

AT6 : LES SOLVANTS MOLECULAIRES

On appelle solution une phase liquide qui contient une espèce chimique en très grande proportion appelée le solvant et une espèce chimique en très petite proportion appelée le soluté.

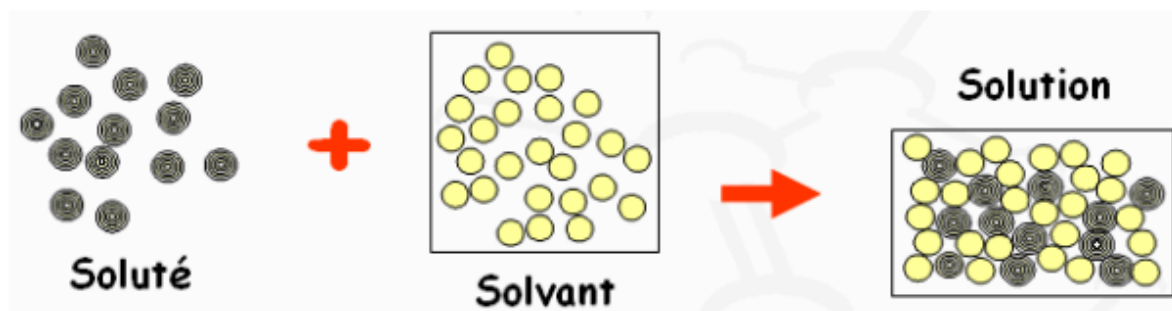
I. Interaction de solvation

I.1. Mise en solution d'une espèce neutre

Un soluté A est soluble dans un solvant S si les interactions A/S sont au moins aussi fortes que les interactions A/A et S/S.

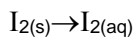
Lorsqu'une espèce chimique que l'on met en solution est neutre, la mise en solution se déroule en une seule étape de solvation au cours de laquelle sont créées les liaisons entre les molécules de solvant et les molécules de solutés. Ces dernières se retrouvent chacune entourées de molécules de solvants : couche de solvation.

La transformation physico-chimique s'écrit $A_{(pur)} \rightarrow A_{(solvaté)}$



Exemple :

Lors de la mise en solution du diiode I_2 solide dans l'eau, on obtient une solution aqueuse de diiode :



I.2. Mise en solution d'un composé ionique

La mise en solution d'un composé ionique se déroule en deux étapes

Effet ionisant et dispersant du solvant

Soit une molécule diatomique polarisée A-B ou un cristal ionique AB.

Dans un solvant polaire, la polarité de la liaison AB se renforce les charges positives se déplaçant dans un sens, les charges négatives en sens inverse, ce qui peut aller jusqu'à une rupture hétérolytique de la liaison : formation d'une paire d'ions A^+ et B^- qui restent liés par l'attraction électrostatique.

C'est l'**effet ionisant** du solvant, dû aux interactions de Van der Waals.

Cet effet augmente avec la polarité et la polarisabilité du solvant.

La paire d'ions est plus ou moins dissociée : c'est l'**effet dissociant** (ou dispersant) du solvant

La dissociation est d'autant plus importante que la constante diélectrique ϵ_r du solvant est élevée.

En effet pour savoir si le solvant est capable ou non de dissocier les paires d'ions isolés solvatés il faut comparer l'intensité de la force électrostatique qui relie les deux ions avec celle des forces de dispersion c'est-à-dire l'agitation thermique.

L'interaction entre les deux ions est donnée par la force de coulomb :

Dans le vide $F = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r^2}$ où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide

Dans le solvant $F = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^2}$ où ϵ_r est la permittivité diélectrique relative du milieu

La dissociation des paires d'ions dépend donc de la permittivité diélectrique relative du solvant ϵ_r .

Résultat :

La permittivité diélectrique du solvant mesure son pouvoir dispersant :

$\epsilon_r < 15$ le solvant est peu dispersant, les ions restent associés sous forme de paires d'ions

$\epsilon_r > 15$ le solvant est très dispersant, les ions sont dispersés et solvatés individuellement.

Exemple :

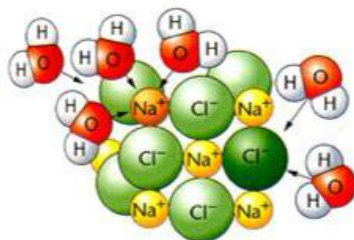
L'eau est un solvant très polaire ($p = 1,8$ D) et de constante diélectrique élevée ($\epsilon_r = 80$) donc fortement ionisant et dissociant. L'acide éthanoïque est fortement polaire mais beaucoup moins dissociant ($\epsilon_r = 6,2$) : les paires d'ions restent accolées : la solution n'est pas conductrice.

Solvation des ions

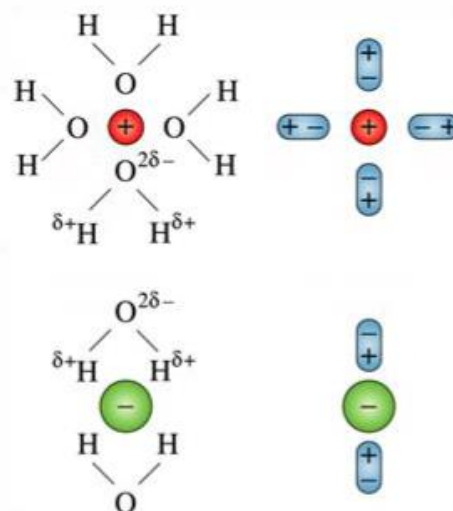
Les ions s'entourent dans un solvant polaire d'une sphère de solvation : les molécules de solvant s'orientent dans le champ électrique créé par l'ion. L'intensité de ces interactions est d'autant plus forte que la charge de l'ion est élevée et de que sa taille est faible.

