

1 Les interactions de Van der Waals

1.1 Définition

Les molécules n'ont pas d'existence individuelle en phase solide ou liquide. La cohésion de phases solide ou liquide nécessitent l'existence de forces d'interactions intermoléculaires : les liaisons de Van der Waals.

Les interactions de Van der Waals sont des liaisons faibles de type intermoléculaire qui s'exerce entre les molécules d'une substance.

Remarque : Les liaisons covalentes sont des liaisons intramoléculaires qui s'établissent entre les atomes d'une même molécule.

1.2 Formation des interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont des interactions attractives de type électrique entre des molécules.

Par exemple, les molécules polaires sont globalement neutres mais elles présentent un centre des charges partielles positives et un centre des charges partielles négatives. Il s'exerce alors une force électrique globalement attractive entre les centres des charges partielles positives et les centres des charges partielles négatives des différentes molécules.

Remarque : Il existe des liaisons de Van der Waals pour toutes les molécules y compris celles qui sont apolaires.

Les interactions de Van der Waals ont trois origines différentes qui s'additionnent.

1.3 Énergie des interactions de Van der Waals

L'énergie mise en jeu dans une interaction de Van der Waals est faible. Elle est de l'ordre de 1 à une dizaine de $kJ.mol^{-1}$. Elle est cent fois moins importante que l'énergie d'une liaison covalente.

Énergie de liaison de Van der Waals de la molécule de chlorure d'hydrogène HCl

Pour le chlorure d'hydrogène HCl gazeux à température ambiante (298 K) et pression atmosphérique (1 atm).

$$E_{HCl} = 1 - 2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1.4 Influence des interactions de Van der Waals entre les molécules

1.4.1 Sur les propriétés physiques

Les interactions de Van der Waals assurent la cohésion des composés moléculaires. Plus ces interactions sont importantes, plus les températures de changement d'état sont élevées.

Exemple :

Les alcanes à longue chaîne ont des températures d'ébullition plus élevées que ceux à courte chaîne.

$$t_{eb}^{\circ}(\text{CH}_4) = -161,5\text{ }^{\circ}\text{C} \quad t_{eb}^{\circ}(\text{C}_3\text{H}_8) = -42,1\text{ }^{\circ}\text{C}$$

1.4.2 Sur les propriétés chimiques

Les interactions de Van der Waals peuvent avoir des effets sur les réactions chimiques. Elles peuvent modifier les conditions nécessaires pour qu'une réaction chimique se produise.

Exemple :

Dans les réactions organiques, les interactions de Van der Waals entre les réactifs influencent leur orientation dans l'espace et leur réactivité.

Les interactions de Van der Waals stabilisent les intermédiaires réactionnels. Elles influencent ainsi la vitesse et la sélectivité des réactions.

1.5 Influence des interactions de Van der Waals dans les systèmes biologiques

1.5.1 Structure tertiaire et quaternaire des protéines

Les forces de Van der Waals jouent un rôle clé dans l'organisation des protéines à différents niveaux. Elles permettent :

- Le repliement et la stabilisation de la structure tertiaire en favorisant l'agrégation des résidus hydrophobes et l'empilement des cycles aromatiques.
- Le maintien des interactions entre sous-unités dans la structure quaternaire, influençant ainsi les propriétés fonctionnelles des complexes protéiques.

Exemple :

L'hémoglobine modifie son affinité pour le dioxygène grâce aux forces de Van der Waals qui stabilisent différentes conformations.

1.5.2 Interaction antigène anticorps

L'interaction entre un antigène et un anticorps repose sur des liaisons non covalentes, parmi lesquelles les forces de Van der Waals jouent un rôle essentiel. Ces forces sont des interactions faibles qui contribuent à la stabilisation du complexe antigène-anticorps.

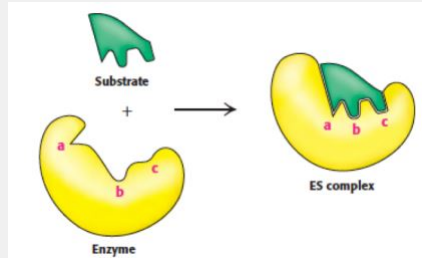
Les forces de Van der Waals permettent une interaction entre les atomes de l'antigène et ceux des régions hypervariables (CDR) de l'anticorps, favorisant un bon ajustement moléculaire.

