



Chapitre II : Molécules et Solvants Moléculaires

Introduction

A part les gaz nobles (He, Ne, Ar. . .), les éléments chimiques n'existent pas à l'état atomique.

— Les atomes gagnent ou perdent des électrons pour former un ion plus stable que l'atome.

L'atome de chlore Cl peut former l'ion chlorure Cl^- .

Exemple :

— Les atomes se lient à d'autres atomes pour former une molécule ou un ion moléculaire.

L'atome de chlore Cl peut se lier à un atome d'hydrogène pour former une molécule de chlorure d'hydrogène

HCl ou bien à un autre atome de chlore pour former une molécule de dichlore Cl_2 .

Exemple :

L'étude de la structure des molécules via un modèle très simple - le modèle de la *liaison covalente* - est l'objet de la première partie du cours.

La connaissance de la structure des molécules composant une espèce chimique permet d'expliquer et de prédire qualitativement les valeurs de quelques grandeurs physico-chimiques macroscopiques la caractérisant comme sa solubilité sa miscibilité dans un solvant donné, ses températures de transition de phase.

1 Structure des ions et des molécules - Modèle de la liaison covalente

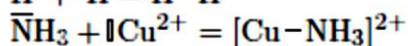
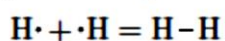
1.1 La liaison covalente

Le modèle de la liaison covalente a été proposé par Lewis en 1916, soit 10 ans avant la théorie quantique et la notion d'orbitale. Dans ce contexte, l'idée de Lewis apparaît comme une intuition géniale et brille par sa simplicité. Le modèle de la liaison covalente donne de bons résultats essentiellement pour les éléments des blocs s et p.

1.1.1 Modèle de la liaison covalente

La liaison covalente entre deux atomes résulte de la mise en commun d'une paire d'électrons. Cette paire d'électrons est appelée *douplet liant*.

➡ **Exemple :**





Le modèle de Lewis est un modèle parmi d'autres. Par exemple, le modèle quantique des molécules interprète la liaison interatomique en termes d'interaction entre certaines orbitales atomiques.

Ordre de grandeur :

Longueur de liaison : d_0 est l'ordre 100pm

Energie de liaison : E_0 est de l'ordre 100-1000 kJ · mol⁻¹ ou E_0 est de l'ordre de 1-10 eV

Liaison	H ₂	O ₂	N ₂	F ₂	Cl ₂	HF	HCl	HBr
d_{XY} / pm	75	121	110	142	199	92	127	141

Liaison NN	NH ₂ NH ₂	HNNH	N≡N
d_{NN} / pm	145	125	110

Liaison CC	CH ₃ CH ₃	CH ₂ CH ₂	HC≡CH
d_{CC} / pm	154	134	120

TABLE 3.2 – Distances interatomiques observées dans les molécules

Liaison	H ₂	O ₂	N ₂	F ₂	Cl ₂	HF	HCl	HBr
D_{AB} / kJ·mol ⁻¹	432	494	942	155	240	565	428	362

Tableau2 : Énergies de liaison de molécules diatomiques simples

1.1.2 Valence d'un élément chimique

On appelle *valence* v d'un élément chimique, le nombre de liaisons que peut former cet élément.

En général, la valence v d'un élément est égal au nombre d'électrons nécessaire pour saturer la couche de valence de cet élément (voir règles de stabilité)

➡ Exemple :

Carbone C : $1s^2 2s^2 2p^2$, $v = 4$. Ainsi, le carbone forme le plus souvent quatre liaisons covalentes (carbone tétravalent) mais il arrive aussi qu'il n'en forme que trois (carbone trivalent).

Oxygène O : $1s^2 2s^2 2p^4$, $v = 2$. Ainsi, l'oxygène forme le plus souvent deux liaisons covalentes mais il arrive aussi qu'il n'en forme qu'une.

Application 1

Déterminer la valence de l'élément chlore Cl ($Z=17$) et de l'élément hydrogène H. Justifier.



