

Fiche de cours

Cohésion de la matière, solubilité, extraction, savons

L'essentiel du chapitre en deux pages

définitions · lois · méthodes · à savoir par cœur

1 COHÉSION DES SOLIDES

Définition. Un **solide ionique** est un empilement régulier d'anions et de cations, en proportions telles que l'ensemble est *électriquement neutre* : la formule statistique traduit cette neutralité (ions Ca^{2+} et $\text{F}^- \rightarrow \text{CaF}_2$). Sa cohésion est assurée par l'**interaction électrostatique** attractive entre ions de signes opposés, d'autant plus intense que les charges sont grandes et les ions proches : $F = k |q_A q_B| / d^2$.

Définition. Un **solide moléculaire** est un empilement de molécules. Sa cohésion est assurée par les **interactions de van der Waals**, attractions électriques de faible intensité entre molécules, d'autant plus intenses que les molécules sont *grosses* (nombreux électrons) et *polaire*.

Définition. Un **pont hydrogène** s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif (N, O ou F) et un *doublet non liant* porté par un atome N, O ou F d'une autre molécule ; on le représente en pointillés : $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$. Plus intense qu'une interaction de van der Waals, il explique les températures de fusion et d'ébullition élevées de l'eau, des alcools et des acides carboxyliques, ainsi que la structure de la glace et de l'ADN.

Remarque. Toutes ces interactions restent bien plus faibles qu'une liaison covalente : fondre un solide moléculaire ne casse aucune molécule.

2 DISSOLUTION D'UN SOLIDE IONIQUE DANS L'EAU

Propriété. L'eau est un **solvant polaire** : la liaison $\text{O} - \text{H}$ est polarisée et la molécule, coudée, porte une charge partielle δ^- sur O et δ^+ sur chaque H. Elle solvate donc efficacement les ions.

Méthode — les trois étapes de la dissolution. **dissociation** (les ions du cristal sont séparés par les molécules d'eau), **solvatation** ou hydratation (chaque ion s'entoure de molécules d'eau, O tourné vers un cation, H tournés vers un anion), **dispersion** (les ions hydratés se répartissent dans tout le volume).

Notation. L'**équation de dissolution** s'écrit avec le solide à gauche et les ions (aq) à droite : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$. Si c est la concentration en *soluté apporté*, les **concentrations effectives** des ions s'en déduisent par les nombres stœchiométriques : $[\text{Al}^{3+}] = 2c$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = 3c$. La solution reste neutre : $3[\text{Al}^{3+}] = 2[\text{SO}_4^{2-}]$.

3 SOLUBILITÉ, POLARITÉ ET MISCIBILITÉ

Définition. La **solubilité** s d'une espèce dans un solvant est la concentration maximale que l'on peut obtenir à une température donnée (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ou $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) ; au-delà, la solution est **saturée**. Deux liquides sont **miscibles** s'ils forment un mélange homogène.

Propriété — « qui se ressemble s'assemble ». Une espèce *polaire* ou ionique est très soluble dans un solvant *polaire* (eau, éthanol) ; une espèce *apolaire* est très soluble dans un solvant *apolaire* (cyclohexane, huile). L'eau et le cyclohexane, de polarités opposées, ne sont pas miscibles. La solubilité d'un solide augmente en général avec la température.

Définition. Une espèce **hydrophile** est soluble dans l'eau (ions, groupes $-\text{OH}$, $-\text{COO}^-$), une espèce **lipophile** (hydrophobe) l'est dans les corps gras et les solvants apolaires (chaînes carbonées) ; une espèce **amphiphile** possède les deux parties.

4 EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE

Méthode — extraire une espèce. verser la solution et le **solvant extracteur** dans une ampoule à décanter, boucher, agiter, dégazer, laisser **décanter**, puis recueillir la phase du bas par le robinet. Le solvant extracteur doit être *non miscible* au solvant initial et l'espèce doit y être *plus soluble*.

Propriété. La phase la plus *dense* est en bas : on compare les **densités** $d = \rho / \rho_{\text{eau}}$. Le dichlorométhane ($d = 1,33$) est sous l'eau, le cyclohexane ($d = 0,78$) au-dessus. Le solvant est aussi choisi pour sa faible toxicité et sa température d'ébullition (évaporation ultérieure).

