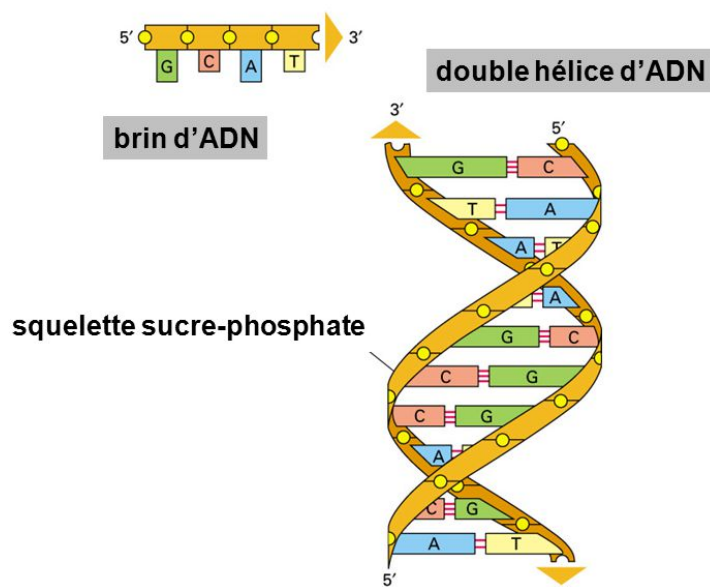


## 2.3 Liaisons hydrogène et organisation spatiale

**Dans l'eau** solide (la glace), chaque atome d'hydrogène d'une molécule d'eau peut donner une liaison hydrogène avec le doublet non liant situé sur un atome d'oxygène d'une molécule d'eau voisine. De plus, chaque molécule peut recevoir deux liaisons hydrogènes grâce aux doublets non liants de l'atome d'oxygène. On observe expérimentalement un arrangement tétraédrique des atomes d'hydrogène autour de l'atome d'oxygène avec deux liaisons covalentes O-H ( $d = 101 \text{ pm}$ ) et deux liaisons hydrogène ( $d = 175 \text{ pm}$ ). Cette structure particulière présente une grande proportion de vide. Ceci a comme conséquence la faible masse volumique de l'eau solide, qui est plus faible que celle de l'eau liquide, ce qui est très rare. Ainsi, la glace flotte sur l'eau.

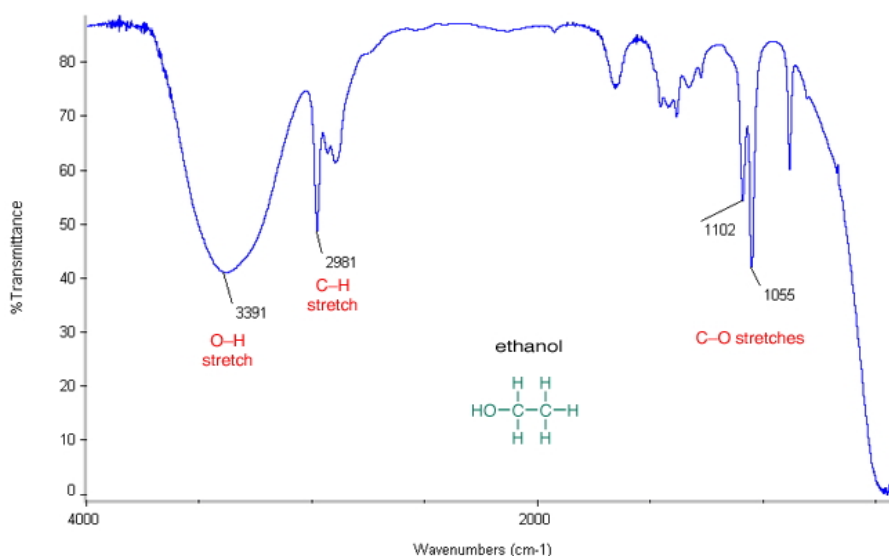
**L'ADN** (acide désoxyribonucléique), est une macromolécule constituée de deux brins hélicoïdaux s'enroulant autour d'un axe pour former une double hélice. Cette structure est maintenue grâce à la formation de liaisons H entre les paires de bases azotées qui constituent les brins hélicoïdaux : l'adénine et la thymine d'une part ; la cytosine et la guanine d'autre part.