1.1.3 Rôle des électrons de valence

Seuls les électrons de valence des atomes interviennent dans la formation des liaisons covalentes. Les électrons de cœur sont fermement liés aux noyaux atomiques et ne peuvent donc pas être partagés pour former des liaisons : nous les ignorons donc par la suite.

1.1.4 Schéma de Lewis

La formule de Lewis d'une molécule est la représentation des atomes qui composent la molécule, des liaisons entre ces atomes ainsi que des doublets non liants des couches de valence des atomes. On donne, pour exemple, le schéma de Lewis de l'acide méthanoïque HCOOH :



1.1.5 Règles de stabilité

La remarquable stabilité, et donc inertie chimique, des gaz nobles nous amène à énoncer la règle de stabilité suivante. Les atomes s'ionisent ou forment des liaisons covalentes de façon à saturer leur couche de valence. Leurs configurations électroniques tendent alors vers la configuration électronique du gaz noble le plus proche.

➤ Règle générale

Cette règle générale se décline en deux règles : la règle de l'octet et la règle du duet.

➤ Règle du duet

L'hydrogène cherche à s'entourer de deux électrons (duet d'électrons).

Exemple :

A l'état de corps simple, l'hydrogène existe sous forme de dihydrogène H_2 : $\text{H}-\text{H}$
En partageant un doublet électronique, chaque atome d'hydrogène est entouré d'un duet d'électrons et satisfait donc à la règle de stabilité.

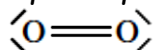


➤ Règle de l'octet

En général, les atomes des blocs s et p s'ionisent ou forment des liaisons covalentes de façon à s'entourer de quatre doublets électroniques c'est-à-dire d'un octet d'électrons.

Exemple :

La forme stable de l'oxygène à l'état de corps simple est la molécule de dioxygène :



On constate que, la double liaison étant partagée par les deux atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène possédant deux doublets non liants en propre, chaque atome d'oxygène est entouré de quatre doublets.

Application 2

Déterminer l'ion stable formé par l'atome d'oxygène. En déduire le schéma de Lewis de cet ion.

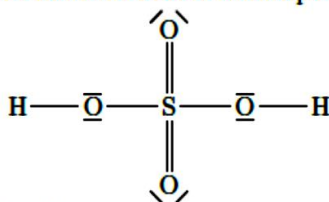
Exceptions

1. Manque d'électron dans la molécule pour satisfaire à la règle de l'octet. C'est le cas des hydrures, par exemple :



Dans l'hydruire de lithium, l'hydrogène *H* satisfait à la règle du duet mais le lithium *Li* ne satisfait pas à la règle de l'octet.

2. *Hypervalence*. Le soufre *S* et le phosphore *P* sont susceptibles de s'entourer de plus que quatre doublets. On donne, pour exemple, la formule de Lewis de l'acide sulfurique H_2SO_4 :



L'atome de soufre est entouré de six doublets.

3. Les orbitales *d* et *f* des éléments de transition autorisent plus de quatre doublets.

1.3 Schéma de Lewis d'une molécule

Une méthode pour déterminer le schéma de Lewis d'une molécule à partir de sa formule brute. Cette méthode ne garantit pas un résultat systématiquement correct. En particulier, la nature des liaisons au sein de la molécule ne peut être connue précisément que par spectroscopie. Chaque étape est illustrée sur l'exemple de l'acide nitrique HNO_3 .

