

Solvatation

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 30/03/2020

Merci à Max Roose, Estelle Meyer, Maëlle Mosser et Joachim Galiana pour leur précieuse aide.

Mots-clés : solvatation, polarité, proticité, caractère dissociant, dissolution, enthalpie standard de dissolution.

Niveau : L2

Pré-requis :

- Liaisons faibles : interactions de van der Waals, liaisons hydrogène [L1]
- Polarité, proticité [L1]
- Electrostatique : milieu diélectrique, permittivité relative [L2]
- Définitions de solvant et soluté [L2]
- Thermodynamique chimique : grandeur standard de réaction, loi de Hess [L2]

Biblio :

- Définitions IUPAC de solvatation (*solvation*), protique (*protogenic*), dissolution (*dissolution*), solubilité (*solubility*) [Niveau : ★]
- Fosset, *Chimie tout-en-un PCSI*, chap. 6.2 [Niveau : ★★]
- Durupthy, HPrépa *Chimie PC*, chap. 15 [Niveau : ★★]
- Burrows, *Chimie*³ [Niveau : ★★]

Plan proposé

I - Caractéristiques du solvant	1
A/ Polarité et caractère dissociant	2
B/ Proticité	2
C/ Classification des solvants	3
II - Mise en solution d'un composé	3
A/ Vocabulaire	3
B/ Dissolution d'espèces non ionisables	4
C/ Dissolution d'espèces ionisables	4
III - Aspects thermodynamiques de dissolution	5
A/ Définitions	5
B/ Calcul des grandeurs standard de dissolution	6
C/ Détermination d'une enthalpie standard de dissolution par calorimétrie	6

Introduction pédagogique

Ce cours fait appel à des notions de nombreux domaines de la chimie (chimie physique, chimie des solutions, thermodynamique, ...). Il utilise l'eau comme exemple directeur, parce que ce solvant présente un grand nombre de propriétés qui vont être énoncées.

Difficultés :

- différence entre polarité et caractère dissociant ;
- différence entre dissolution et solvation, solubilité et miscibilité ;
- rigueur dans les calculs d'enthalpie standard de dissolution.

Exemples de TD :

- Elaboration d'un protocole d'extraction à partir de données physico-chimiques (Schott (p. 249)) ;
- calcul d'enthalpies standard de dissolution de sels ioniques.

Exemples de TP :

- Détermination de l'enthalpie standard de dissolution du nitrate d'ammonium par calorimétrie ;
- Détermination de l'enthalpie standard de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau par titrage colorimétrique.

Introduction

Le choix du solvant est fondamental en chimie expérimentale. Il doit permettre de réunir les réactifs dans la même phase en synthèse pour faciliter leur rencontre, mais aussi d'effectuer des extractions, lavages ou des recristallisations. Pour cela, il faut s'intéresser à la **solvation** des molécules par le solvant.

Définition – Solvation : création d'interactions stabilisantes entre le solvant et les solutés. Il s'agit généralement d'interactions électrostatiques, de van der Waals, voire de liaisons H. Les solutés sont alors dits **solvatés**.

Dans ce cours, on se focalisera sur le solvant le plus important en chimie et en biologie : l'eau. Son intérêt réside dans ses propriétés exceptionnelles, que nous développerons dans ce cours.

Objectifs – Connaître les caractéristiques physico-chimiques d'un solvant, en particulier de l'eau.
Connaître le mécanisme de dissolution d'un composé.
Déterminer et calculer une enthalpie de dissolution.

I - Caractéristiques du solvant

Afin de choisir un solvant pour une synthèse ou une extraction, il est nécessaire de déterminer ses caractéristiques.

A/ Polarité et caractère dissociant

1) Effet ionisant

En L1, la notion de **polarité** a été introduite à travers la définition du **moment dipolaire**.

Un solvant présentant un important moment dipolaire est appelé **solvant ionisant** : il peut exacerber la polarité des molécules qu'il solvate jusqu'à les ioniser. Considérons l'exemple du chlorure de sodium NaCl où Na porte une charge partielle positive et Cl une charge partielle négative. Un solvant polaire peut permettre l'équilibre : Na-Cl = (Na⁺, Cl⁻).

Exemple – L'eau est un solvant très polaire : $\mu = 1,85$ D. Le cyclohexane est un solvant apolaire : $\mu = 0$ D.

2) Effet dissociant

En solution, les ions sont soumis à une force de Coulomb :

$$\vec{F} = \frac{q_1 q_2 \vec{e}_r}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2} \quad (1)$$

Considérons la paire d'ions (Na⁺, Cl⁻) formée sous l'effet ionisant du solvant. Les ions possèdent la même charge en valeur absolue : $q_1 = -q_2$. Ils s'attirent donc mutuellement. Toutefois, la force de Coulomb est modulée par la **permittivité relative** ou **constante diélectrique** ϵ_r . Plus cette constante est grande, moins l'attraction entre les deux ions est forte. Le solvant peut alors séparer cette paire d'ions. On dit qu'il est **dissociant**.