## 2.4 Liaison hydrogène et spectroscopie

Lors qu'une liaison H est établie entre une espèce A-H et une espèce B, la liaison A-H est affaiblie. Cette liaison est donc plus longue qu'en l'absence d'une liaison H. Ce phénomène peut être observé en spectroscopie vibrationnelle, notamment en spectroscopie infrarouge.

La liaison O-H d'une fonction alcool (à l'état gazeux) produit une **bande d'absorption fine** à un nombre d'onde  $\sigma = 3600 \text{ cm}^{-1}$ . Lorsqu'une liaison H est présente (en phase condensée (à l'état liquide ou solide)), la bande d'absorption devient **plus large** et son nombre d'onde est diminué à  $\sigma = 3300 \text{ cm}^{-1}$ .



Ceci s'observe également sur les acides carboxyliques, qui ont tendance à former des dimères en phase condensée (état liquide ou solide). La bande d'absorption de la liaison O-H est fortement décalée vers les bas nombre d'onde, et se situe à  $\sigma = 3000 \text{ cm}^{-1}$ .

## 3 CARACTÉRISTIQUES DES SOLVANTS, DISSOLUTION

### 3.1 Caractéristiques d'un solvant

#### 3.1.1 Permittivité relative : solvant dissociant, solvation des ions

Rappelons l'expression de l'énergie d'interaction coulombienne entre deux ions, dans un milieu homogène :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r}$$

Plus la **permittivité relative** (ou **constante diélectrique**)  $\epsilon_r$  du solvant est élevée, plus l'interaction attractive entre deux ions de signes opposés est faible. Ainsi, plus la permittivité relative  $\epsilon_r$  est élevée, plus il est probable de rencontrer des ions isolés de leur contre-ion. À l'inverse, dans les solvants caractérisés par des faibles constantes diélectriques, on rencontre des **paires d'ions** dû à une forte attraction mutuelle.

Les solvants dans lesquels existent des paires d'ions non séparées sont dits **non dissociants**. Les solvants pour lesquels les ions sont isolés sont dits **dissociants**.

On admet que les solvants se classent en trois groupes selon la valeur de leur constante diélectrique  $\epsilon_r$  :

- $\epsilon_r \leq 10$  : solvants non dissociants
- $10 \leq \epsilon_r \leq 40$  : solvants moyennement dissociants
- $40 \leq \epsilon_r$  : solvants dissociants

**Exemple :** Considérons une solution de KCl de concentration  $c_0 = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

- Dans l'acide acétique ( $\epsilon_r = 6,2$ ), on observe 99,9% de paires d'ions.
- Dans le méthanol ( $\epsilon_r = 32,7$ ), on observe 44% de paires d'ions.
- Dans l'eau ( $\epsilon_r = 78,5$ ), on n'observe aucune paire d'ions.

**Remarque :** Un solvant fortement dissociant, donc caractérisé par une forte constante diélectrique  $\epsilon_r$  permet une **solvation efficace des ions**.

### 3.1.2 Moment dipolaire : solvation des ions et des molécules polaires

Un solvant constitué de molécules caractérisées par un fort moment dipolaire  $\mu$  est un solvant **ionisant** : il a tendance à provoquer la formation d'une **paire d'ions** d'un soluté partiellement ionique.

**Remarque :** Un solvant caractérisé par un **moment dipolaire élevé** permet également une **bonne solvation des ions**, grâce à l'interaction coulombienne dipôle-ion, et une **bonne solvation des molécules polaires**, grâce à l'interaction de Keesom (dipôle-dipôle).

**Polarité des solvants :** on peut ranger les familles de solvants selon leur polarité croissante : alcanes < éthers < cétones/esters < alcools < eau et acides carboxyliques.