5 SAVONS ET POUVOIR LAVANT

Définition. Un **savon** est un carboxylate de sodium ou de potassium dont l'anion est **amphiphile** : une tête **hydrophile** ($-\text{COO}^-$) et une longue queue **lipophile**, comme l'ion stéarate $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COO}^-$. C'est un **tensioactif** : il abaisse la tension superficielle de l'eau, qui mouille mieux les surfaces.

Propriété — pouvoir lavant. Les ions amphiphiles s'accumulent à l'interface eau-graisse, queues plantées dans la salissure et têtes dans l'eau : la graisse est fragmentée puis emprisonnée dans des **micelles**, gouttelettes à surface hydrophile chargée négativement, qui se repoussent, restent dispersées et sont entraînées par le rinçage.

Remarque. Dans une *eau dure* (riche en ions Ca^{2+} et Mg^{2+}), les ions carboxylate précipitent en un dépôt insoluble qui n'a plus de pouvoir lavant.

■ DONNÉES — Valeurs de référence

$\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ • électronégativités (Pauling) : H : 2,2; C : 2,6; N : 3,0; O : 3,4; F : 4,0 • densités : dichlorométhane 1,33; cyclohexane 0,78; éthanol 0,789.

6 SAVOIR-FAIRE DU CHAPITRE

➤ SAVOIR-FAIRE

- Justifier la formule d'un solide ionique par la neutralité électrique et expliquer la cohésion d'un solide ionique ou moléculaire.
- Reconnaître, sur des schémas de Lewis, les molécules capables d'établir des ponts hydrogène et les représenter.
- Écrire l'équation de dissolution d'un solide ionique et calculer les concentrations effectives des ions.
- Prévoir la solubilité d'une espèce ou la miscibilité de deux liquides à partir de leur polarité.
- Interpréter un protocole d'extraction liquide-liquide et placer les phases dans l'ampoule à décanter.
- Repérer les parties hydrophile et lipophile d'une espèce amphiphile et expliquer les propriétés lavantes d'un savon.

7 EXEMPLES TYPES

★ EXEMPLE — concentrations effectives des ions

On dissout $m = 3,55 \text{ g}$ de sulfate de sodium Na_2SO_4 dans de l'eau jusqu'à $V = 250 \text{ mL}$. $M = 2 \times 23,0 + 32,1 + 4 \times 16,0 = 142,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, donc $n = m/M = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$ et $c = n/V = 9,99 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Avec $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) \longrightarrow 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$: $[\text{Na}^+] = 2c = 0,200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = c = 9,99 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

★ EXEMPLE — solubilité et extraction

Le diiode I_2 , molécule apolaire, est peu soluble dans l'eau et très soluble dans le cyclohexane, apolaire. On agite donc 20 mL de solution aqueuse de diiode avec 10 mL de cyclohexane dans une ampoule à décanter : après décantation, le cyclohexane ($d = 0,78 < 1$) forme la phase *supérieure*, violette, et on recueille d'abord la phase aqueuse par le robinet.

★ EXEMPLE — espèce amphiphile

Dans l'ion dodécylsulfate $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11} - \text{O} - \text{SO}_3^-$, la chaîne $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{11}$ est lipophile et le groupe chargé $-\text{O} - \text{SO}_3^-$ est hydrophile : c'est un tensioactif. Le glucose (cinq $-\text{OH}$) est hydrophile, l'octane $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_6 - \text{CH}_3$ lipophile.

✗ PIÈGES

- Confondre pont hydrogène et liaison covalente $\text{O} - \text{H}$: c'est une interaction *entre* molécules, bien plus faible, qui exige un H lié à N, O ou F.
- Oublier les états (s) et (aq), ou couper un ion polyatomique (SO_4^{2-} , NO_3^-) dans une équation de dissolution.
- Confondre concentration en soluté apporté c et concentration effective d'un ion : dans CaCl_2 , $[\text{Cl}^-] = 2c \neq c$.
- Croire que la phase organique est toujours au-dessus (c'est la densité qui décide), ou dire qu'un savon « dissout » la graisse : il l'emprisonne dans des micelles dispersées.