Exemple – L'eau est le solvant le plus dissociant : $\epsilon_r = 78,5$. L'acétate d'éthyle est un solvant polaire ($\mu = 1,78$ D) mais peu dissociant : $\epsilon_r = 6,0$.

3) Combinaison des effets ionisants et dissociants

Un solvant possédant à la fois un grand moment dipolaire et une grande constante diélectrique solvate très bien les molécules polaires, souvent sous formes d'ions eux-mêmes solvatés. Si la constante diélectrique est faible, les molécules polaires sont bien solvatées, sous forme de paires d'ions.

Le solvant se réarrange alors autour des ions afin d'assurer une électroneutralité locale (figure 1).

B/ Proticité

Définition – **Solvant protique** : solvant donneur de protons.

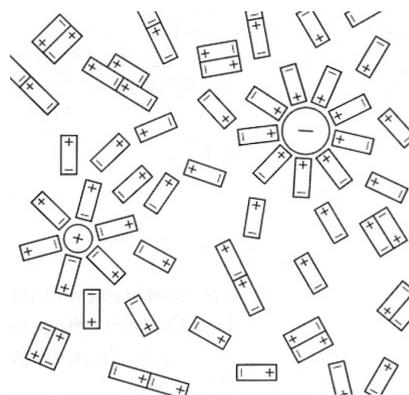


Figure 1 – Réorganisation d'un solvant polaire et dissociant autour d'ions (**Source** : HPrépa *Chimie PC* (p. 457))

Les solvants protiques développent des liaisons H avec les molécules solvatées acceptuses de protons. Cette interaction stabilisante permet donc une meilleure solvation des molécules.

| **Exemple** – L'eau est un solvant protique. L'acétone ($\text{CH}_3(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$) ne l'est pas.

C/ Classification des solvants

On peut ainsi classer les solvants en plusieurs catégories :

- solvants polaires, dissociants et protiques (eau) ;
- solvants polaires, dissociants et aprotiques (acétone) ;
- solvants polaires, non dissociants et aprotiques (acétate d'éthyle) ;
- solvants apolaires, non dissociants et aprotiques (cyclohexane).

| **Remarque** – Une espèce apolaire ne peut nécessairement pas être dissociante ni protique. On résume donc la dernière catégorie à "solvants apolaires".

Cette classification permet de choisir rapidement un solvant pour solvater un composé. En effet, la solvation sera d'autant plus grande que le solvant et le soluté ont les mêmes caractéristiques physico-chimiques.

II - Mise en solution d'un composé

A/ Vocabulaire

Il existe de nombreux termes autour de la solvation, qu'il est nécessaire de définir afin de ne pas les confondre.

| **Définition** – **Dissolution** : mélange de deux phases aboutissant à la formation d'une unique phase homogène.

Solubilité : concentration du soluté d'une solution saturée, concentration maximale que peut avoir ce soluté dans le solvant considéré.

Miscibilité : solubilité appliquée à deux solvants (deux liquides dans des proportions proches).

B/ Dissolution d'espèces non ionisables

La dissolution d'espèces non ionisables revient à leur solvation. Elle est possible si et seulement si le solvant possède les mêmes caractéristiques physico-chimiques que l'espèce considérée.

En outre, si l'espèce considérée est ionisable mais que le solvant est non dissociant, on ne retrouve qu'une étape de solvation lors de la mise en solution de l'espèce (et éventuellement une ionisation si le solvant est polaire).

C/ Dissolution d'espèces ionisables

On se place dans un solvant polaire et dissociant, par exemple l'eau. On considère la dissolution du chlorure de sodium.

1) Mécanisme de dissolution

On observe un mécanisme de dissolution en trois étapes :

1. **ionisation** : $\text{NaCl}_{(s)} = (\text{Na}^+, \text{Cl}^-)_{(aq)}$. Il y a création d'une paire d'ions grâce au caractère polaire du solvant ;
2. **dissociation** : $(\text{Na}^+, \text{Cl}^-)_{(aq)} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Les ions sont séparés par le caractère dissociant du solvant ;
3. **solvation** : $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{Na}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$.

Remarque – Dans un autre solvant, l'indice de phase n'est pas "aq" mais "solv".

Cas particulier de l'eau On parle d'**hydratation** pour désigner la solvation dans l'eau. Un composé qui se dissout bien dans l'eau est appelé **hydrophile**. Un composé insoluble dans l'eau est appelé **hydrophobe**.

2) Electrolyte

On peut quantifier la capacité d'un composé à être dissocié en utilisant la notion d'**électrolyte**.

Définition – **Electrolyte fort** : composé dont la dissolution conduit totalement à des ions solvatés.

Exemple – Le nitrate d'ammonium : $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$.

Définition – **Electrolyte faible** : composé dont la dissolution conduit à un équilibre entre des ions solvatés et le composé non dissocié solvaté.

