

Forces intermoléculaires

Les **liaisons physiques** résultent des forces intermoléculaires qui s'exercent entre molécules, atomes ou ions distincts, par opposition à la liaison chimique qui s'exerce entre atomes dans la molécule (ou l'ion). L'intensité des liaisons physiques est moindre que celle des liaisons covalentes, mais leur portée s'étend sur de grandes distances pouvant atteindre l'intégralité d'un milieu. Nous étudions dans ce chapitre l'existence des interactions physiques, en abordant notamment le cas particulier important de la **liaison hydrogène**. Nous développerons comment la présence de liaisons physiques explique la miscibilité ou la non miscibilité de deux solvants. Les solvants moléculaires sont étudiés ici, en abordant un exemple particulièrement riche dans le cas de l'étude de l'eau.

1 Existence de forces intermoléculaires

1.1 Nécessaire modélisation des systèmes étudiés

L'objectif que nous nous fixons est l'étude de l'interaction qui existe entre deux édifices particuliers (atome, molécule, ion). Ces édifices sont constitués par des particules chargées (protons, électrons) de signe opposé (respectivement positif et négatif). Il existe des interactions entre charges :

- lorsque deux charges de signe opposé se rapprochent il y a stabilisation ;
- lorsque deux charges de même signe se rapprochent il y a déstabilisation.

L'application de cette étude à deux édifices quelconques est un travail d'une **extrême complexité** car les charges sont multiples (la totalité des électrons et des protons des deux édifices) et de position dépendant du temps (les électrons dans un édifice, les deux édifices l'un par rapport à l'autre). Cette complexité ne doit pas conduire à renoncer mais à **modéliser le problème** pour le **simplifier**. Dans une approche simplifiée, on décrit les interactions entre édifices en prenant en compte :

- seulement leur charge si celle-ci est non nulle : les ions sont décrits comme des sphères uniformément chargées de rayon r_i et de charge $z_i e$;
- dans le cas de molécules (neutres), la distribution de charge considérée correspond à la situation de la molécule isolée (qui ne subit pas de champ électrique, notamment celui créé par les ions voisins ou les molécules voisines).

Nous avons vu dans l'étude des molécules que dès que le barycentre des charges positives et le barycentre des charges négatives ne sont pas confondus, on attribue à la molécule une grandeur vectorielle $\vec{\mu}$ (ou \vec{p}) appelée **moment dipolaire** qui est la description la plus grossière de cette répartition de charge. Dans le cas de molécules (neutres) ne possédant

pas de moment dipolaire permanent (c'est par exemple le cas des molécules possédant un centre de symétrie), l'existence d'un champ électrique \vec{E} (dû par exemple à l'existence de molécules voisines) fait apparaître une dissymétrie de charge et donc un moment dipolaire.



Notons que ce phénomène existe aussi pour une molécule qui possède déjà un moment dipolaire permanent auquel il se superpose.

On parle alors de **moment dipolaire induit**, ce point sera développé plus loin. Il nous reste à savoir où se trouvent les deux édifices qui nous préoccupent : dans le vide ou dans un solvant. Dans un solvant la situation est très complexe car il faudrait prendre en compte toutes les contributions dues aux charges des molécules de solvant qui s'intercalent entre les deux édifices en interaction. Ceci étant évidemment trop compliqué, nous verrons que l'on peut prendre en compte le rôle des molécules de solvant par une grandeur sans dimension propre au solvant, notée ϵ_r et appelée **permittivité relative** ou **constante diélectrique**.

1.2 Interactions engageant un ion

Nous nous limitons dans ce paragraphe à l'interaction exercée entre un édifice chargé (ion) et un autre ion ou une molécule possédant un moment dipolaire permanent (voir chapitre 3, *Modèle de LEWIS des molécules et des ions*). En adoptant la modélisation proposée au paragraphe précédent, l'énergie d'interaction **dans le vide** entre deux ions de charge z_1e et z_2e (z_1 et z_2 de signe quelconque) situés à une distance r s'écrit :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

avec $e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C et $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ C²·J⁻¹·m⁻¹. La constante ϵ_0 est appelée **permittivité du vide**. Dans un milieu homogène autre que le vide (par exemple un solvant) et dans le cadre de la modélisation proposée, cette énergie prend la forme :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r}$$

dans laquelle ϵ_r désigne la **permittivité relative** du milieu (ou **constante diélectrique**). Il s'agit d'une grandeur sans dimension, constante pour un milieu homogène donné et qui modélise l'effet du milieu sur l'interaction étudiée.



Dans le cas de deux ions de même signe ($z_1 z_2 > 0$), l'énergie d'interaction $U(r)$ est positive, tandis que dans le cas de deux ions de signe opposé ($z_1 z_2 < 0$), l'énergie d'interaction $U(r)$ est négative. Cette valeur négative précise que le système en interaction à la distance r est plus stable que deux ions largement séparés. La stabilisation est d'autant plus efficace que la distance r diminue : l'interaction est **attractive**.

À titre d'exemple, nous pouvons calculer l'énergie d'interaction U pour deux ions isolés Li^+ et F^- mis au contact dans le vide. La somme des rayons ioniques est égale à $r = 0,210$ nm, en prenant les valeurs de e et de ϵ_0 ci-dessus, nous calculons $U = -10,9 \cdot 10^{-19}$ J, ou encore en multipliant par la constante d'AVOGADRO ($\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) $U = -656 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1.3 Interactions entre un ion et un dipole mobile

L'existence du moment dipolaire $\vec{\mu}$ pour certaines molécules a été mis en évidence au chapitre 3 (*Modèle de LEWIS des molécules et des ions*). Une interaction électrostatique attractive est possible entre un ion de charge ze et une molécule polaire de moment dipolaire $\vec{\mu}$. Dans le cas où la molécule polaire n'est pas fixe mais reste en état de rotation thermique naturelle à la température T (l'énergie thermique suffit à faire tourner la molécule polaire autour de son centre d'inertie), l'énergie d'interaction prend **dans le vide** et dans le cadre de la modélisation proposée la forme :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2 \mu^2}{6(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^4}$$

avec r la distance entre l'ion de charge ze et le centre d'inertie de la molécule polaire. La grandeur k désigne la constante de BOLTZMANN, $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Le signe négatif de cette énergie d'interaction signifie que l'interaction est bien de nature **attractive**. Elle est d'autant plus forte que l'ion est chargé, que la molécule est polaire et que la température est basse. Dans un milieu de constante diélectrique ϵ_r , l'énergie d'interaction prend la forme :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2 \mu^2}{6(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2 kTr^4}$$

À titre d'exemple, nous pouvons calculer l'énergie d'interaction U entre un ion Li^+ et une molécule d'eau (de moment dipolaire $\mu = 1,85$ D, avec $1 \text{ D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$) espacés de $0,300$ nm à $T = 300$ K. Nous obtenons $U = -235 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette énergie suffit à orienter et à lier les molécules d'eau au cation. C'est ce processus qui est en œuvre dans la **solvatation des ions**, phénomène qui sera revu ultérieurement.