1.5.3 Interaction enzyme-substrat

Les forces de Van der Waals aident à l'ajustement du substrat dans le site actif de l'enzyme en favorisant des contacts étroits.

Elles participent à l'effet d'ajustement induit, où la conformation de l'enzyme peut légèrement se modifier pour mieux interagir avec le substrat.

Modification de la conformation de l'enzyme induite par l'entrée partielle du substrat

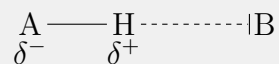


2 La liaison hydrogène

2.1 Définition

La liaison hydrogène est une catégorie particulière de forces intermoléculaires attractives résultant de l'interaction dipôle-dipôle entre un atome d'hydrogène lié à un atome A fortement électronégatif (oxygène O, azote N et fluor F) et un autre atome fortement électronégatif (oxygène O, azote N et fluor F), appartenant à une molécule (|B), situé à proximité de l'atome d'hydrogène.

Représentation de la liaison hydrogène

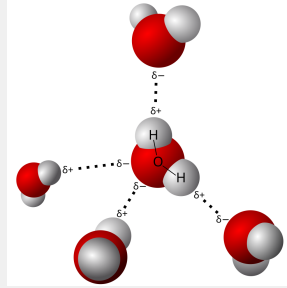


- A est un atome électronégatif tel que O, N ou F
- |B est une molécule possédant un atome avec doublets libres (O, N ou F)
- La liaison symbolisée par des tirets est dite liaison hydrogène.

2.2 Formation de la liaison hydrogène

Lorsque l'hydrogène est lié à un atome d'azote N, d'oxygène O ou de fluor F, il existe une différence significative d'électronégativité entre l'hydrogène et l'autre atome. De ce fait, la densité électronique est attirée vers cet atome, laissant l'hydrogène avec un manque de densité électronique et l'autre atome a un excès de densité électronique. Cela entraîne une charge positive partielle (δ^+) pour l'atome d'hydrogène et une charge partielle négative (δ^-) pour l'autre atome.

Pour combler le manque de densité électronique, l'atome d'hydrogène va donc "s'attaquer" aux doublets non liants.



Remarque : Les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau ne sont pas les seules pouvant exister. Il existe aussi, par exemple, des liaisons hydrogène entre molécules d'ammoniac ou entre molécules d'eau et d'ammoniac.

2.3 Énergie d'une liaison hydrogène

L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de quelques dizaines de kJ.mol^{-1} , soit dix fois plus qu'une interaction de van der Waals typique et dix fois moins qu'une liaison covalente.

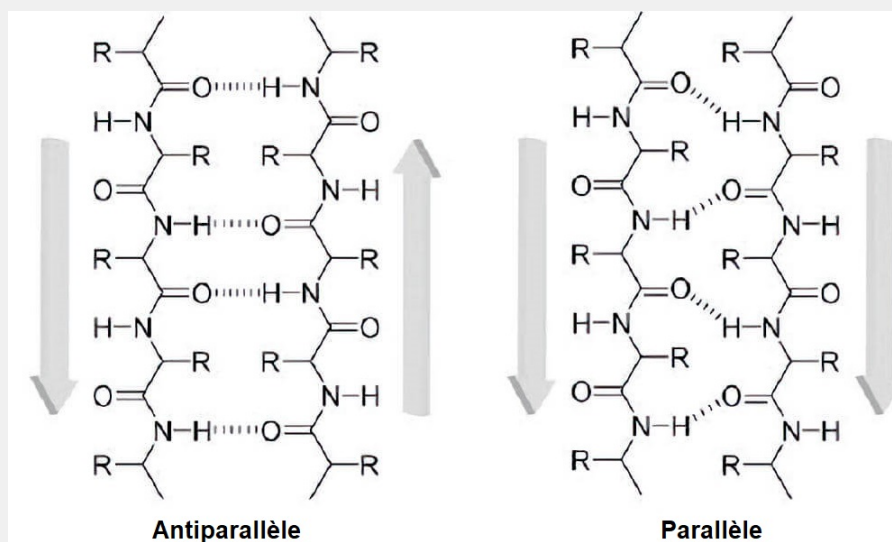
Énergie de la liaison hydrogène entre molécules d'eau