Exemple – L'acide éthanoïque : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) = \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$.

3) Sphère de solvation

La réorganisation des molécules de solvant autour de l'ion est appelée **sphère de solvation**.

Elle est d'autant plus grande que la densité de charge sur l'ion est grande. Ainsi, la sphère de solvation autour de l'ion lithium (de très faible rayon ionique) est bien plus grande que celle de l'ion sodium (de plus grand rayon ionique).

La sphère de solvation peut être composée de plusieurs couches (figure 2). La première sphère de solvation est directement liée à l'ion. La seconde sphère de solvation est liée aux molécules de solvant de la première. Elle est beaucoup plus dynamique que cette dernière.

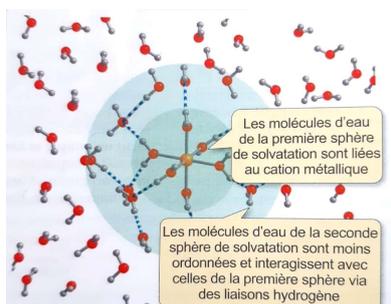


Figure 2 – Hydratation d'un cation métallique (Source : *Chimie*³ (p. 265)).

III - Aspects thermodynamiques de dissolution

A/ Définitions

Définition – **Enthalpie standard de dissolution** : enthalpie standard de réaction associée à un équilibre de dissolution.

Elle correspond à la chaleur dissipée lors de la dissolution dans les CNTP :

$$\Delta_{diss}H^\circ = -Q_{diss} \quad (2)$$

Généralement, la dissolution d'un composé est endothermique : $\Delta_{diss}H^\circ > 0$. En effet, la dissolution implique la formation d'un grand nombre de liaison entre le soluté

et le solvant.

On peut de même définir l'**entropie standard de dissolution**. Pour un solide ionique, on s'attend à ce qu'elle soit positive car on brise l'ordre du solide cristallin lors de la dissolution.

B/ Calcul des grandeurs standard de dissolution

On considère la dissolution de la soude dans l'eau : $\text{NaOH}_{(s)} \longrightarrow \text{Na}_{(aq)}^+ + \text{OH}_{(aq)}^-$.
On utilise la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ \quad (3)$$

$$\Delta_{diss} H^\circ(\text{NaOH}) = \Delta_f H^\circ(\text{Na}^+) + \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-) - \Delta_f H^\circ(\text{NaOH}) = 44 \text{ kJ/mol.}$$

Données (Sources : NIST <https://webbook.nist.gov/chemistry/name-ser/> et <http://jeanmarc.drocourt.pagesperso-orange.fr/Chimie/Thermoch.pdf>)

	$\text{NaOH}_{(s)}$	$\text{Na}_{(aq)}^+$	$\text{OH}_{(aq)}^-$
$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]	-425,93	-240	-230

Vérifions si ce résultat colle avec l'expérience.

C/ Détermination d'une enthalpie standard de dissolution par calorimétrie

Source – <https://www.lachimie.org/animation.php?id=24&anim=determination-de-l-enthalpie-de-dissolution-exothermique-de-naoh-s>

Protocole – Dans un calorimètre, on pèse environ exactement 100 g d'eau. On relève la température initiale. On dissout 3 g de NaOH en agitant pour homogénéiser la température. On relève la température finale.

On a mesuré $\Delta T = 7,3 \text{ }^\circ\text{C}$.

On sait que $Q_{diss} = Q_{eau} + Q_{calo}$

$$\begin{aligned} Q_{eau} &= m c_{p,eau} \Delta T \\ Q_{calo} &= C_{calo} \Delta T \end{aligned}$$

Alors, $Q_{diss} = 3\,123 \text{ J}$ et $\Delta_{diss} H^\circ = -43,2 \pm 0,2 \text{ kJ/mol}$.

Conclusion

Un solvant est caractérisé par sa polarité, liée à son moment dipolaire μ , son caractère dissociant, lié à son constante diélectrique ϵ_r , et son éventuelle proticité s'il s'agit d'un acide de Brønsted.

Le mécanisme de dissolution d'un composé dépend de sa capacité à être ionisé et du solvant dans lequel il est dissous. S'il ne peut être ionisé ou si le solvant est non dissociant, on assiste à une seule étape de solvation. Sinon, on observe un mécanisme en 3 étapes : ionisation, dissociation puis solvation.

Enfin, il est possible de comparer les énergies nécessaires à la dissolution d'un composé. Pour cela, on définit l'enthalpie standard de dissolution.

Comprendre les propriétés d'un solvant et son mécanisme de dissolution est fondamental pour choisir le solvant idéal pour une synthèse ou pour une extraction. Cependant, il peut arriver que l'on ne trouve pas de solvant pouvant solvater tous les réactifs d'une réaction. On a alors recours à un catalyseur à transfert de phase pour palier ce problème.