

Prérequis - Electrostatique

- Structure de Lewis.

Bibliographies - Chimie Tout-en-Un MPSI & PTSI (Fosset)

Chap. 5

- JFLN 1 p. 246

- JFLN 2 p. 99

Introduction: Jusqu'à présent, dans l'écriture de réactions et mécanismes réactionnels le rôle du solvant n'était pas indiqué. Pourtant sa présence et son rôle sont fondamentaux. Il constitue le milieu d'évolution du système comme l'air pour les végétaux: il permet aux espèces de se mouvoir et se rencontrer, il permet la séparation des ions, il permet également une certaine régulation thermique en récupérant ou en transmettant de la chaleur.

Au cours de cette leçon nous allons voir comment choisir un solvant en fonction des espèces chimiques en jeu.

1<sup>er</sup> manip. JFLN 1 p. 246 (ou TP 08).

4 tubes à essais avec de l'eau et du cyclohexane.

- Dans le 1<sup>er</sup>, on ajoute du sulfate de cuivre anhydre.

- Dans le 2<sup>e</sup>, on ajoute du  $I_2$  (solide).

- Dans le 3<sup>e</sup>, on ajoute du  $I_2$  et du KI.

- Dans le 4<sup>e</sup>, on ajoute du bleu de méthylène.

On voit une différence de comportement des espèces selon le solvant, on voit apparaître aussi la notion de solubilité et de coefficient de partage.

# I. Caractéristiques des solvants.

Solvant : substance liquide qui a la propriété de dissoudre, diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier et sans lui-même se modifier.

## 1. Notion de Permittivité relative

Dans un milieu de permittivité relative  $\epsilon_r$ , deux ions chargés  $z_1 e$  et  $z_2 e$  ont une énergie d'interaction 
$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r r}$$

Plus  $\epsilon_r$  est élevé, plus cette énergie sera faible à grande distance pour des ions de charges opposées.

Ordre de grandeur : Pour une solution de KCl à  $c = 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Dans l'acide acétique ( $\epsilon_r = 6,2$ ) on observe 99,9% de paires d'ions  $\text{K}^+ \text{Cl}^-$

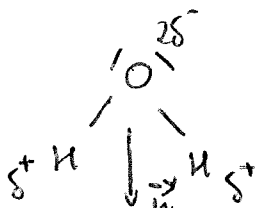
Dans le méthanol ( $\epsilon_r = 32,7$ ) \_\_\_\_\_ 44 % \_\_\_\_\_

Dans l'eau ( $\epsilon_r = 78,5$ ) \_\_\_\_\_ 0 % \_\_\_\_\_

Les solvants dans lesquels existent des paires d'ions non séparés sont dits non dissociants. Dans le cas contraire, ils sont dissociants.

## 2. Moment dipolaire

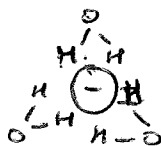
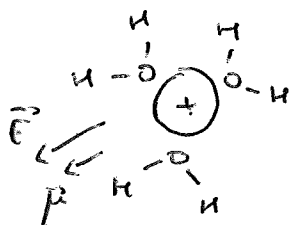
Exemple de la molécule d'eau :



Un solvant peut être caractérisé par son moment dipolaire.

Un solvant polaire peut interagir avec les espèces chimiques en solution par le biais d'interaction ion-dipôle ou dipôle-dipôle.

Ex. : interaction ion-dipôle



## 2. Cas de $I_2$ .

Trois équations sont en jeu :

$I_2 (s) \rightleftharpoons I_2 (aq)$  équilibre très peu déplacé vers la droite.

$I_2 (aq) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$  équilibre très déplacé vers la droite.

$I_2 (s) \rightleftharpoons I_2 (\text{cyclohexane})$  équilibre très déplacé vers la droite.

$I_2$  non polaire est soluble dans le cyclohexane solvant non polaire.

$I_3^-$  composé ionique est soluble dans le solvant polaire.

En règle générale on peut retenir l'expression "qui se ressemble s'assemble".

