

CHAPITRE I

MISE EN SOLUTION

1- SOLVATATION

La mise en solution a pour effet d'étendre le volume du soluté à celui du solvant. Ce dernier a pour fonction principale de disperser les composés introduits en exerçant une réactivité chimique aussi limitée que possible à leur rencontre. Mis à part l'eau ou la plupart des solvants organiques, d'autres solvants moins classiques peuvent au contraire être choisis pour leur réactivité, afin de réaliser des réactions chimiques dans des conditions particulières. Par exemple, on opère en milieu très acide dans le solvant anhydride acétique, à basse température en milieu ammoniac liquide ou au contraire à haute température en milieu de sels ioniques fondus, ou encore dans du dioxyde de carbone liquide à haute pression pour solubiliser des composés hydrophobes en phase supercritique (Tableau I). Si les solvants sont généralement liquides, des oxydes métalliques solides comme l'alumine Al_2O_3 peuvent aussi être employés pour leurs propriétés de conduction ionique. A la limite, on considère qu'un métal joue le rôle de solvant des ions négatifs particuliers que sont les électrons, dispersés dans le réseau tridimensionnel d'ions positifs constitué par les cations du métal.

L'introduction d'un soluté solide, liquide ou gazeux (noté A-B, pour tenir compte d'une éventuelle asymétrie structurale) dans un solvant liquide (HS) déclenche des interactions complexes dont l'aboutissement est une solution en équilibre.

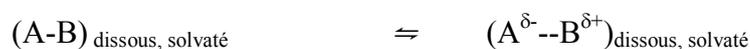
Les événements qui se produisent lors de la solubilisation du soluté peuvent être schématiquement décomposés en une suite de trois équilibres réactionnels élémentaires plus ou moins déplacés en fonction des propriétés du solvant. Chaque molécule s'entoure d'un cortège de molécules de solvant, liées par des forces dont l'intensité diminue rapidement avec la distance. Une fois liées, celles qui relèvent du manteau primaire deviennent indissociables du soluté, contribuant ainsi à améliorer la compatibilité physico-chimique de ce dernier avec le milieu. Le processus se développant, des groupements chimiques peuvent progressivement s'en séparer.

Dans les réactions (I.1) à (I.3), la **solvation** représente le phénomène de liaison irréversible du solvant au soluté. Transposée à l'eau, on parle d'hydratation.

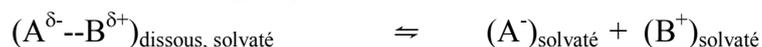
(I.1) Equilibre de solubilisation du soluté pur par le milieu :



(I.2) Ionisation du soluté dissous:



(I.3) Dissociation des groupements A et B du soluté dissous :



L'état final dépend des bilans énergétiques mis en jeu. Il peut être constitué par l'un des produits de l'une des réactions ou par un mélange de ceux-ci, voire par aucun si le composé est totalement insoluble. Hormis cette dernière situation, si le soluté est un gaz, le solvant s'agglomère autour des molécules gazeuses adsorbées à l'interface gaz/liquide puis les édifices ainsi constitués se dispersent dans la phase solvant. Si le soluté est initialement un solide, le solvant désagrège progressivement le réseau tridimensionnel du solide.

L'association solvant/soluté résulte de diverses interactions électrostatiques attractives.

1.1- Interactions électrostatiques

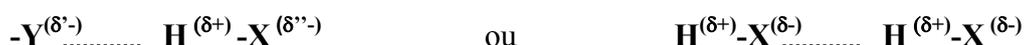
Les plus fortes, du type ion-dipôle, ou dipôle-dipôle, sont régies par les forces de Van der Waals qui s'exercent à grande distance. Ces forces s'instaurent entre deux espèces polaires ou entre une espèce polaire et une espèce polarisable, cette dernière acquérant une polarité sous l'influence de la première. Leur énergie est très variable, de l'ordre de 2 à 20 kJ/mol.

Une molécule est polaire si des liaisons chimiques constitutives présentent une dissymétrie de densité électronique. Il en est ainsi de la molécule d'eau. L'atome d'oxygène est plus électronégatif (cf. le § suivant) que l'atome d'hydrogène. De plus, il supporte deux doublets électroniques non-liants. La densité électronique autour de cet atome est donc accrue au détriment de celle des deux atomes d'hydrogène. Une déformation permanente du nuage électronique s'établit entre les atomes, induisant une distribution asymétrique et une séparation *partielle* des charges.