1.4 Interactions entre molécules polaires

L'interaction entre deux molécules polaires (deux dipôles permanents) est une interaction attractive appelée interaction de VAN DER WAALS de type KEESOM. L'expression de l'énergie d'interaction correspondante **dans le vide** s'écrit dans le cadre de la modélisation proposée :

$$U(r) = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0)^2 kTr^6}$$

avec μ_1 et μ_2 les moments dipolaires en interaction, T la température, k la constante de BOLTZMANN et r la distance entre les centres d'inertie des molécules polaires.

À titre d'exemple, nous pouvons calculer l'énergie d'interaction U pour deux molécules de moment dipolaire égal à 1 D, à 25 °C (298 K) et pour une distance r égale à 0,3 nm. Le calcul fournit $U = -0,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Cet **ordre de grandeur** de l'interaction (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est à retenir. L'interaction est d'autant plus forte que les moments dipolaires sont élevés et que la température est basse. Cette énergie est très inférieure aux énergies mises en jeu dans l'établissement ou la rupture de liaisons chimiques.

1.5 Interactions entre molécules polaires et non polaires

Beaucoup de molécules comme le dioxygène ou le diazote, bien que non polaires, sont légèrement solubles dans des solvants polaires comme l'eau. Devant ces faits, nous devons admettre qu'il existe des interactions entre molécules polaires et non polaires.

Moment dipolaire induit, polarisabilité

Les molécules polaires peuvent provoquer l'apparition d'un moment dipolaire au sein d'une molécule naturellement apolaire (qui ne possède pas de moment dipolaire permanent). On parle d'apparition d'un **moment dipolaire induit** $\vec{\mu}^*$. Ce moment dipolaire $\vec{\mu}^*$ est temporaire, et résulte de l'influence du champ électrique \vec{E} engendré par la molécule polaire voisine. L'exemple suivant (voir figure 5.1) montre comment le champ électrique \vec{E} créé par une molécule d'eau perturbe la distribution électronique de la molécule de dioxygène et provoque l'apparition d'un moment dipolaire temporaire $\vec{\mu}^*$ pour le dioxygène.

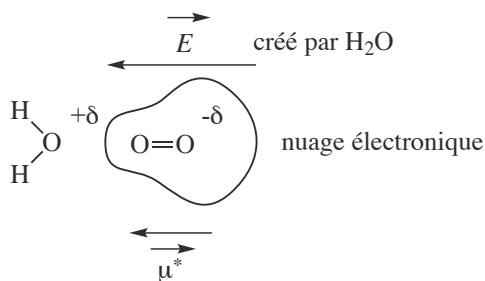


FIGURE 5.1 – Apparition d'un moment dipolaire induit

La molécule apolaire qui voit sa distribution électronique perturbée est dite **polarisable**. On appelle **polarisation de la molécule** de dioxygène le processus d'induction du dipôle induit $\vec{\mu}^*$. Dans le modèle simple présenté, le vecteur moment dipolaire induit $\vec{\mu}^*$ est colinéaire au vecteur champ électrique \vec{E} (et de même sens). Ainsi :

$$\vec{\mu}^* = \alpha \vec{E}$$

avec $\alpha > 0$.

Définition

La constante α pour une molécule donnée est appelée **polarisabilité** de la molécule.

Plus la polarisabilité α est grande, plus la perturbation causée par le champ électrique est grande. Généralement on note que les molécules possédant de **volumineux atomes** sont **fortement polarisables**. En effet, les électrons fortement éloignés des noyaux sont peu retenus à cause d'une moindre attraction nucléaire. On observe ainsi chez les dihalogènes une polarisabilité croissante lorsqu'on examine successivement Cl_2 , Br_2 et I_2 . La polarisabilité est homogène à un moment dipolaire divisé par un champ électrique. Elle s'exprime en $\text{C}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^2$. Cette unité se révélant peu commode, on convertit souvent la polarisabilité α en **volume de polarisabilité** α' défini par :

$$\alpha' = \frac{\alpha}{4\pi\epsilon_0}$$

Le **volume de polarisabilité** a la dimension d'un volume et est du même ordre de grandeur que le volume de la molécule. À titre d'exemple, $\alpha' = 0,819 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ pour le dihydrogène et $\alpha' = 10,5 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ pour le tétrachlorométhane CCl_4 .

Interaction de DEBYE

Il existe une **interaction attractive** entre un édifice porteur d'un moment dipolaire permanent et un édifice porteur d'un moment dipolaire induit. L'interaction attractive est appelée interaction de VAN DER WAALS de type DEBYE. L'expression de l'énergie d'interaction **dans le vide** s'écrit :

$$U(r) = -\frac{\alpha\mu^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

avec μ la valeur du moment dipolaire inducteur (moment dipolaire permanent), α la polarisabilité de l'édifice porteur du moment dipolaire induit et r la distance entre les centres d'inertie des deux édifices. Le signe négatif de cette énergie d'interaction montre bien le caractère attracteur de l'interaction. Dans le cas d'une molécule polaire pour laquelle $\mu = 1 \text{ D}$ (comme HCl) à proximité d'une molécule de volume de polarisabilité $\alpha' = 10^{-29} \text{ m}^3$, pour une séparation de $0,3 \text{ nm}$, nous calculons $U = -0,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Cet **ordre de grandeur** de l'interaction (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est à retenir. L'interaction est d'autant plus forte que le moment dipolaire permanent et la polarisabilité de la molécule apolaire sont élevés. Cette énergie est une nouvelle fois très inférieure aux énergies mises en jeu dans l'établissement ou la rupture de liaisons chimiques.