## 3. Miscibilité entre deux solvants.

Manip. JFLN 1 p. 245.

## III. Application : la réaction de saponification.

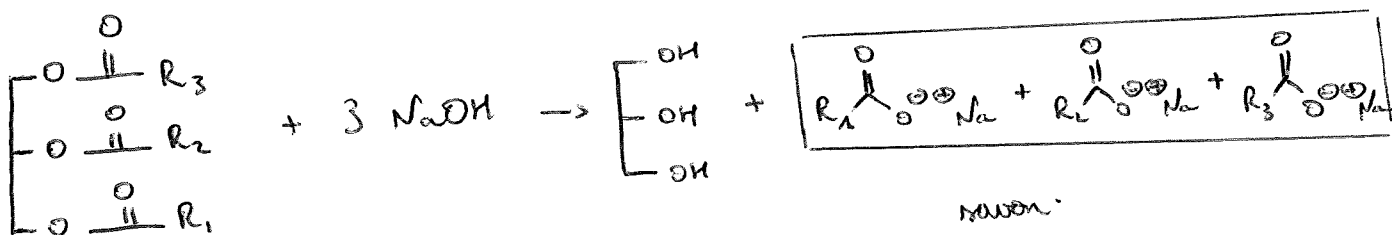
Les savons sont connus depuis l'Antiquité, ils étaient préparés à cette époque à partir de corps gras d'origine végétale (huiles) et de cendre.

au XIX<sup>e</sup> siècle, l'hydroxyde de sodium se substitue à la cendre.

au XX<sup>e</sup> siècle, des composés issus de la pétrochimie ont permis de développer une large gamme de produits répondant aux exigences des consommateurs et aux contraintes écologiques qui s'imposent (implication d'une forte consommation (produits biodégradable et efficace en petite quantité)).

Manip. JFLN 3 p. 99.

La réaction de saponification peut se représenter par l'équation chimique :



Usuellement on peut retenir par ordre croissant de polarité:

alcanes - éthers - cétones/esters - alcools - eau et acides carboxyliques

### 3. Protique

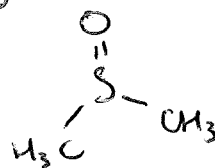
Un solvant protique est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de protons  $H^+$ .

Ex: Eau et acides carboxyliques.

### • Classification des solvants.

- Polaires protiques: eau, alcool, acide carboxylique.

- Polaire aprotique: par exemple le DMSO



- Apolaires aprotiques: exemple du cyclohexane

## II. Dissolution et miscibilité

### 1. Dissolution

Exemple de HCl dans l'eau:

- Ionisation: création d'une paire d'ions  $HCl \rightarrow H^+ Cl^-$
- Dissociation: Séparation de la paire d'ions:  $H^+ Cl^- \rightarrow H^+ \dots Cl^-$
- Solvatation: établissement d'interactions attractives stabilisantes entre ions et solvant:  $H^+ \rightarrow H^+_{(aq)}$  et  $Cl^- \rightarrow Cl^-_{(aq)}$

Globalement:  $HCl = H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$

La phase d'ionisation est favorisée par les solvants de fort moment dipolaire, la phase de dissociation est favorisée lorsqu'un solvant possède un fort  $\epsilon$ , la phase de solvatation est favorisée pour  $\mu$  et  $\epsilon$  élevé.

. La précipitation du savon par l'ajout d'une solution saturée de NaCl est appelée relargage. Ce terme désigne l'ajout d'une substance très soluble dans l'eau dans le but de diminuer la solubilité d'une autre substance. En effet, les molécules d'eau impliquées dans les sphères de solvation des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  ne sont plus disponibles pour celles des ions carboxylate.

Conclusion: Nous avons distingué trois grands types de solvants: polaires protiques, polaires aprotiques et apolaires aprotiques. Lors d'une synthèse ou d'autres processus chimiques (extraction, purification) il faut choisir un solvant approprié en gardant en mémoire l'adage "qui se ressemble s'assemble". Il convient également de choisir un solvant qui soit le plus respectueux de l'environnement possible.