La polarité de la liaison entre les groupements A et B, préexistante ou induite, est quantifiée par le moment dipolaire $\mu = |\delta| \cdot d$, (δ est la charge partielle supportée par A et B et d la distance qui sépare les centres de A et de B), grandeur vectorielle orientée du pôle négatif vers le pôle positif. Pour l'eau, μ vaut 1,85 Debye (1 D = $1/3 \cdot 10^{-29}$ C.m). Ainsi, la liaison CH₃-NO₂ du nitrométhane, entre l'azote du groupement NO₂ très électronégatif et le carbone du méthyle électropositif, a un moment dipolaire élevé (3,5 D). Le cas échéant, le moment dipolaire global d'une molécule symétrique peut être nul alors même qu'elle contient des liaisons fortement polarisées. Ainsi, la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons C-O dans CO₂ ou C-Cl dans CCl₄ est nulle. Ces solvants sont apolaires (Tableau I.1).

1.2- Liaisons hydrogène

Elles se créent lorsqu'un atome d'hydrogène lié à un atome électronégatif X (par exemple dans le groupement -OH de l'eau ou d'un alcool) se trouve à proximité d'un autre atome électronégatif porteur de doublets électroniques libres, qu'il provienne d'une molécule ou groupement identique (HX) ou d'une autre molécule (groupement Y) :



On les représente en pointillés car la longueur de la liaison hydrogène reste inférieure à la liaison initiale H-X. La rupture d'une liaison hydrogène requiert environ 25 kJ.mol⁻¹.

Les liaisons hydrogène peuvent être :

- soit intramoléculaires. Par exemple, la libre rotation des fonctions carboxylique et phénol de l'acide salicylique (Figure I.1) est gênée par l'établissement de la liaison hydrogène qui

| Solvant | Formule | Moment dipolaire μ (Debye) | Constante diélectrique ϵ_r | Température de fusion (°C) | Température d'ébullition (°C) | pK _i |
|--------------------------|---|--------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-------------------------------|-----------------|
| Benzène | C ₆ H ₆ | 0 | 2,3 | 5,5 | 80 | |
| Toluène | C ₆ H ₅ CH ₃ | 0,37 | 2,4 | -95 | 110 | |
| Xylènes | C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ | | 2,5 | -47 | 138 | |
| Chlorobenzènes | C ₆ H ₅ Cl | | 5,6 | -55 | 131 | |
| o-di chlorobenzène | C ₆ H ₄ (Cl) ₂ | | 9,9 | -17 | 180 | |
| n-Hexane | C ₆ H ₁₄ | | 1,9 | -95 | 69 | |
| Cyclohexane | C ₆ H ₁₂ | 0 | 2 | 6 | 81 | |
| Dichlorométhane | CH ₂ Cl ₂ | 1,58 | 9,1 | -95 | 40 | |
| Chloroforme | CHCl ₃ | | 4,8 | -63 | 61 | |
| Tétrachlorure de carbone | CCl ₄ | 0 | 2,2 | -23 | 77 | |
| Acide formique | HCOOH | | 56,1 | 8 | 100 | 6,2 |
| Acide acétique | CH ₃ COOH | | 6,2 | 17 | 118 | 9,6 |
| Acide chloracétique | ClCH ₂ COOH | | 20 | 63 | 187 | |
| Acide trifluoracétique | CF ₃ COOH | | 8,3 | -15 | 72 | |
| Acide propionique | CH ₃ CH ₂ COOH | | 3,4 | -21 | 141 | |
| Acide cyanhydrique | CH ₃ CN | | 118,3 | -13 | 28 | 18,7 |
| Acide fluorhydrique | HF | 1,82 | 83,6 | -83 | 19 | 9,7 |
| Acide chlorhydrique | HCl | 1,07 | -115 | -85 | | |
| Acide sulfhydrique | H ₂ S | 0,95 | -85 | -60 | -60 | 32,6 |
| Acide sulfurique | H ₂ SO ₄ | | 10 | 338 | | |
| Ammoniac | NH ₃ | 1,49 | 22,4 | -78 | -33 | 32,5 |
| Méthylamine | CH ₃ NH ₂ | | 9,4 | -93 | -8 | |
| Ethylamine | NH ₂ CH ₂ CH ₃ | | 6,9 | -81 | 17 | |
| Ethylènediamine | NH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂ | | 14,2 | 8,5 | 117 | |
| Aniline | C ₆ H ₅ NH ₂ | | 6,9 | -6 | 184 | |
| Pyridine | C ₅ H ₅ N | | 12,3 | -42 | 115 | |
| Hydrazine | NH ₂ NH ₂ | | 51,7 | 1 | 114 | |
| Eau | H ₂ O | 1,85 | 80 | 0 | 100 | 14 |
| Méthanol | CH ₃ OH | 1,7 | 32,6 | -94 | 65 | 16,7 |
| Ethanol | C ₂ H ₅ OH | 1,7 | 24,3 | -117 | 78 | 19,1 |
| 1-Butanol | CH ₃ (CH ₂) ₃ OH | | 17,1 | -90 | 117 | |
| Formamide | HCONH ₂ | | 109,5 | 2 | 111 | 16,8 |
| N,N DMF | HCO(NH ₂) ₂ | | 36,7 | -60 | 150 | |
| Acétamide | CH ₃ CONH ₂ | | 74 | 82 | 221 | 10,5 |
| N-Méthylacétamide | CH ₃ CONHCH ₃ | | 179 | 28 | 205 | |
| Nitrométhane | CH ₃ NO ₂ | 3,5 | 36 | -17 | 100 | |
| Nitrobenzène | C ₆ H ₅ NO ₂ | 4,08 | 35 | 6 | 211 | |
| Acétonitrile | CH ₃ CN | | 36 | -46 | 82 | 19,5 |
| Acétone | CH ₃ COCH ₃ | 2,85 | 21 | -95 | 56 | |
| Anhydride acétique | (CH ₃ CO) ₂ O | | 22 | -73 | 140 | 14,5 |
| Diéthyl éther | (C ₂ H ₅) ₂ O | | 4,3 | -116 | 34 | |
| 1,4-dioxanne | C ₄ H ₈ O ₂ | | 2,2 | 12 | 101 | |
| Tétrahydrofuranne | C ₄ H ₈ O | | 7,4 | -65 | 67 | |
| Diméthylsulfoxyde | CH ₃ SOCH ₃ | | 49 | 18 | 189 | |