1.6 Interaction de dispersion

Dans les conditions ambiantes ($T = 298 \text{ K}$ et $p = 1 \text{ bar}$) le diiode I_2 est solide, le dibrome Br_2 est liquide, le dichlore Cl_2 et le difluor F_2 sont gazeux. Il est possible de liquéfier du dioxygène gazeux ou encore de l'hélium gazeux. L'existence de ces états condensés montre la présence d'interactions attractives entre molécules apolaires. Pour comprendre l'origine de cette interaction, il faut admettre que les électrons d'une molécule sont en perpétuel mouvement : il existe une fluctuation des positions instantanées des électrons. Pour une molécule apolaire, à un instant précis les électrons ne sont pas répartis uniformément et il existe un **dipôle instantané** (et un vecteur moment dipolaire instantané). Le dipôle instantané est en mesure d'induire l'apparition d'un moment dipolaire induit à son voisinage. L'attraction moyenne entre deux dipôles instantanés n'est pas nulle, on parle d'**interaction de dispersion**, ou encore d'interaction de VAN DER WAALS de type LONDON. L'expression de l'énergie d'interaction s'écrit :

$$U(r) = -\frac{2}{3} \alpha'_1 \alpha'_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \frac{1}{r^6}$$

avec α'_i le volume de polarisabilité de la molécule i , I_i l'énergie d'ionisation de la molécule i et r la distance entre les centres d'inertie des deux molécules. Le signe négatif de cette énergie d'interaction signifie que l'interaction est attractive. Dans le cas de deux molécules de méthane séparées de $0,3 \text{ nm}$ on estime que l'énergie U est de l'ordre de $-5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Cet **ordre de grandeur** de l'interaction (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est à retenir.

1.7 Interaction d'attraction totale, interaction de répulsion

Importance relative des interactions de VAN DER WAALS

Considérons le cas de molécules en interaction. L'ensemble des interactions dont l'énergie s'exprime sous la forme d'une fonction de $1/r^6$ constitue les interactions de VAN DER WAALS. L'énergie d'**interaction totale attractive** est la somme de trois contributions :

$$U(r) = -\frac{C_{\text{KEESOM}}}{r^6} - \frac{C_{\text{DEBYE}}}{r^6} - \frac{C_{\text{LONDON}}}{r^6} = -\frac{C}{r^6}$$

Le terme généralement prédominant est le terme d'interaction de LONDON, qui se développe même dans le cas de l'interaction entre molécules polaires. Les contributions relatives des trois termes sont calculées pour une mole de paires de molécules à 298 K et données dans le tableau 5.1 :

	% KEESOM	% DEBYE	% LONDON
Ne	0	0	100
HCl	9	5	86
HI	0,1	0,5	99,4
NH ₃	34	9	57
H ₂ O	69	7	24

TABLE 5.1 – Contributions relatives des interactions de VAN DER WAALS



Ces données permettent un commentaire dans le cas de la molécule d'eau que l'on compare à la molécule d'ammoniac. L'eau est une petite molécule peu polarisable et possédant un fort moment dipolaire permanent, ce qui explique l'importance ces interactions de type KEESOM. Il est aussi possible de comparer le cas des molécules HCl et HI : l'atome d'iode est plus polarisable que l'atome de chlore (plus volumineux), d'où l'importance relative plus grande des interactions de type LONDON.

Répulsion

Les interactions de VAN DER WAALS ont tendance à rapprocher les molécules. Lorsque les molécules se rapprochent démesurément, les répulsions entre électrons et entre noyaux commencent à l'emporter sur les interactions attractives. Dans bien des cas on peut utiliser un modèle satisfaisant pour estimer l'évolution des interactions répulsives intenses à courte distance. Le potentiel de type LENNARD-JONES estime le terme répulsif sous la forme :

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}}$$

avec A grandeur constante positive pour une couple de molécules en interaction donné. L'énergie globale d'interaction s'écrit alors :

$$U(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}$$

L'allure des différentes fonctions énergétiques est donnée à la figure 5.2. Il apparaît un minimum de la fonction énergie U , rencontré lorsque :

$$r = r_{\text{eq}} = \left(\frac{2A}{C} \right)^{1/6}$$

Cette distance r_{eq} désigne la **distance d'équilibre** à laquelle les deux molécules en interaction vont se positionner. On définit les rayons (dits de VAN DER WAALS) des deux molécules en admettant que deux molécules distantes de r_{eq} sont au contact et que la somme des rayons est alors égale à la valeur r_{eq} .

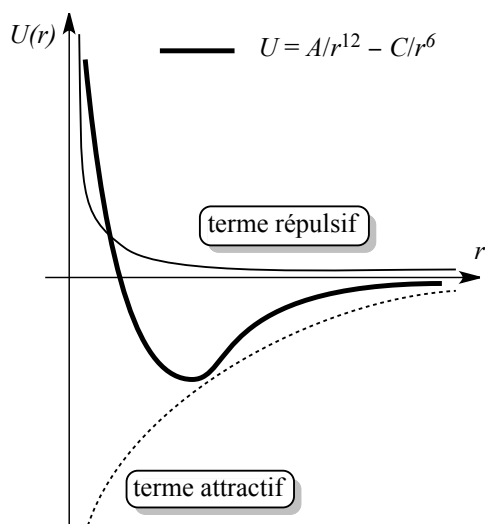


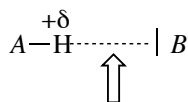
FIGURE 5.2 – Énergie d’interaction entre deux molécules en fonction de la distance

1.8 Existence de la liaison hydrogène

Il existe des molécules pour lesquelles la description par la seule donnée du moment dipolaire ne permet pas de rendre compte de la force des interactions. On observe que ces écarts à la description de VAN DER WAALS sont rencontrés lorsqu’un atome d’hydrogène est lié à un atome très électronégatif (par exemple H-OR, H-X avec X atome halogène ou encore H-NR₂). Ainsi, les points d’ébullition très élevés de l’ammoniac NH₃, de l’eau H₂O ou du fluorure d’hydrogène HF dénotent l’existence de forces intermoléculaires particulièrement grandes. La présence de la **liaison hydrogène** explique ce comportement (voir figure 5.3).

