'elle fait. Ainsi, les interactions stabilisantes entre l'eau et le composé ionique ou polaire induit un phénomène de solvatation des ions en solution. L'eau est capable de dissocier les molécules d'un réseau cristallin. Plus l'ion chargé est petit, plus il sera solvatoé facilement. Les molécules d'eau sont très polaires ( $\mu=1,85\text{D}$ ) avec une forte constante diélectrique ( $\epsilon=78,5$ ). L'eau est un excellent solvant des molécules polaires, plus l'ion est chargé et petit, plus il sera facilement solubilisé.



Je vous mets ici la tronche des molécules à connaître (si ça vous aide c'est bénéf, sinon laissez tomber).



C'est fini. Je répète : **C'EST FINI**. Ce qui veut dire que maintenant on pose vraiment toutes les questions du monde parce que vous avez la fiche complète.

Elle est hyper dense les gars, j'ai fait au mieux, j'espère que ça ira quand même.

Maintenant place aux dédis:

Dédi à Jade, c'est ton année meuf!

Dédi au chat de la BU de Carlone qui vivait sa meilleure vie

Dédi à mon chat aussi, comme ça pas de jaloux

Dédi à mes fillotes, vous avez toutes l'air plus que bien parties, ça va le faire, moi j'y crois

Dédi à Youngmin, ma co-marraine

Dédi à Mame Diara, ça va le faire, tu vas voir

Dédi à Anne Roumanoff sur qui j'ai gentiment envoyé un parasol d'eau en pleine averse (ne me laissez pas en charge d'une terrasse de restaurant, je décuple ma maladresse...)

Dédi au resto dans lequel je bosse, parce que j'ai kiffé ma saison avec eux et que je continue de m'éclater

Dédi à mon groupe d'amis du lycée, on ne s'est pas perdus de vue malgré nos études et ça c'est incroyable.

Dédi à mon meilleur pote qui ne comprend toujours pas ce que je fais (c'est réciproque je peux pas râler)

Dédi à ma meilleure amie et à son soutien sans faille

Dédi à Roxane (je ne sais même pas dans quel pays elle est)

Dédi à mon papi qui n'aurait sans doute pas compris pourquoi je m'amuse à faire des études mais qui je l'espère et quand même un peu fière de là où il est

Dédi au tutorat, une expérience magnifique avec des gens qui le sont tout autant

Dédi à mes co-tut d'amour, elles sont incroyables je vous jure

Dédi à vous, et à vos messages qui me vont droits au cœur, vous êtes merveilleux

Dédi (dernière mais pas des moindres) à Célia (Céliaphasie), mon repère de la LAS2 et une personne magnifique, qui en plus sera une super dentiste

Je vous fais plein de bisous et s'il y a un problème, vous savez où me trouver.