$$E_{\text{HCl}} = 25,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

2.4 Liaisons hydrogène et feuillets β des protéines

Les feuillets β sont une structure secondaire courante des protéines, formée par l'association de plusieurs brins polypeptidiques disposés en parallèle ou en antiparallèle par liaisons hydrogène entre les groupes NH et CO du squelette peptidique des brins adjacents.

Feuillets β antiparallèle et parallèle



2.5 Influence des liaisons hydrogène intermoléculaires

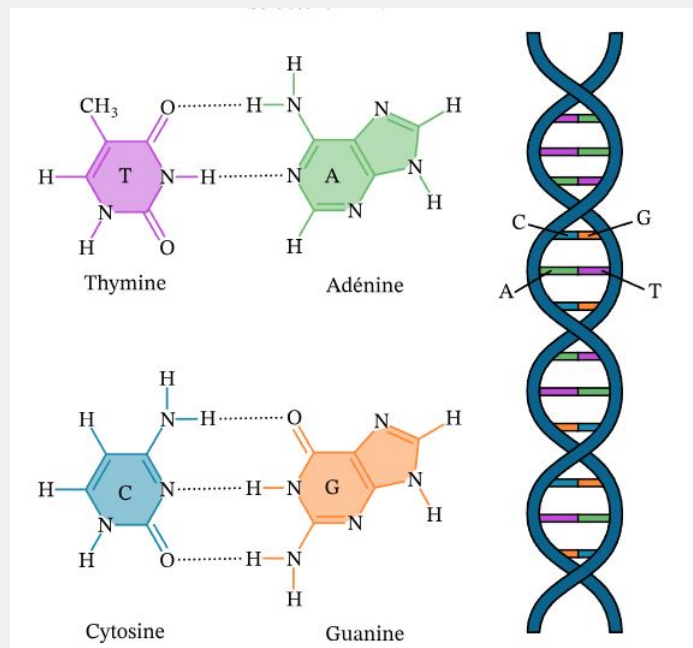
2.5.1 Complémentarité des bases de l'ADN

Les liaisons hydrogène régulent la structure et le fonctionnement de certaines des macromolécules biologiques les plus importantes, comme les brins à double hélice de l'acide désoxyribonucléique (ADN).

Il existe deux ou trois liaisons hydrogène entre des paires de bases azotées complémentaires dans l'ADN. Les liaisons hydrogène aident à maintenir la structure tridimensionnelle complexe en double hélice de l'ADN.

Il y a deux liaisons hydrogène entre les paires de bases complémentaires thymine (T) et adénine (A) et trois liaisons hydrogène entre les paires de bases complémentaires cytosine (C) et guanine (G).

Structure de l'ADN



2.5.2 Interaction enzyme-substrat

Les enzymes sont des protéines qui catalysent des réactions chimiques en facilitant la transformation d'un substrat en produit.

L'interaction entre une enzyme et son substrat repose sur plusieurs types de liaisons non covalentes, dont les liaisons hydrogène jouent un rôle crucial.

Les différents rôles des liaisons hydrogène dans l'interaction enzyme-substrat sont :

- d'aider à stabiliser la liaison entre l'enzyme et son substrat en assurant une complémentarité de forme et de charge au niveau du site actif.
- de maintenir le substrat dans une position optimale pour la catalyse.
- de stabiliser l'état de transition : Pendant la réaction enzymatique, des liaisons hydrogène peuvent se former entre l'enzyme et l'état de transition du substrat, abaissant ainsi l'énergie d'activation.