Définition

On appelle liaison hydrogène (ou liaison H) l’interaction attractive qui se développe entre les espèces A-H et B, où A et B sont des éléments fortement électronégatifs et où B possède un doublet d’électrons non liants.



liaison hydrogène

FIGURE 5.3 – Établissement d’une liaison hydrogène

Les liaisons hydrogène sont de nature très particulière, elles impliquent **spécifiquement** les atomes H dont la petite taille et la tendance à se polariser positivement permettent une interaction assez intense avec les atomes électronégatifs voisins, créant une liaison efficace entre

ces atomes. L'atome H reste lié de façon covalente à A, l'angle \widehat{AHB} reste voisin de 180° (la liaison est dite **dirigée**). L'énergie des liaisons hydrogène est de l'ordre de 10 à $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Une liaison hydrogène ne peut pas être décrite correctement par un modèle électrostatique pur, elle est en partie descriptible par les mêmes outils et les mêmes concepts que ceux utilisés pour décrire la liaison covalente.



L'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction est à retenir. Les liaisons hydrogène sont plus intenses que les interactions de VAN DER WAALS (1 à $5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), mais nettement moins intenses que les liaisons covalentes (entre 200 et $800 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Traditionnellement la liaison hydrogène est **limitée** aux cas où A, B sont des atomes d'azote N, d'oxygène O ou de fluor F. Si l'atome B est anionique (ions chlorure Cl^- par exemple), la liaison hydrogène peut se développer dans le cas d'autres atomes que N, O ou F. Notons que l'établissement d'une liaison hydrogène est un **phénomène favorable et stabilisateur**.

1.9 Effets des différentes interactions intermoléculaires

L'existence d'interactions de VAN DER WAALS ou de liaisons hydrogène expliquent de nombreux phénomènes physiques, dont nous donnons ici quelques exemples. Leur intervention dans le cadre de la solvation ou de la miscibilité ou non miscibilité entre deux solvants sera étudiée plus loin.

Température de fusion ou d'ébullition des corps purs

Nous donnons dans le tableau 5.2 les températures de fusion et d'ébullition des gaz rares :

Gaz rare	He	Ne	Ar	Kr	Xe
$T_{\text{fus}} / \text{K}$	3	24	84	117	161
$T_{\text{vap}} / \text{K}$	4	27	87	120	165

TABLE 5.2 – Températures de fusion et d'ébullition des gaz rares

Il est possible d'interpréter simplement l'évolution de ces températures de fusion en constatant que le volume des atomes augmente dans la série Ne-Ar-Kr-Xe. L'augmentation de volume se traduit par une **augmentation de polarisabilité** α et par l'augmentation des interactions attractives de VAN DER WAALS (type LONDON). Les atomes sont de plus en plus liés les uns aux autres dans les phases condensées lorsqu'on étudie la série Ne-Ar-Kr-Xe.

Il est ainsi nécessaire d'apporter de plus en plus d'énergie (augmentation de la température) si on souhaite réaliser un changement d'état. Nous pouvons étudier les températures d'ébullition de plusieurs composés (voir tableau 5.3). L'évolution globale de ces grandeurs physiques est représentée figure 5.4 page 256.

L'évolution globale (sauf cas de l'eau, de l'ammoniac et du fluorure d'hydrogène) est une augmentation de la température d'ébullition avec la taille des molécules. Ce résultat est une nouvelle fois à corréliser à l'**augmentation de polarisabilité** α et par l'augmentation des interactions attractives de VAN DER WAALS (notamment de type LONDON). Les molécules étant de plus en plus liées les unes aux autres, la température de changement d'état augmente.

Corps pur	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
$\theta_{\text{vap}} / ^\circ\text{C}$	-33,5	-87,8	-62,5	-17,0
Corps pur	HF	HCl	HBr	HI
$\theta_{\text{vap}} / ^\circ\text{C}$	19,5	-85,1	-66,8	-35,4
Corps pur	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄
$\theta_{\text{vap}} / ^\circ\text{C}$	-161,6	-111,4	-88,5	-52,0
Corps pur	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
$\theta_{\text{vap}} / ^\circ\text{C}$	100,0	-60,2	-41,4	-2,2

TABLE 5.3 – Températures d'ébullition des corps purs

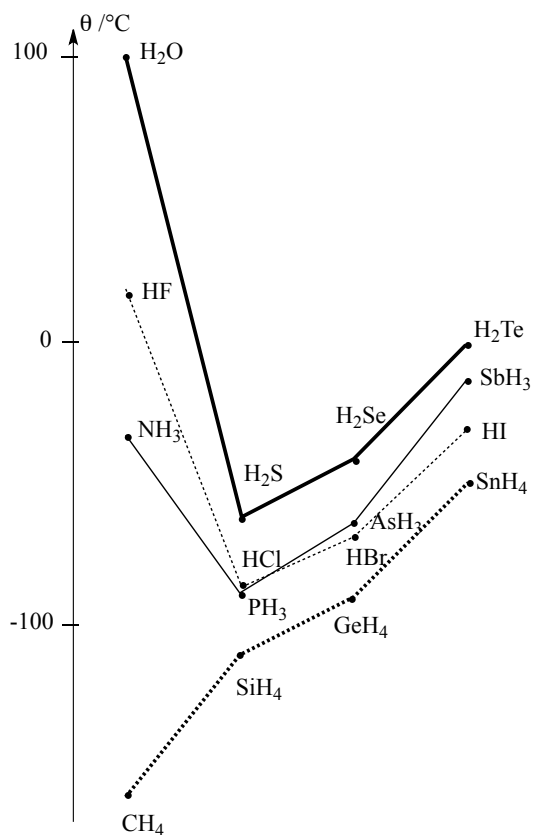


FIGURE 5.4 – Évolution des températures d'ébullition des corps purs

Le cas de l'eau, de l'ammoniac et du fluorure d'hydrogène retiennent l'attention tant leur comportement déroge à l'évolution des autres températures d'ébullition. Ces molécules ont une température d'ébullition **considérablement plus élevée** que celle que l'on estime en ne considérant que des interactions attractives de type VAN DER WAALS. Ces molécules bénéficient d'importantes interactions attractives de type **liaison hydrogène**.