**① Dénombrer le nombre N d'électrons de valence :**O : $1s^2 2s^2 2p^4 \rightarrow 6 e^-$ de valenceN : $1s^2 2s^2 2p^3 \rightarrow 5 e^-$ de valenceH : $1s^2 2s^2 2p^3 \rightarrow 1 e^-$ de valence

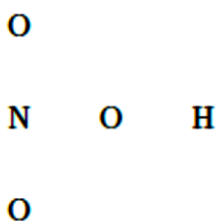
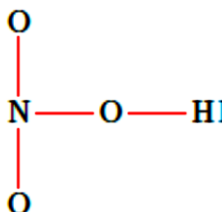
D'où :

$$N = 3 \times 6 + 1 \times 5 + 1 \times 1 = 24 e^-$$

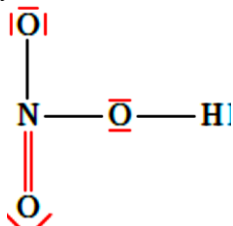
Dans le cas d'un ion, il ne faut pas oublier de soustraire ou d'ajouter le nombre de charges de l'ion

2 En déduire le nombre de doublets (liants et non liants confondus) à placer sur le schéma de Lewis :

$$D = \frac{N}{2} = 12$$

3 Placer les atomes les plus valents au centre, les moins valents à la périphérie :**4 Relier chaque atome à ses voisins par un doublet liant :**

Il reste 8 doublets à placer

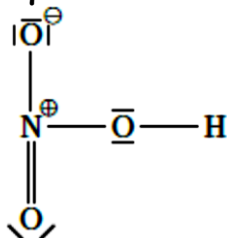
5 Placer les doublets restant de façon à ce qu'il y ait un maximum d'atomes qui satisfassent à la règle de stabilité (duet ou octet).

Il y a bien 12 doublets sur la molécule.



NB : Attention à l'hypervalence !

6 Placer les charges formelles sur chaque atome :



Attribuer à chaque atome sa charge formelle C_F .

$$C_F = e(N_v - N_a) \quad N_a: \text{nombre d'électrons apparents.}$$

Pour déterminer N_a on suit la règle suivante :

- Toute paire d'électrons de liaison est équitablement répartie entre les deux atomes :
- Les électrons d'un doublet libre appartiennent en propre à l'atome sur lequel celui-ci est localisé.

Calcul des charges formelles q :

q = nombre d'électrons dans la couche de valence de l'atome isolé
– nombre d'électrons entourant l'atome dans la molécule

Pour l'azote N , cela donne $q_N = 5 - 4 = 1$ qu'on note \oplus .

Pour l'oxygène O du haut, cela donne $q_O = 6 - 7 = -1$ qu'on note \ominus .

7 Si plusieurs formules de Lewis peuvent-être écrites, comment discriminer le schéma le plus acceptable ? Par ordre de priorité :

- 1 le maximum d'atomes doit satisfaire à la règle de stabilité (sauf pour les éléments hypervalents et éléments de transition.),
 - 2 la somme des valeurs absolues des charges formelles doit être minimale,
 - 3 attribuer préférentiellement les charges formelles négatives aux éléments les plus électronégatifs et les charges formelles positives aux éléments les moins électronégatifs.
- A notre niveau, il se peut que plusieurs schémas de Lewis soient acceptables.

Application 3

Proposer une formule de Lewis pour le dioxyde de soufre SO_2 puis l'ion sulfate SO_4^{2-}

1.4 Polarité d'une molécule

1.4.1 Polarité d'une molécule diatomique

Considérons une molécule diatomique homoatomique c'est-à-dire constituée de deux atomes identiques. Il est évident que les électrons du(des) doublet(s) liant(s) sont équitablement partagés par les deux atomes. C'est le cas pour la molécule de dihydrogène H-H

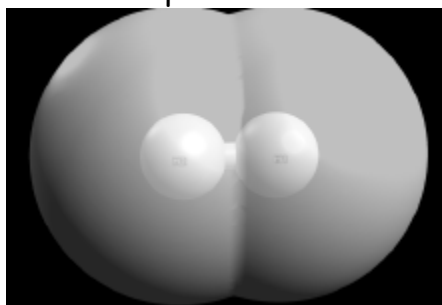


Fig 1 Densité électronique de H₂

Quand est-il d'une molécule diatomique hétéroatomique ? Prenons l'exemple du chlorure d'hydrogène H Cl (fig.2).