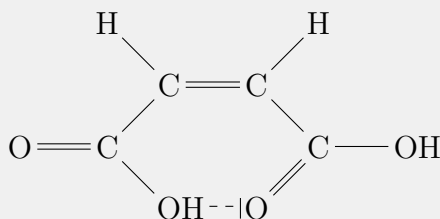
2.6 Influence des liaisons hydrogène intramoléculaire

2.6.1 Sur les propriétés physiques ou chimiques

L'acide fumarique et l'acide maléique sont deux isomères de l'acide but-2-ène-1,4-dioïque, avec des différences notables dans leur liaison hydrogène intramoléculaire et leur pKa.

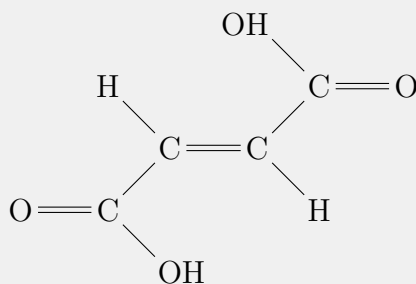
L'acide maléique possède deux groupes carboxyles du même côté de la double liaison (isomère Z de l'acide but-2-èn-1,4-dioïque), ce qui permet la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre ces groupes. Cette interaction stabilise l'anion (perte d'un proton H^+ par l'acide maléique), ce qui rend la première acidité plus forte (pK_a plus bas).

Liaisons hydrogène intramoléculaire de l'acide maléique



Dans l'acide fumarique, les groupes carboxyles sont de part et d'autre de la double liaison (isomère E de l'acide but-2-èn-1,4-dioïque), ce qui empêche la formation d'une liaison hydrogène intramoléculaire. Chaque groupe carboxyle est donc plus indépendant dans sa perte d'un proton H^+ .

Absence de liaisons hydrogène intramoléculaire de l'acide fumarique



Les deux pK_a de l'acide maléique et de l'acide fumarique sont les suivants :

- Acide maléique : $pK_{a1} = 1,83$ et $pK_{a2} = 6,59$
- Acide fumarique : $pK_{a1} = 3,03$ et $pK_{a2} = 4,44$

Le premier pK_a de l'acide maléique est plus petit que celui de l'acide fumarique à cause de la présence de la liaison hydrogène intramoléculaire présente dans l'acide maléique.

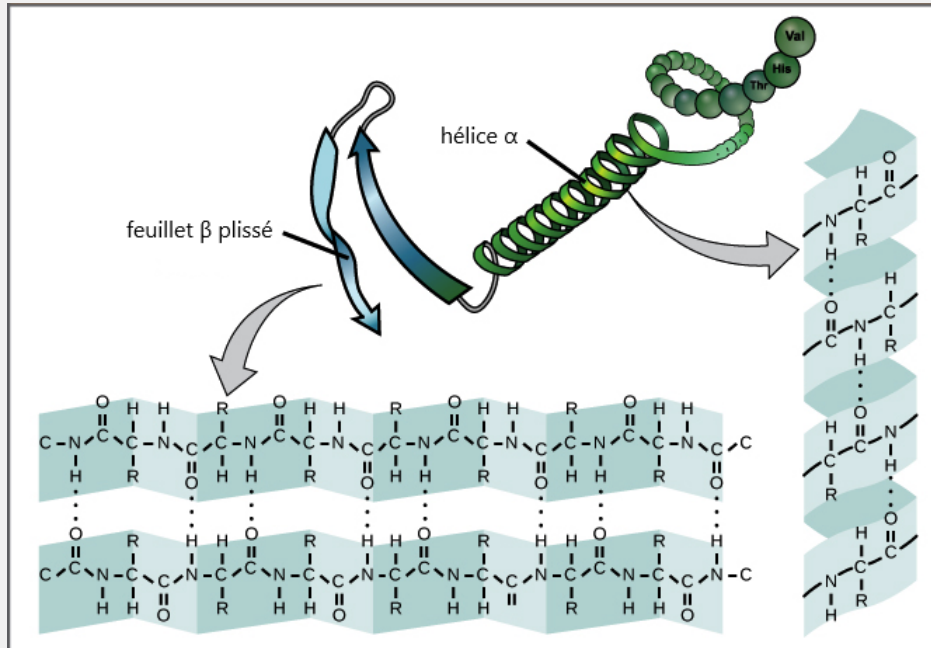
Par contre, le deuxième pK_a de l'acide maléique est plus élevé que celui de l'acide fumarique parce que, une fois le premier proton perdu, la charge négative empêche la formation de la liaison hydrogène.