Température de fusion ou d'ébullition et liaisons hydrogène intramoléculaires

La liaison hydrogène peut s'établir au sein d'une seule et même molécule. On parle alors de **liaison hydrogène intra-moléculaire**. Lorsque le phénomène est possible, il est privilégié par rapport à l'établissement de liaisons hydrogène avec une molécule voisine (**liaison hydrogène inter-moléculaire**). Une liaison hydrogène inter-moléculaire assure une interaction attractive efficace entre molécules et explique une température de changement d'état élevée. Une liaison hydrogène intra-moléculaire peut se former au détriment des liaisons inter-moléculaires, ce qui peut avoir des conséquences sur les températures de changement d'état (on empêche alors des interactions qui feraient croître la cohésion). Considérons à titre d'exemples les cas des acides maléique et fumarique (voir figure 5.5), de température de fusion respectivement égale à $\theta_{\text{fus}} = 130\text{ }^\circ\text{C}$ et $\theta_{\text{fus}} = 226\text{ }^\circ\text{C}$.

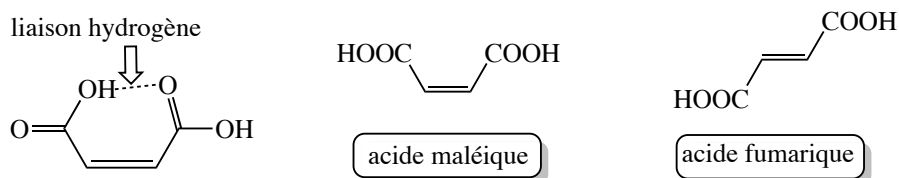


FIGURE 5.5 – Acide maléique et acide fumarique, ; liaison hydrogène intra-moléculaire

L'acide maléique établit des liaisons hydrogène intra-moléculaires tandis que l'acide fumarique établit des liaisons hydrogène inter-moléculaires qui assurent une meilleure cohésion à la phase (température de fusion plus élevée). Le même phénomène est observé dans le cas présenté à la figure 5.6, avec les molécules *A* et *B* de température de fusion respectivement égale à $\theta_{\text{fus}} = 156\text{ }^\circ\text{C}$ et $\theta_{\text{fus}} = 95\text{ }^\circ\text{C}$.

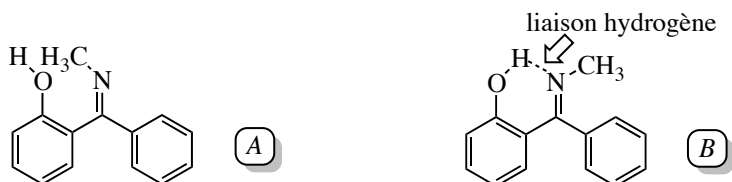


FIGURE 5.6 – Molécules *A* et *B*, existence d'une liaison hydrogène intra-moléculaire

Propriétés de l'eau

La structure de la glace (eau solide) s'explique en considérant que chaque atome d'hydrogène H d'une molécule d'eau peut **donner une liaison hydrogène** avec le doublet non liant situé sur un atome d'oxygène O d'une molécule voisine, et en considérant parallèlement que

chaque atome d'oxygène O d'une molécule d'eau peut **recevoir deux liaisons hydrogène** par ses deux doublets libres (voir figure 5.7). On observe alors un **arrangement tétraédrique** des atomes d'hydrogène H autour de l'atome d'oxygène O, comprenant deux liaisons covalentes O-H (longueur égale à 101 pm) et deux liaisons hydrogène (longueur égale à 175 pm).

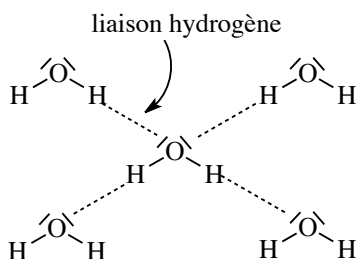


FIGURE 5.7 – Liaisons hydrogène engageant les molécules d'eau

Cet assemblage confère à la glace une forme ouverte qui doit sa stabilité à l'existence de liaisons hydrogène. La grande proportion d'espaces vides a pour conséquence une faible masse volumique, inférieure à celle de l'eau liquide, ce qui est un comportement assez exceptionnel (en général un liquide possède une masse volumique plus faible que celle du solide correspondant). Ainsi, **la glace flotte sur l'eau**. En élevant la température de la glace à 0 °C, la glace fond, la masse volumique ρ augmente brutalement. En augmentant encore la température, la masse volumique ρ poursuit son augmentation (alors que la plupart des liquides ont une masse volumique qui diminue quand la température augmente). Cette observation est expliquée par la présence possible d'**agrégats moléculaires** pour une température légèrement supérieure à 0 °C. Ces agrégats moléculaires sont voisins de ceux qui existent dans la glace (des espaces vides sont encore présents). Plus la température augmente, plus les agrégats sont détruits. Un maximum est observé pour la masse volumique de l'eau lorsque la température atteint 4 °C, puis la masse volumique diminue au-delà. L'eau liquide peut former des **clathrates**, qui sont des édifices en forme de cages constituées par des molécules d'eau liées par liaisons hydrogène. Ces cages entourent des molécules ou des ions dissous dans l'eau.

Liaisons hydrogène et organisation spatiale

La liaison hydrogène influe sur l'organisation spatiale de la matière, en maintenant les molécules les unes aux autres selon une (ou plusieurs) direction(s) ou en maintenant des groupements d'une même molécule orientés selon une direction définie. Ainsi, à température ambiante il existe une **libre rotation** des liaisons simples qui peut être bloquée par l'établissement d'une liaison hydrogène.

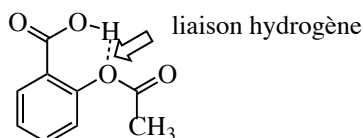


FIGURE 5.8 – Liaison hydrogène dans l'acide acétylsalicylique

Nous présentons page précédente l'acide acétylsalicylique (aspirine) dans lequel l'existence d'une liaison hydrogène intra-moléculaire empêche la libre rotation des groupes fonctionnels qui demeurent dans le plan du noyau benzénique (figure 5.8).