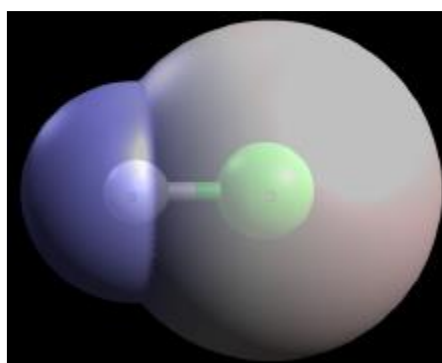
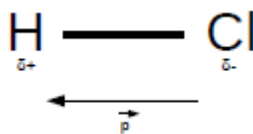


Fig2 : Densité électronique de HCl

On constate alors que le nuage électronique est réparti inégalement au profit de l'atome de chlore. Cela s'explique par l'électronégativité du chlore ($\chi_{Cl} = 3,2$) supérieure à celle de l'hydrogène ($\chi_H = 2,2$). Pour rendre compte de cet effet, on associe à l'atome d'hydrogène une charge partielle δ^+ traduisant un excès de charge électrique et à l'atome de chlore une charge partielle δ^- traduisant un déficit de charge électrique.

On peut alors modéliser la répartition de charge des atomes par un *moment dipolaire électrique permanent* :

\vec{p} dépendant des charges δ^+ et δ^- et de la distance a entre les barycentres N et P des charges négatives et positives.



1.4.2 Polarité d'une liaison interatomique

En première approximation, nous supposons que la polarité d'une liaison interatomique à l'intérieur d'une molécule quelconque résulte uniquement de la différence d'électronégativité des atomes 1. Ainsi, une liaison C-C est non polarisée, une liaison C-H est faiblement polarisée et une liaison O-H est fortement polarisée.

Une liaison est d'autant plus polarisée que la différence d'électronégativité des atomes mis en jeu est élevée.

1.4.3 Géométrie des molécules

Pour évaluer le moment dipolaire d'une molécule, il faut connaître sa géométrie c'est-à-dire l'agencement spatial des liaisons. Des modèles et des mesures permettent de la déterminer.

a) La théorie VSEPR

Pour prévoir certaines propriétés physiques et chimiques des molécules, il est nécessaire de connaître leur géométrie.

Il existe une méthode appelée méthode VSEPR (Valence Shell Electron Pair Repulsion) ou répulsion des paires électroniques des couches de valence. Il s'agit d'un modèle électrostatique simple, permettant de prédire la géométrie autour des atomes d'une espèce chimique. Elle s'applique aux espèces à liaisons localisées et pour un nombre d'électrons assez faible.

Principe :

Autour de chaque atome, les doublets de liaison et les doublets libres de la couche de valence s'éloignent le plus possible les uns des autres pour minimiser leur répulsion électrostatique.

En première approximation on ne différencie pas les liaisons chimiques ni les doublets non liants ; dans ces conditions, la formulation VSEPR du composé s'exprime par une expression du type :



AX_mE_n

Où A est l'atome central, m indique le nombre d'atomes X auxquels est lié l'atome central et n celui des entités non liantes E (doublets libres et électrons célibataires) qu'il possède en propre.

La somme $m+n$ définit la géométrie de la molécule.

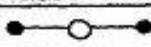
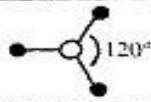
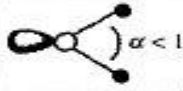
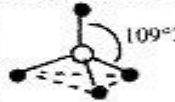
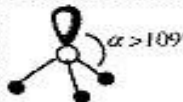

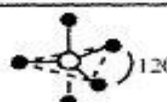
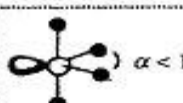
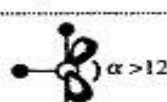
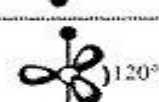
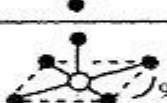
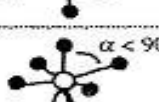