Tableau I.1 - Propriétés des solvants

inhibe la mobilité du proton acide de la fonction hydroxyle.

- soit intermoléculaires. En milieu suffisamment concentré et/ou en solvant peu polaire, les liaisons hydrogène peuvent promouvoir des associations intermoléculaires sous forme de dimères. Ainsi, la géométrie de la molécule d'acide éthanoïque favorise la formation de dimères $(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ (Figure I.2).

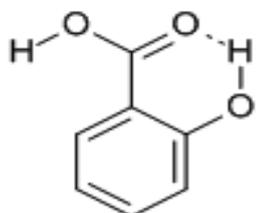


Figure I.1 - Acide salicylique

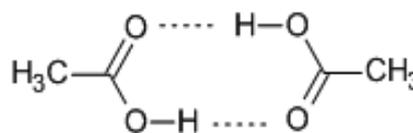


Figure I.2-Dimère de l'acide acétique

Dans une liaison hydrogène, la monovalence inconditionnelle de H est respectée par le caractère ionique partiel de la liaison. La proximité de l'oxygène du groupement CO d'un autre monomère provoque l'allongement de la liaison $-\text{O}-\text{H}$ par rapport à la celle de la molécule libre gazeuse.

Les liaisons de van der Waals et les liaisons hydrogène sont des liaisons secondaires de faible énergie au regard des liaisons fortes et à courte distance de type ionique ou covalente, d'énergie environ 10 fois supérieure. Mais du fait de leur grand nombre dans le solvant, ces interactions attractives sont responsables de la forte cohésion intermoléculaire au sein des solvants polaires. Elles expliquent les propriétés physiques « anormales » de solvants tels que l'eau, illustrées par des constantes thermodynamiques de valeur élevée, qui dérogent aux valeurs attendues sur la simple base de la composition chimique. Parmi celles-ci, citons pour ce solvant particulier:

- la tension superficielle élevée, qui se manifeste par les forces de capillarité au contact de surfaces hydrophiles et la tendance à former des gouttes au contact de surfaces hydrophobes,
- les enthalpies (voir ce terme dans le chapitre suivant) de changement d'état de fusion ΔH_f (6,8 kJ/mol) ou de vaporisation ΔH_v (40,7 kJ/mol sous une atmosphère), grandeurs aussi appelées chaleurs latentes. Elles mesurent la quantité de chaleur à fournir au système pour effectuer une transition de phase (solide/liquide ou liquide/vapeur) à pression constante.