L'ADN (acide désoxyribonucléique) contenant l'information génétique est constitué de deux chaînes (**brins hélicoïdaux**) s'enroulant autour d'un axe pour former une double hélice. Des bases azotées sont empilées à l'intérieur de la double hélice de façon perpendiculaire, et la cohésion de l'ensemble est assurée par des liaisons hydrogène entre bases azotées appartenant à chacun des deux brins (figure 5.9).

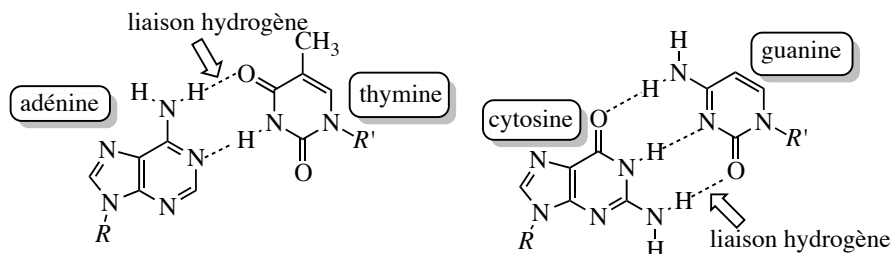


FIGURE 5.9 – Liaisons hydrogène entre bases azotées assurant la cohésion de l'ADN

On observe une jonction entre les bases adénine et thymine d'une part (deux liaisons hydrogène), entre les bases cytosine et guanine d'autre part (trois liaisons hydrogène).

Le kevlar est un polymère organique dont la structure spatiale est organisée par des liaisons hydrogène. Il s'agit d'une macromolécule de type polyamide (répétition de la fonction organique amide) se présentant sous forme d'une longue chaîne d'atomes. Les chaînes sont liées entre elles par liaisons hydrogène : elles sont maintenues de façon parallèles (**alignées**) et la phase polymère s'organise sous forme de **feuillets** (figure 5.10).

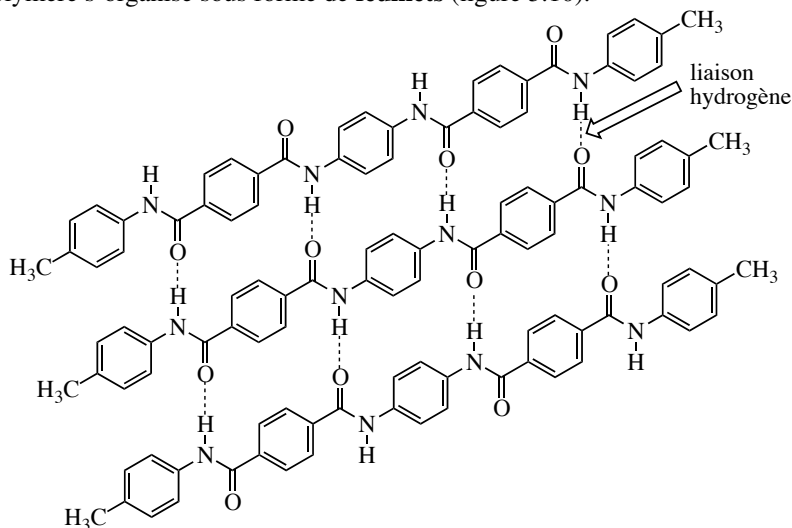


FIGURE 5.10 – Liaisons hydrogène maintenant la cohésion de la phase polymère kevlar

L'important réseau de liaisons hydrogène explique les propriétés physiques du kevlar : il s'agit d'un matériau particulièrement résistant, présentant une résistance à la rupture supérieure à celle de l'acier.

Dans le monde vivant, les protéines sont aussi des polyamides (polypeptides) dont l'organisation spatiale est régie par le développement de liaisons hydrogène. On observe plusieurs possibilités de structures, organisées en hélice (hélices α) ou en feuillets (feuillets β).

Liaison hydrogène et spectroscopie

L'existence d'une liaison hydrogène entre une molécule AH et une molécule (ou ion) B modifie la **longueur de liaison** A-H. En supposant la liaison A-H modélisée par un ressort de constante de raideur (constante de force) k , la liaison hydrogène modifie aussi la **constante de force** associée à cette liaison. En conséquence la **vibration** relative à la liaison A-H n'est pas la même suivant que la molécule AH établit ou non des liaisons hydrogène. Ce point est particulièrement visible en spectroscopie infra-rouge, où la bande d'absorption d'un groupement caractéristique peut évoluer suivant que le groupement participe ou non à une liaison hydrogène. Dans le cas de la liaison O-H d'une fonction alcool, on observe en phase gaz une bande d'absorption (**pic fin**) pour un nombre d'onde $\sigma = 3600 \text{ cm}^{-1}$. En phase gaz, la distance entre molécules est trop grande pour que celles-ci puissent interagir les unes avec les autres. Le groupement OH est dit **libre**. En phase condensée, on observe pour le même groupement une bande d'absorption (**bande large**) pour un nombre d'onde voisin de $\sigma = 3300 \text{ cm}^{-1}$. Cette grande modification du spectre met en évidence la présence de liaisons hydrogène entre molécules d'un même échantillon en phase condensée. On parle de groupement OH **lié** ou **associé**. Les liaisons hydrogène établies entre groupements OH affaiblissent la liaison covalente O-H. Pour les acides carboxyliques en solution concentrée, les molécules s'associent sous forme de dimères liés par liaisons hydrogène (figure 5.11).

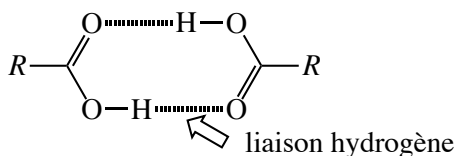


FIGURE 5.11 – Acides carboxyliques associés par liaisons hydrogène

On note dans le cas des acides carboxyliques un affaiblissement très important des liaisons O-H. Le spectre infra-rouge montre alors un chevauchement de la bande d'absorption relative aux liaisons C-H et de la bande d'absorption relative aux liaisons O-H (autour du nombre d'onde $\sigma = 3000 \text{ cm}^{-1}$).