La présence de la liaison hydrogène intramoléculaire dans l'acide maléique influence considérablement sa dissociation en abaissant son premier pK_a mais en augmentant le second.

2.6.2 Sur la structure d'une molécule : structure secondaire des protéines

La structure secondaire, désigne les structures pliées localement qui se forment dans un polypeptide à cause des interactions entre les atomes. Les types les plus courants de structures secondaires sont l'hélice α et le feuillet β plissé. Les deux structures sont maintenues par des liaisons hydrogène, qui se forment entre l'atome d'oxygène du groupement carbonyle ($C=O$) d'un acide aminé et l'atome d'hydrogène du groupement amine ($N-H$) d'un autre acide aminé.

Dans une hélice α , le groupement carbonyle ($C=O$) d'un acide aminé est lié par une liaison hydrogène à l'atome d'hydrogène du groupe amine ($N-H$) d'un acide aminé situé quatre acides aminés plus bas dans la chaîne. (Par exemple, le groupement carbonyle de l'acide aminé 1 constitue une liaison hydrogène avec le $N-H$ de l'acide aminé 5.) Ce modèle de liaison tire la chaîne polypeptidique et lui confère une structure hélicoïdale semblable à un ruban enroulé.



3 Les solvants

3.1 Définition

Une solution est constituée d'un solvant (espèce très majoritaire) et de solutés (espèces minoritaires).

Les solvants sont usuellement classés en deux catégories :

- les solvants polaires, constitués de molécules polaires ;
- les solvants apolaires, constitués de molécules apolaires.

3.2 Miscibilité

Deux solvants sont miscibles s'ils peuvent se mélanger en ne formant qu'une seule phase.

- Les solvants polaires sont plutôt miscibles avec les solvants polaires.
- Les solvants apolaires sont plutôt miscibles avec les solvants apolaires.

Exemple 1 :

L'eau et l'éthanol sont miscibles. Ce sont tous deux des solvants polaires. Il peut s'établir des liaisons hydrogène entre les deux molécules.

Exemple 2 :

L'eau et le cyclohexane ne sont pas miscibles. L'eau est un solvant polaire alors que le cyclohexane est un solvant apolaire. Les interactions eau/eau et cyclohexane/cyclohexane sont plus favorables que les interactions eau/cyclohexane.

Exemple 3 :

Le cyclohexane et l'éthanol sont miscibles dans le cas du mélange d'une faible proportion de l'un dans l'autre (miscibilité partielle). La chaîne carbonée hydrophobe de l'éthanol engage des interactions de Van der Waals avec le cyclohexane.

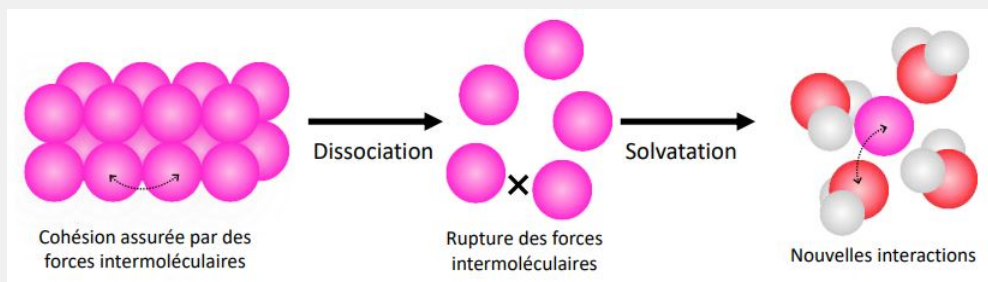
4 Mise en solution d'une espèce chimique

4.1 Mise en solution d'un composé moléculaire

La mise en solution d'une espèce chimique s'effectue en trois étapes :