Exemple : mise en solution de NaCl

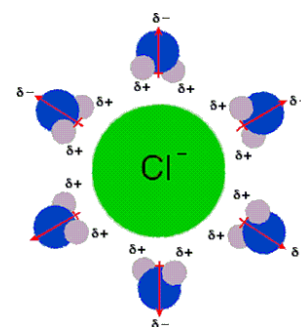
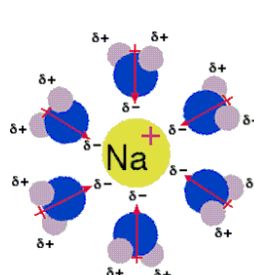
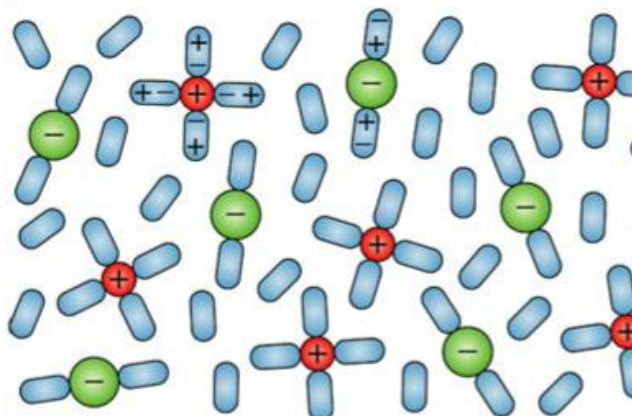
1^{ère} étape : **dislocation du cristal** avec **séparation des ions**
par les **molécules d'eau polaires**



2^{ème} étape : **solvation des ions** : les ions séparés s'entourent de **molécules d'eau polaires**



3^{ème} étape : **dispersion des ions** : les ions solvatés sont dispersés dans toute la solution : il va y en avoir partout !!



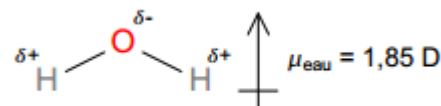
II. Classification des solvants

II.1. Propriétés des solvants

• Moment dipolaire

Le moment dipolaire caractérise le dipôle du solvant.

Plus le moment dipolaire des molécules du solvant est élevé, plus celui-ci favorise la formation et le maintien des charges. On dit qu'il augmente son pouvoir ionisant.



• Constante diélectrique

La constante diélectrique caractérise la permittivité du solvant.

Plus la constante diélectrique du solvant est élevée, plus le solvant favorise la séparation des atomes voire empêche les molécules de réagir. On dit qu'elle augmente son pouvoir dissociant.

• Proticité

Un solvant protique est un acide de Brönsted (susceptible de libérer un proton). Il établit des liaisons hydrogène avec les espèces portant des doublets non liants, les anions sont particulièrement bien solvatés.

Dans le cas contraire il est dit aprotique

II.2. Solubilité, miscibilité

La mise en solution d'une espèce chimique dans un solvant entraîne des réarrangements de structure qui s'accompagnent d'échanges énergétiques :

- Il faut fournir de l'énergie pour séparer les molécules du soluté pure : détruire les interactions entre ces molécules.

- Il faut fournir de l'énergie pour séparer les molécules du solvant initialement pur : détruire les interactions entre ces molécules.

- DE l'énergie est libérée lorsque de nouvelles interactions se créent entre les molécules du solvant et du soluté.

Ce bilan doit être favorable.

On classe les espèces chimiques en trois grandes catégories

- Espèce protique polaire : molécules polaires capables d'établir des liaisons hydrogènes
- Espèce aprotique polaire : molécules polaires ne pouvant pas établir des liaisons hydrogènes
- Espèce aprotique apolaire : molécules non polaires ne pouvant pas établir des liaisons hydrogènes

Qui se ressemblent s'assemblent : solutés polaires solubles dans solvants polaires
solutés apolaires solubles dans solvants apolaires

Solvants	Non-polaires	ϵ_r	μ/D	Polaires					
				aprotiques	ϵ_r	μ/D	Protogènes (HD)/ protophiles (HA)	ϵ_r	μ/D
Non-dissociants	Hexane	1,9	0	Ethoxyéthane	4,2	1,25	Acide acétique (HD&HA)	6,2	1,5
	Cyclohexane	2,0	0	Tétrahydrofuranne	2,4	1,7			
	Tétrachlorométhane	2,2	0	Acétate d'éthyle	6,0	1,85			
	Benzène	2,3	0	Pyridine	12,3	2,2			
	sulfure de carbone	2,6	0						
		15			15			15	
Inter-médiaies				acétone	20,7	2,7	Ethanol (HD&HA) Méthanol (HD&HA)	24,3 32,6	1,7 1,65
				HMPT	19,6	5,5			
				DMF	36,7	3,8			
				nitrométhane	38,6	3,1			
					40			40	
Dissociants				DMSO	48,9	3,9	Eau (HD&HA)	78,5	1,8
							Acétamide (HA)	109,5	3,4
							N-méthyl-formamide (HA)	182,4	3,8

<u>I. Interaction de solvation</u>	<u>1</u>
<u>I.1. Mise en solution d'une espèce neutre</u>	<u>1</u>
<u>I.2. Mise en solution d'un composé ionique</u>	<u>1</u>
<u>II. Classification des solvants</u>	<u>3</u>
<u>II.1. Propriétés des solvants</u>	<u>3</u>
<u>II.2. Solubilité, miscibilité</u>	<u>3</u>