Liaison hydrogène et développements de la recherche actuelle

Même si la liaison hydrogène est désormais bien connue, ses applications et son utilisation sont encore l'enjeu de recherches. Les observations réalisées dans la molécule d'ADN ont donné l'idée d'utiliser la liaison hydrogène pour tenter la synthèse de matériaux polymères dits autocicatrisants (qui ont la faculté de se réparer de façon naturelle suite à une déchirure du matériau). Cette thématique est très active en recherche, et de multiples essais sont menés.

Le concept de matériaux cicatrisants est un domaine encore relativement nouveau mais qui ouvre la voie à de nouvelles applications. Une idée retenue consiste à inclure dans la phase polymère des groupements dits *stickers*, capables d'établir des liaisons hydrogène. En cas de rupture, on peut s'attendre à ce que ce soient les liaisons entre *stickers* qui soient cassées préférentiellement. Ainsi, en remettant rapidement en contact les deux surfaces de la fracture, on espère pouvoir reconstituer des paires de *stickers*, et ainsi retrouver les propriétés initiales du matériau. En effet, l'établissement d'une liaison hydrogène peut être un phénomène renversible. Nous présentons des exemples de *stickers* liés par liaisons hydrogène à la figure 5.12.

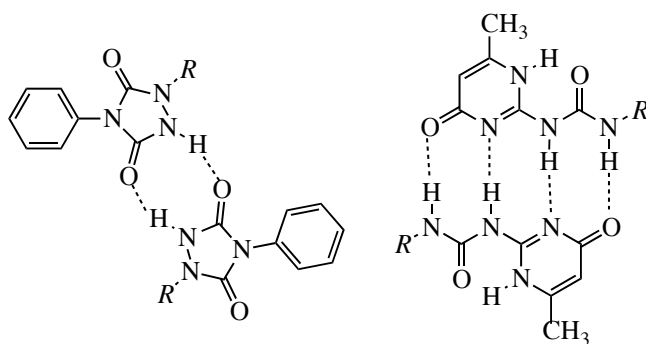


FIGURE 5.12 – *Stickers* associés par liaisons hydrogène

2 Caractéristiques des solvants ; dissolution

Le rôle du solvant est multiple en chimie. Il peut servir en tout premier lieu à dissoudre les réactifs intervenant dans une réaction chimique et à permettre la rencontre des molécules réagissantes, mais il peut être utilisé dans un objectif de purification et d'isolement d'un produit. Le problème essentiel qui est posé est d'estimer les propriétés de solvant, savoir quels sont les solutés qui seront **efficacement solvatés**. La **solvatation** d'un soluté est une étape de création d'**interactions attractives** stabilisantes entre le solvant et le soluté. Nous disposons pour répondre au problème posé des caractéristiques physiques du solvant :

- la **permittivité relative** ϵ_r
- le **moment dipolaire**
- l'aptitude à établir des **liaisons hydrogène**.

2.1 Caractéristiques d'un solvant

Permittivité relative : solvant dissociant, solvation des ions

Nous étudions les caractéristiques d'un solvant à partir de la donnée de sa **permittivité relative** ϵ_r (constante diélectrique). La permittivité relative intervient par exemple dans l'expression de l'énergie d'interaction entre deux ions de charge z_1e et z_2e (z_1 et z_2 de signe quelconque) situés à une distance r dans un milieu homogène donné :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r}$$

On perçoit facilement le rôle de la constante ϵ_r d'un solvant en utilisant l'expression de l'énergie engagée dans l'interaction entre deux ions. Plus la constante ϵ_r est élevée, plus l'interaction d'attraction mutuelle entre deux ions de signe opposé est faible, et plus il est probable de rencontrer dans le solvant considéré des ions libérés de leur contre-ion. Dans les solvants de faible constante ϵ_r , les ions sont rencontrés sous forme de **paires d'ions** de type $A^{m+}B^{m-}$ en raison d'une importante interaction d'attraction mutuelle.

Définition

Les solvants dans lesquels existent des paires d'ions non séparées sont dits **non dissociants**, les solvants pour lesquels les ions ont gagné leur autonomie compte tenu de la faible interaction d'attraction mutuelle sont dits **dissociants**.

En première approximation, on admet que les solvants dont la constante ϵ_r est inférieure à 10 ne sont pas dissociants, les solvants dont la constante ϵ_r est comprise entre 10 et 30-40 sont moyennement dissociants, et les solvants dont la constante ϵ_r est supérieure à 40 sont totalement dissociants. À titre d'exemple, si nous étudions une solution de chlorure de potassium K^+Cl^- de concentration $c_0 = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'acide acétique ($\epsilon_r = 6,2$) on observe 99,9 % de paires d'ions. Si la même solution est étudiée dans le méthanol ($\epsilon_r = 32,7$) on observe 44 % de paires d'ions et si le solvant est l'eau ($\epsilon_r = 78,5$) aucune paire d'ions n'est observée. Nous observons que l'eau est un solvant **fortement dissociant**. Ce résultat peut être facilement mis en évidence par le calcul de l'énergie d'interaction électrostatique d'une paire cation-anion en solution aqueuse. Soit un ion Na^+ en solution aqueuse, de rayon 0,24 nm (l'ion est en réalité entouré de molécules d'eau, comme expliqué plus loin) au contact avec un ion Cl^- de rayon ionique 0,18 nm. L'énergie d'interaction électrostatique relative aux deux ions distants de 0,42 nm dans le milieu de permittivité $\epsilon_r = 78,5$ est calculée par :

$$U = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} = -\frac{(1,6\cdot 10^{-19})^2}{4\pi \times (8,854\cdot 10^{-12}) \times 78,5 \times (0,42\cdot 10^{-9})} = -7,0\cdot 10^{-21} \text{ J.}$$

Cette valeur est comparée (en valeur absolue) à la grandeur kT , homogène à une énergie (avec k_B constante de BOLTZMANN, $k_B = 1,38\cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ et T la température absolue en K). Le produit $k_B T$ estime l'ordre de grandeur de l'énergie échangée au cours de chocs (par exemple entre les ions et le solvant). À une température de 298 K, nous calculons $k_B T = 4,1\cdot 10^{-21} \text{ J}$. Les deux valeurs sont donc très proches, montrant bien que de simples chocs avec le solvant sont suffisants pour séparer les deux ions : le milieu aqueux, de forte permittivité relative, confère aux ions leur autonomie.