Type de molécule	Nombre total de doublets	Nombre de liaisons	Figure de répulsion	Géométrie de la molécule	Forme de la molécule	Exemples
AX_2E_0	2	2	droite		linéaire	BeH_2 , CO_2
AX_3E_0	3	3	triangle		triangulaire	BF_3 , $AlCl_3$, SO_3 , NO_3^-
AX_2E_1		2			en V	$SnCl_2$, SO_2 , $NOCl$, O_3
AX_4E_0	4	4	tétraèdre		tétraédrique	CH_4 , NH_4^+ , $POCl_3$, SO_4^{2-}
AX_3E_1		3			pyramide trigonale	NH_3 , PH_3 , $SOBr_2$, H_3O^+
AX_2E_2		2			en V	NH_2^- , H_2O , ClO_2^-
AX_5E_0	5	5	bipyramide trigonale		bipyramide trigonale	PCl_5 , SOF_4
AX_4E_1		4			tétraédrique irrégulière	SF_4 , $TeCl_4$, IOF_3
AX_3E_2		3			en T	ClF_3 , ICl_3
AX_2E_3		2			linéaire	XeF_2 , ICl_2^- , I_3^-
AX_6E_0	6	6	octaèdre		octaèdre	SF_6 , $Fe(CN)_6^{4-}$
AX_5E_1		5			pyramidale	TeF_5^- , XeF_4O , BrF_5
AX_4E_2		4			plan carré	XeF_4 , ICl_4^-

Tableau V-1. Géométrie de quelques ions et molécules (théorie de Gillespie)

○ = atome central ◐ = doublet non liant ●— = liaison simple ou multiple

b) Abaissement de la symétrie

Les paires électroniques autour de l'atome central ne sont pas toujours absolument équivalentes. On observe un abaissement de symétrie (une déformation) dû à une répulsion plus ou moins forte exercée par certains éléments.

- Du fait de l'attraction exercée par le noyau de l'autre atome, une paire liante est toujours plus éloignée de l'atome central qu'une paire non liante. Les interactions électroniques sont alors plus importantes entre deux paires libres qu'entre deux doublets liants.
- Un électron célibataire est bien sûr moins répulsif qu'un doublet.
- Une liaison multiple est plus répulsive qu'une liaison simple.
- Plus l'atome central est électronégatif, plus les électrons liants sont attirés vers celui-ci et les interactions répulsives engendrées plus importantes et l'angle diminue

Série AX_3E_1	PCl_3	PBr_3	PI_3	NH_3	PH_3	AsH_3
χ (échelle de Mulliken)	2,95	2,62	2,52	2,33	1,84	1,59
Angle \widehat{XAX} (en °)	100,3	101,5	102	107,3	93,3	91,8

1.4.4 Polarité d'une molécule

En première approximation, le moment dipolaire électrique vecteur \vec{p} d'une molécule est égale à la somme vectorielle des moments dipolaires électriques associés à chacune des liaisons.

Une molécule est dite *polaire* si elle possède un moment dipolaire électrique permanent non nul. Dans le cas contraire, la molécule est dite *apolaire*.

Exemple

Chaque liaison O — H de la molécule d'eau est fortement polarisée. Du fait de sa géométrie, la somme des moments dipolaires de liaison est non nulle : l'eau est une molécule (très) polaire