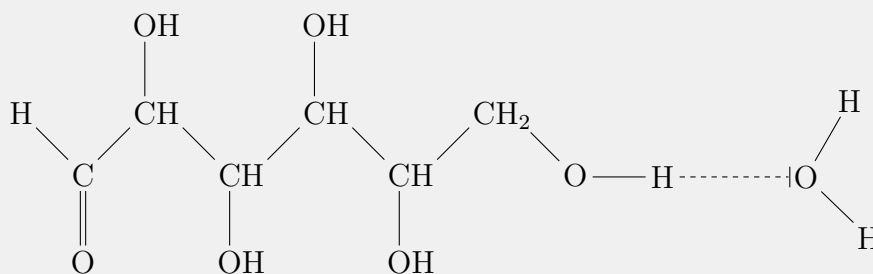
- la dissociation, au cours de laquelle les forces intermoléculaires entre les molécules de soluté (molécules du composé moléculaire A) sont rompues ;
- la solvatation, au cours de laquelle de nouvelles interactions entre les molécules de soluté et celles du solvant sont créées ;
- la dispersion : sous l'effet de l'agitation des molécules de solvant, les molécules de soluté et celles qui les solvant se dispersent dans le liquide.

Dissociation et solvatation d'un composé moléculaire



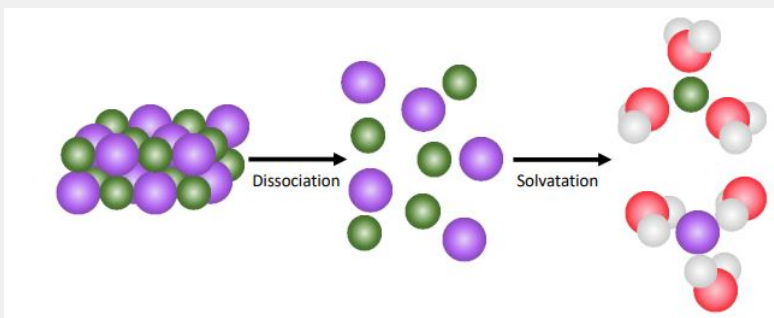
Exemple :

Le glucose, composé polaire, est soluble dans l'eau. Les interactions qui s'établissent entre le soluté et l'eau sont de type liaisons hydrogène et interactions de van der Waals. Les interactions de van der Waals existent toujours quelle que soit la nature du soluté ou du solvant.



4.2 Mise en solution d'un solide ionique

Comme pour les composés moléculaires, la dissolution d'un composé ionique peut être modélisée par les trois étapes suivantes : la dissociation, la solvatation et la dispersion.



5 Application expérimentale : l'extraction liquide liquide

5.1 Définition

On appelle extraction par solvant l'opération qui consiste à séparer plusieurs constituants d'un mélange à l'aide d'un composé fluide, appelé solvant. La mise en contact intime du mélange et du solvant doit provoquer l'apparition de deux phases.

Elle permet de séparer deux ou plusieurs composés formant une phase liquide homogène, à l'aide d'un troisième composé liquide, non totalement miscible à cette première phase, et constituant une deuxième phase liquide.

5.2 Le principe de l'extraction

Le solvant d'extraction doit vérifier trois conditions pour être utilisé :

- l'espèce chimique à extraire est plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant de départ ;
- le solvant d'extraction n'est pas miscible au solvant de départ ;
- le solvant doit être celui qui présente le moins de risques possibles.

5.3 Le protocole expérimental

L'extraction liquide-liquide d'une espèce chimique s'effectue selon les étapes suivantes :

- Ajouter le solvant d'extraction à la solution à extraire.
- Verser le mélange dans l'ampoule à décanter.
- Boucher l'ampoule à décanter.
- Agiter énergiquement l'ampoule à décanter et dégazer régulièrement.
- Laisser reposer le mélange (décantation), ampoule débouchée, jusqu'à ce que les liquides soient complètement séparés.
- Placer un récipient sous le robinet de l'ampoule à décanter afin de récupérer le premier liquide. Lorsque la surface de séparation des liquides est proche du robinet, ralentir le débit de ce dernier (goutte à goutte) jusqu'à l'écoulement total du premier liquide.
- Placer un autre récipient pour récupérer le second liquide.

Protocole d'une extraction liquide-liquide