La température d'ébullition de l'eau de 100°C est à comparer avec celles des analogues de la colonne VI : H_2S (-61°C), H_2Se (-60°C) et H_2Te (-49°C) ou encore ceux de la colonne V: NH_3 (-33°C), PH_3 (-88°C) et AsH_3 (-55°C).

2- IONISATION ET DISSOCIATION

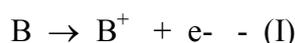
La solvation de (A-B) par le solvant a pour effet d'accentuer la polarisation de la liaison intramoléculaire A-B. La fragilisation qui en résulte est illustrée par les équilibres (I.2) et (I.3). Dès lors, deux questions se posent :

- comment prévoir l'état final de l'ionisation interne, $A^{\delta+}B^{\delta-}$ ou $A^{\delta-}B^{\delta+}$?
- comment prévoir qualitativement le déplacement de ces équilibres dans un solvant donné ?

Une réponse pragmatique à la première question découle de la prise en compte du bilan énergétique mis en jeu dans deux réactions élémentaires qui affectent les électrons de valence de AB, le potentiel de première ionisation (I) et l'affinité électronique (AE) de chaque groupement. La réponse à la deuxième relève davantage des propriétés du solvant.

2.1- Potentiel de première ionisation (I)

Il mesure l'énergie d'extraction, effectuée en phase gazeuse et à pression constante, d'un premier électron situé sur l'orbitale occupée de plus haute énergie (HOMO). Noté (I), le potentiel de première ionisation s'exprime en eV ou en kJ/mol ($1 \text{ eV} = 96,46 \text{ kJ/mol}$). Dans le cas des métaux renfermant un grand nombre d'électrons localisés dans une bande d'énergie, c'est l'énergie de Fermi. L'énergie reçue par l'élément B dans la réaction :



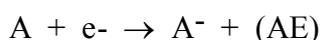
est comptée positivement, la réaction est endothermique ($\Delta H_i > 0$).

La configuration électronique des éléments qui appartiennent à une même ligne ou période du tableau périodique est caractérisée par un même nombre quantique principal n . Cela signifie que, de gauche à droite, les électrons de la dernière orbitale sont soumis à une force attractive croissante de la part du noyau. Il en résulte une contraction progressive des nuages électroniques, indiquée la diminution des rayons atomiques, et une augmentation de l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron (voir l'évolution des valeurs de I dans la colonne « e » du Tableau I.2).

Dans le sens descendant d'une même colonne, l'insertion d'une orbitale saturée fait croître le nombre n d'une unité par période. Elle provoque l'augmentation du rayon atomique et abaisse l'énergie d'extraction de l'électron, à quelques écarts près qui ne seront pas discutés ici (cf. l'évolution des valeurs de (I) des colonnes « alc », « at », « d », « c », « b », « a » et « f » du Tableau I.2). La variation du rayon ionique et celle du potentiel d'ionisation des métaux alcalins (colonne « alc ») possédant un unique électron dans l'orbitale la plus élevée sont une illustration claire de cette tendance. La formation de la forme $B^{\delta+}$ est privilégiée par les faibles valeurs de (I).

2.2- Affinité électronique (AE)

Notée (AE), c'est l'enthalpie produite lors de la capture d'un électron par l'élément sous forme gazeuse selon la réaction :