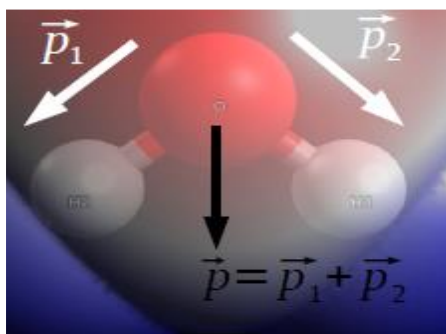


Fig3 : L'eau est une molécule polaire



➤ Ordre de grandeur

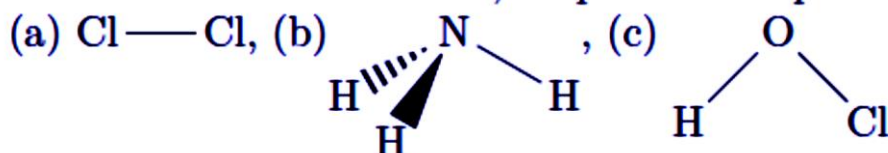
Moment dipolaire de l'eau : $p = 1,83D$ où $1D = 3,33 \cdot 10^{-30} C.m$

Comment déterminer si une molécule est polaire ?

1. Représenter le vecteur moment dipolaire électrique associé à chaque liaison.
2. Faire la somme de ces vecteurs. Si le vecteur résultant est non nul, la molécule est polaire. Sinon, elle est apolaire.
3. La polarité d'une molécule dépend donc de la polarité de ces liaisons internes mais aussi de sa géométrie.

Application 4

Parmi les molécules suivantes, lesquelles sont polaires ?



Le caractère polaire ou apolaire d'une molécule est très important car il rend compte en partie des interactions entre molécules (interactions de Van der Waals).

2 Forces intermoléculaires : les liaisons faibles

La liaison covalente explique la cohésion des molécules. Mais comment expliquer la cohésion d'un liquide ou d'un solide c'est-à-dire la cohésion qui peut exister entre différentes molécules ? Nous allons voir que l'existence de liaisons dites faibles explique cette cohésion.

2.1 Interaction de Van der Waals

Dans une molécule, bien que globalement électriquement neutre, le barycentre des charges négatives N et le barycentre des charges positives P peut ne pas coïncider. Nous savons que dans ce cas-là, elle possède un moment dipolaire électrique permanent p . Ce sont les forces d'interaction électrique entre les moments dipolaires électriques des molécules que l'on appelle **forces intermoléculaires de Van der Waals**. On distingue trois types d'interaction entre moments dipolaires.



2.1.1 Interaction dipôle permanent - dipôle permanent - Terme de Keesom

Considérons par exemple le chlorure d'hydrogène HCl qui est une molécule polaire. Dans le gaz HCl , chaque molécule possède un moment dipolaire permanent. Ces différents moments dipolaires interagissent et s'attirent.

Plus les moments dipolaires électriques permanents des molécules sont importants, plus les forces intermoléculaires sont intenses.

2.1.2 Interaction dipôle permanent - dipôle induit - Terme de Debye

Considérons un mélange de molécules polaires et de molécules apolaires. Existe-il une interaction entre ces deux types de molécules ? La réponse est oui. Comment ? Le champ électrique créé par les molécules polaires polarise les molécules apolaires. A l'équilibre, les molécules polarisées possèdent alors un moment dipolaire induit \vec{p}_i

$$\vec{p}_i = \alpha \vec{E}$$

Où \vec{E} est le champ électrique au voisinage de la molécule et α est la *polarisabilité* de la molécule. Une molécule est d'autant plus polarisable qu'elle est « grosse » (i.e de numéro atomique élevé) car elle possède plus d'électrons et ils sont moins liés au noyau donc plus facilement déplaçable.

Plus une molécule comporte d'électrons, plus elle est polarisable. Plus une molécule est polarisable, plus les forces intermoléculaires sont intenses.

2.1.3 Interaction dipôle induit - dipôle induit - Terme de London

D'après ce que nous venons de voir, si l'on considère un liquide purement constitué de molécules apolaires telle que le benzène C_6H_6 par exemple il ne devrait pas exister d'interaction entre ces molécules. En conséquence de quoi le benzène ne devrait exister qu'à l'état gazeux. Or, sous pression atmosphérique, le benzène est liquide aux températures inférieures à $6^\circ C$. Comment l'expliquer ?