### 3.1.3 Proticité du solvant

Un solvant **protique** (ou **protogène**) est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de protons  $\text{H}^+$ . Un solvant **aprotique** (ou **aprotogène**) ne possède pas cette propriété.

**Remarque :** L'eau, les alcools et les acides carboxyliques sont des solvants protiques. Les solvants protiques établissent des liaisons hydrogène avec les molécules ou les anions capables de les recevoir, leur assurant une bonne solvation.

### 3.1.4 Classification des solvants

Les solvants sont généralement classés en trois catégories :

- Les solvants polaires protiques : l'eau, les alcools, les acides carboxyliques.

— Les solvants polaires aprotiques : le DMSO (diméthylsulfoxyde), le DMF (diméthylformamide), l'acétone.

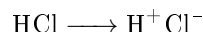
— Les solvants apolaires aprotiques : le cyclohexane, l'hexane, le toluène, le THF (tétrahydrofurane)

## 3.2 Dissolution d'un composé, solvation

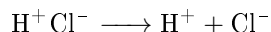
### 3.2.1 Dissolution dans le solvant eau, hydratation

La mise en solution aqueuse de composés possédant des liaisons partiellement ioniques, HCl par exemple, s'effectue en trois étapes successives :

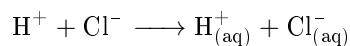
— Étape d'**ionisation** : création d'une paire d'ions.



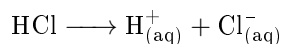
— Étape de **dissociation** : séparation de la paire d'ions.



— Étape de **solvatation** : établissement d'**interactions attractives stabilisantes** entre les ions et le solvant (hydratation dans le cas de l'eau).



Cette réaction de dissolution se résume par l'équation suivante :



#### Remarques :

- Lorsque le solvant et le soluté peuvent réaliser des liaisons hydrogène, par exemple lors de l'hydratation d'ions fluorures, ce sont les liaisons hydrogène qui contribuent le plus efficacement au phénomène de solvation.
- Lorsque le soluté est initialement ionique (NaCl,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , ...) il n'existe pas d'étape d'ionisation. La dissolution est donc seulement constituée des phases de dissociation et de solvation.

Un **électrolyte fort** est une substance ionique ou partiellement ionique dont la dissolution se traduit par un passage total en solution sous forme d'ions solvatés. Au contraire, une substance dont la dissolution conduit à un équilibre entre espèces ioniques solvatées et composé non dissocié électriquement neutre est un **électrolyte faible**.

### 3.2.2 Solvation en solvant non aqueux

La solvation n'est évidemment pas un phénomène propre au solvant eau. L'introduction d'une substance dans un solvant s'accompagne des étapes d'ionisation et de dissociation décrites plus haut, si les propriétés du solvant le permettent (moment dipolaire élevé et permittivité relative élevée), suivies d'un étape de solvation (établissement d'interactions attractives entre le constituant introduit et le solvant). Si les propriétés du solvant ne permettent pas de processus d'ionisation/dissociation, l'introduction de la substance se limite à la phase de solvation.

### 3.3 Solubilité d'un constituant, miscibilité entre deux solvants

Les interactions intermoléculaires influencent la **solubilité** d'un constituant dans un solvant et la **miscibilité** entre deux solvants. Pour savoir si un constituant est soluble dans un solvant ou si un solvant est miscible avec un autre solvant, on utilise la règle "*qui se ressemble, s'assemble*". En effet, plus les espèces ont des propriétés proches, plus les interactions intermoléculaires attractives sont fortes, et le mélange est favorisé.

Par exemple, l'acide éthanoïque (ou acide acétique)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est soluble dans le solvant eau (les deux molécules sont polaires protiques). En revanche, le diiode (apolaire) est peu soluble dans l'eau (polaire protique), mais est soluble dans le cyclohexane (apolaire aprotique).

L'eau et l'éthanol sont deux solvants totalement miscibles en toutes proportions (ce sont tous les deux des solvants polaires protiques), tandis que l'eau (polaire protique) et le cyclohexane (apolaire aprotique) sont non miscibles.