L'électron supplémentaire ajouté à la couche de valence accède au premier niveau d'énergie accessible présentant une lacune électronique vacante sur l'orbitale de plus basse énergie (LUMO). (AE) mesure la capacité de l'élément à former un ion négatif. La réaction est généralement exothermique ($\Delta H_{ae} < 0$, $(\text{AE}) > 0$) pour les éléments situés vers la droite du tableau périodique. Notamment, les halogènes atteignent spontanément un état stable d'anion de configuration électronique identique à celle du gaz rare situé à leur droite

| (en) eV | Elément | Z | I eV | AE (kJ/mol) | Rayon covalent (Å°) | Rayons ioniques (Å°) | | Famille chimique | | | | | | | |
|------------|---------|----|---------|----------------|------------------------|-------------------------|----------------|------------------|--|------|-----|--|---|---|---|
| 1,7 | W | 74 | 8,0 | | 1,37 | 0,70 (+IV) | 0,62 (+VI) | | | | | | | | m |
| 1,7 | U | 92 | 6,1 | | 1,38 | 0,97 (+IV) | | | | | | | | | |
| 1,7 | Cd | 48 | 9,0 | -58 | 1,49 | 0,97 (+II) | | | | | | | | | m |
| 1,7 | In | 49 | 5,8 | 19 | 1,62 | 0,82 (+III) | | | | IIIA | | | | | |
| 1,6 | V | 23 | 6,7 | | 1,31 | 0,88 (+II) | 0,73 (+III) | 0,59 (+V) | | | | | 4 | | m |
| 1,6 | Nb | 41 | 6,9 | | 1,43 | 1,00 (+I) | 0,74 (+III) | 0,69 (+V) | | | | | | | m |
| 1,6 | Cr | 24 | 6,8 | | 1,25 | 0,63 (+III) | | | | | | | 4 | | m |
| 1,6 | Zn | 30 | 9,4 | -87 | 1,31 | 0,74 (+II) | | | | | | | 4 | | m |
| 1,6 | Ga | 31 | 6,0 | | 1,22 | 0,81 (+I) | 0,62 (+III) | | | IIIA | | | | | |
| 1,5 | Be | 4 | 9,3 | -58 | 1,10 | 0,35 (+II) | | | | | at | | | 3 | |
| 1,5 | Al | 13 | 6,0 | 58 | 1,25 | 0,51 (+III) | | | | IIIA | | | | | |
| 1,5 | Ti | 22 | 6,8 | | 1,45 | 0,94 (+II) | 0,68 (+IV) | | | | | | 4 | | m |
| 1,5 | Ta | 73 | 7,9 | | 1,43 | 0,68 (+V) | | | | | | | | | m |
| 1,5 | Mn | 25 | 7,4 | | 1,28 | 0,80 (+II) | 0,66 (+III) | 0,40 (+IV) | | | | | 4 | | m |
| 1,4 | Zr | 40 | 6,8 | | 1,59 | 0,79 (+IV) | | | | | | | | | m |
| 1,3 | Sc | 21 | 6,5 | | 1,61 | 0,73 (+III) | | | | | | | 4 | | |
| 1,3 | Hf | 72 | 7,0 | | 1,56 | 0,78 (+IV) | | | | | | | | | m |
| 1,3 | Th | 90 | 7,0 | | 1,80 | 1,02 (+IV) | | | | | | | | | |
| 1,2 | Mg | 12 | 7,6 | -29 | 1,60 | 0,86 (+II) | | | | | IIA | | | | |
| 1,2 | Y | 39 | 6,4 | | 1,80 | 0,89 (+III) | | | | | | | | | |
| 1,1 | La | 57 | 5,6 | 52 | 1,87 | 1,02 (+III) | | | | | | | | | |
| 1,1 | Ac | 89 | 6,9 | | 1,88 | 1,18 (+III) | | | | | | | | | |
| 1,0 | Li | 3 | 5,4 | 135 | 1,52 | 0,78 (+I) | | | | IA | | | | 3 | |
| 1,0 | Ca | 20 | 6,1 | | 1,87 | 0,99 (+II) | | | | | IIA | | 4 | | |
| 1,0 | Sr | 38 | 5,7 | | 2,10 | 1,12 (+II) | | | | | IIA | | | | |
| 0,9 | Na | 11 | 5,1 | | 1,92 | 0,97 (+I) | | | | IA | | | | | |
| 0,9 | Ba | 56 | 5,2 | | 2,18 | 1,34 (+II) | | | | | IIA | | | | |
| 0,9 | Ra | 88 | 5,3 | | | 1,43 (+II) | | | | | IIA | | | | |
| 0,8 | K | 19 | 4,3 | | 2,30 | 1,33 (+I) | | | | IA | | | 4 | | |
| 0,8 | Rb | 37 | 4,2 | | 2,47 | 1,47 (+I) | | | | IA | | | | | |
| 0,7 | Cs | 55 | 3,9 | | 2,62 | 1,67 (+I) | | | | IA | | | | | |
| 0,7 | Fr | 87 | 4,0 | | | 1,80 (+I) | | | | IA | | | | | |

Tableau I.2 (2ème partie)- Propriétés des éléments.