Une molécule apolaire n'est en fait apolaire qu'en moyenne. A chaque instant, la forme du nuage électronique de la molécule change, et donc la molécule apolaire possède en fait un *moment dipolaire instantané* sans cesse changeant. Les molécules apolaires interagissent alors via leurs moments dipolaires instantanés. Les molécules, même celles apolaires en moyenne, se polarisent donc les unes les autres et s'attirent fortement. Les molécules apolaires peuvent se polariser.

NB : - Plus une molécule comporte d'électrons, plus elle est polarisable. Plus une molécule est polarisable, plus les forces intermoléculaires sont intenses.

- Hormis pour des molécules de très grand moment dipolaire permanent, c'est l'interaction dipôle induit - dipôle induit qui contribue le plus aux forces intermoléculaires.

2.1.4 Energie potentielle d'interaction de Van der Waals

La somme des termes de London, Debye et Keesom auxquelles on ajoute la répulsion à très courte distance entre nuages électroniques donne le potentiel d'interaction de Van der Waals dont dérive la force d'interaction de Van der Waals, où r est la distance entre deux molécules, a et b des paramètres qui dépendent des molécules considérées (entre autres de leurs moments dipolaires permanents éventuels et de leurs polarisabilités).

➤ Ordre de grandeur

- Energie de liaison intermoléculaire : E_0 variant entre 1-10 kJ mol⁻¹
- Longueur d'une liaison de Van der Waals : r_0 autour de 500 pm.

2.2 Liaison-hydrogène

La prise en compte des forces de Van der Waals n'explique pas la valeur de certaines grandeurs physiques caractéristiques d'une espèce chimique. Par exemple, le modèle de Van der Waals prédit une température de fusion égale à -75°C pour l'eau pure sous pression atmosphérique au lieu des 100°C constatés expérimentalement. Il faut donc supposer l'existence d'un autre type de liaison entre les molécules d'eau : c'est la liaison hydrogène.

Dans l'eau, la charge partielle portée par l'hydrogène est très importante du fait de la grande différence d'électronégativité entre l'oxygène O et l'hydrogène H . De ce fait, un doublet non liant d'une molécule d'eau est très attiré par un atome d'hydrogène d'une autre molécule. C'est la liaison-hydrogène

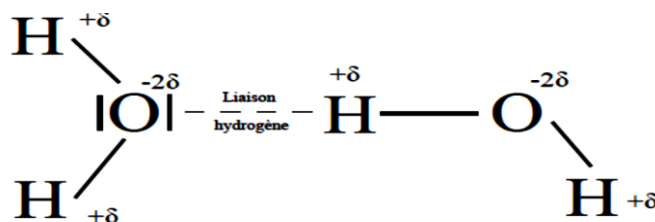


Fig 4 : Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau



On appelle *liaison-hydrogène*, la liaison qui s'établit entre un atome d'hydrogène H lié à un petit atome très électronégatif O , N ou F et le doublet électronique d'un atome O , N ou F d'une autre molécule.

➤ Ordre de grandeur

Energie de liaison : E_0 variant de $10\text{--}50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Longueur de liaison r_0 autour de 300pm

2.3 Interprétation des températures de transition de phase

Pour interpréter les températures de transition de phase d'un corps pur, il faut analyser les liaisons intermoléculaires qui opèrent.

— Plus les forces de Van der Waals sont importantes, plus les températures de fusion et de vaporisation d'une espèce chimique sont élevées.

— L'existence de liaisons-hydrogène augmente de façon très importante les températures de fusion et de vaporisation de l'espèce chimique.

3 Solvants moléculaires

On rappelle qu'un *solvant* est l'espèce ultra-majoritaire d'un mélange. Les autres espèces sont appelées *solutés*. Les réactions chimiques qui peuvent se dérouler au sein d'une solution sont très influencées par la nature du solvant.

Dans cette partie, nous cherchons essentiellement à interpréter la solubilité d'une espèce dans un solvant donné, la miscibilité d'un solvant dans un autre et à choisir un solvant d'extraction d'une espèce chimique.

3.1 Caractéristiques d'un solvant

On classe les solvants suivant les trois caractéristiques suivantes :

— Le *pouvoir ionisant* d'un solvant est défini comme la capacité de ce solvant à transformer un composé moléculaire ionisable (ex : HCl). Un solvant est d'autant plus ionisant que son moment dipolaire est élevé.



Exemple : *L'eau est un solvant fortement ionisant.*

— Le pouvoir dissociant d'un solvant est défini comme sa capacité à dissocier une paire d'ions (les paires Na^+, Cl^- du chlorure de sodium NaCl). Plus la permittivité électrique relative ϵ_r d'un solvant est grande, plus l'interaction anion-cation est affaiblie dans ce solvant.

Exemple : *L'eau est un solvant fortement dissociant : $\epsilon_r = 80$*

— Un solvant est dit *protique* s'il est constitué de molécules possédant un atome d'hydrogène polarisé positivement. En conséquence ce solvant est susceptible d'établir des liaisons hydrogènes avec le soluté.

Exemple : *L'eau est un solvant protique.*

3.2 Mise en solution d'un composé ionique

La mise en solution d'un composé ionique se fait en trois étapes :

1. ionisation : le composé ionique est transformé en paire d'ions ;
2. dissociation : l'anion et le cation sont séparés ;
3. solvatation : les molécules de solvant forment des liaisons faibles (Van der Waals, hydrogène, interaction ion-dipôle. . .) avec les ions.

3.3 Miscibilité de deux corps purs liquides

On dit que deux solvants sont miscibles si leur mélange constitue une phase homogène. Les molécules de chacun des solvant sont alors uniformément réparties au sein du mélange. Deux liquides peuvent être :

- totalement miscibles : le mélange forme une phase unique ;
- partiellement miscibles : le mélange forme deux phases différentes mais chaque phase est un mélange des deux corps purs à proportion différentes ; il faudrait parler ici plus proprement de solubilité (quantifiable) ;
- non miscibles : le mélange est constitué de deux phases, chacune des phases ne contenant qu'un seul des deux corps. La phase la plus dense occupe la partie supérieure du mélange.

Pour interpréter la miscibilité de deux liquides, il faut comparer l'intensité des forces intermoléculaires entre molécules identiques avec les forces intermoléculaires entre molécules



différentes : ce sont les liaisons faibles qui peuvent s'établir entre les molécules des deux espèces qui déterminent si deux liquides sont miscibles.

NB : On interprète de la même manière la dissolution d'un solide non ionique (tel que le diiode I_2) ou d'un gaz (tel que l'ammoniac NH_3). On parle alors de solubilité de l'espèce chimique dans un solvant.

3.4 Choix d'un solvant

1. Les espèces chimiques polaires ou fortement polarisables sont très solubles dans les solvants polaires (ex : HCl dans l'eau). Au contraire, les espèces apolaires et/ou peu polarisables sont peu solubles dans l'eau (ex : les alcanes dans l'eau).
2. Les espèces chimiques protiques sont très solubles dans les solvants protiques (ex : éthanol dans l'eau).
3. Les espèces chimiques apolaires se dissolvent bien dans les solvants apolaires (ex : le diiode I_2 dans le cyclohexane).

Pour extraire une espèce dissoute dans un solvant, on utilise un autre solvant dans lequel elle est bien plus soluble, ce nouveau solvant étant lui-même très peu miscible avec le solvant initial. Par agitation, l'espèce à extraire passe du premier au deuxième solvant. L'opération est réalisée dans une ampoule à décanter.

La dangerosité et la toxicité du solvant sont aussi des critères à prendre en compte. Dans le cadre de la Chimie Verte, on cherche à mettre au point de nouveaux solvants efficaces et inoffensifs.