Dans l'ordre des colonnes : Electronégativité, nom, numéro atomique, potentiel de première ionisation, affinité électronique, rayon covalent, rayon ionique, et familles chimiques : celles-ci renvoient aux colonnes du tableau périodique (IA à VIIA), aux périodes (3 et 4) et aux métaux (m).

sur la même ligne du tableau périodique (voir la colonne (f) du Tableau I.2). L'affinité électronique est comptée positivement d'où $(AE) = -\Delta H_{ae}$.

La formation de A^- est privilégiée par les grandes valeurs de (AE) .

Si l'on admet que la somme des rayons des atomes A et B reste constante lors de leur rapprochement, la formation du composé A^-B^+ sera favorisé si :

$$(AE)_A + I_A > (AE)_B + I_B$$

(AE) et (I) sont à la base de l'électronégativité (en) de l'élément. Mulliken en a établi une échelle à partir de cette somme en posant $(en) = \frac{1}{2} [(AE) + I]$. Mais certains éléments dérogent à l'observation, comme par exemple l'iode et l'hydrogène dont la position relative semble inverse de celle attendue.

Une approche alternative a été conduite par Pauling, remarquant que la différence d'énergie entre l'énergie réelle $E(A-B)$ de la liaison (A-B) et celle calculée à partir de la moyenne des énergies des molécules diatomiques covalentes A_2 et B_2 , soit arithmétique $E(\Delta_a) = \frac{1}{2} \{(AE)_{A_2} + (AE)_{B_2}\}$, soit géométrique $E(\Delta_g) = \{(AE)_{A_2} * (AE)_{B_2}\}^{1/2}$, est toujours positive. L'échelle qui en résulte a opportunément supplanté celle de Mulliken car elle a l'avantage de produire des valeurs plus aisément manipulables (voir la 1^{ère} colonne (en) du Tableau II). Dans cette échelle, la valeur du fluor, l'élément le plus électronégatif avec $(en) = 4,0$ eV, se détache, suivie par celle de l'oxygène (3,5) également nettement séparée des suivantes. Partant du fluor, élément situé en haut et à droite du tableau périodique, les électronégativités diminuent *grosso modo* en strates diagonales jusqu'à l'élément courant le plus électropositif situé en bas à gauche, le césium (0,7). Les données du Tableau I.2 indiquent que les éléments électropositifs sont plus nombreux de part et d'autre des deux électronégativités-pivots de l'hydrogène ($en = 2,1$) et du carbone ($en = 2,3$), caractérisées par une tendance équilibrée entre électropositivité et affinité électronique.

Plus la différence d'électronégativité entre éléments liés est grande, plus la valeur des charges partielles supportées par chacun est importante et plus le caractère ionique de leur liaison est marqué. Ainsi, le caractère ionique de la liaison chimique dans le fluorure de césium est de 100%. Dans le cas où la différence d'électronégativité est faible, la polarisation de (A-B) est réduite. La liaison est alors majoritairement covalente, comme la liaison C-H dans les composés organiques. Dans le cas limite d'une liaison entre deux atomes identiques (cas des molécules diatomiques homonucléaires de type A_2 comme le dioxygène ou des corps purs comme le graphite), ou entre deux groupements identiques (cas de la liaison O-O dans le peroxyde d'hydrogène H_2O_2), la liaison est 100% covalente.

2.3- Attraction inter-ionique

L'équilibre de solvation (I.2) qui accroît sans rupture la séparation des charges est appelé ionisation. Au cours de ce processus, le caractère ionique de la liaison A-B s'affirme dans laquelle chaque atome supporte une charge ionique partielle. L'amplitude de l'ionisation du soluté dépend principalement du moment dipolaire de la molécule de solvant. L'allongement de la liaison qui en résulte est caractérisable par spectroscopie. Ces entités associées sont appelées « paires d'ions », quoique ce terme ne devrait être employé que pour décrire le cas limite de l'association de deux ions à charge entière reliés l'un à l'autre par une énergie d'attraction électrostatique non localisée. La longueur de la liaison d'une paire d'ions est inférieure à la somme des rayons ioniques.