Les solvants de forte constante diélectrique permettent une **efficace solvation des ions**. Le modèle de BORN permet d'appréhender ce résultat : les ions présents dans un solvant sont modélisés par une sphère uniformément chargée (charge $z_i e$) de rayon r_i plongée dans un milieu homogène de constante diélectrique ϵ_r . Il est possible de calculer à partir de ce

modèle l'**énergie de solvation**, correspondant à la stabilisation de l'ion plongé dans le solvant étudié (équation de BORN) sous la forme :

$$E = -\frac{(z_i e)^2 \mathcal{N}_A}{8\pi\epsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_r}\right)$$

avec \mathcal{N}_A la constante d'AVOGADRO. Nous constatons que cette énergie est d'autant plus négative (la stabilisation est d'autant plus grande) que les ions sont fortement chargés et que la constante diélectrique est élevée.

Moment dipolaire ; solvation des ions et des molécules polaires

Nous étudions les caractéristiques d'un solvant à partir de la donnée de son **moment dipolaire**. Un solvant constitué par des molécules possédant un important moment dipolaire est un **solvant ionisant**. Compte tenu du champ électrique que les molécules polaires sont capables d'engendrer à leur voisinage, l'introduction de solutés partiellement ioniques (par exemple H-Cl possédant un fort caractère $+\delta$ sur l'atome d'hydrogène et un fort caractère $-\delta$ sur l'atome de chlore) dans ce type de solvant s'accompagne d'une évolution du soluté en paires d'ions (de type H^+Cl^-). Une importante valeur du moment dipolaire des molécules constituant un solvant explique l'efficace solvation des ions (établissement d'interactions stabilisantes de type ion-dipôle), ainsi qu'une efficace solvation des molécules possédant des groupements de moment dipolaire non nul (établissement d'interactions stabilisantes de type dipôle-dipôle). Le terme de **solvant polaire** est utilisé en chimie (organique en particulier), sans être très clairement défini. Ce terme cherche à spécifier qu'un solvant est apte à solubiliser des solutés ioniques (dissolution et stabilisation) ou possédant des groupements reconnus comme possédant une forte dissymétrie dans la distribution de charge. Le chimiste organicien utilise fréquemment un **ordre de polarité des solvants**, du moins polaire au plus polaire. Nous fournissons dans le tableau 5.4 un classement usuel faisant figurer les solvants par ordre croissant de polarité ; les *données numériques* sont indiquées à 25 °C.

Solvant	μ / D	ϵ_r
cyclohexane	0	2,0
éther diéthylique	1,15	4,2
acétate d'éthyle	1,78	6,0
cyclohexanone	2,90	18,3
acétone	2,88	20,7
éthanol	1,69	24,8
méthanol	1,70	32,7
eau	1,85	78,5

TABLE 5.4 – Moments dipolaires et constantes diélectriques de quelques solvants usuels
Nous observons qu'un solvant dit **polaire** (bas de tableau) est associé à une forte constante diélectrique et à un important moment dipolaire, sans qu'apparaisse de corrélation simple

entre ces deux grandeurs. La notion de polarité d'un solvant n'étant pas clairement définie de façon théorique, on attend d'un chimiste qu'il soit capable de comparer la polarité de deux solvants aux propriétés nettement différentes, par exemple de l'hexane et de l'éther diéthylique. Les situations plus délicates sont tranchées par l'expérience.



Vous pouvez retenir l'ordre croissant global de polarité des solvants sous la forme : alcanes - éthers - cétones/esters - alcools - eau et acides carboxyliques.

Proticité du solvant

Définition

un solvant **protique** est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de protons H^+ (possédant un atome d'hydrogène H polarisé positivement). Un solvant **aprotique** ne possède pas cette propriété.

Ainsi, l'eau, les alcools ou les acides carboxyliques sont des solvants protiques. Les solvants protiques établissent des liaisons hydrogène, notamment avec les anions éventuellement présents dans le milieu, leur assurant une bonne solvation.

Classification des solvants

Les solvants sont généralement classés en trois types :

- solvants polaires protiques, comme l'eau, les alcools, les acides carboxyliques ;
- solvants polaires aprotiques : comme le DMSO (diméthylsulfoxyde), le DMF (diméthylformamide), le HMPT (hexaméthylphosphoramide) ou la propanone (voir la structure de ces molécules figure 5.13) ;
- solvants apolaires aprotiques, comme le cyclohexane, l'hexane, le toluène ou les éthers-oxydes comme le THF (tétrahydrofurane).

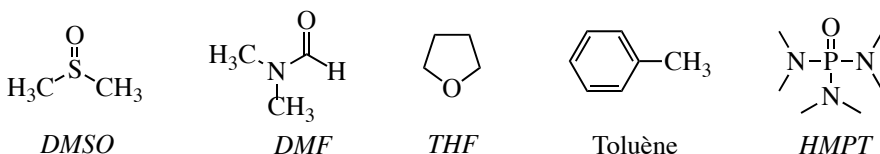


FIGURE 5.13 – Structures des molécules DMSO, DMF, HMPT, THF et toluène

Nous verrons plus loin les propriétés de ces différents types de solvants, en particulier en terme de **solvation**.

2.2 Dissolution d'un composé, solvation

Dissolution dans le solvant eau, hydratation

La mise en solution aqueuse de composés possédant des liaisons partiellement ioniques (par exemple H-Cl possédant un fort caractère $+\delta$ sur l'atome d'hydrogène et un fort caractère $-\delta$ sur l'atome de chlore) s'effectue en trois étapes successives :

- étape d'**ionisation** : création d'une paire d'ions ;
- étape de **dissociation** : séparation de la paire d'ions ;
- étape de **solvatation** : établissement d'**interactions attractives stabilisantes** entre les ions et le solvant (hydratation dans le cas de l'eau).

Illustrons ces trois processus dans le cas du chlorure d'hydrogène HCl :

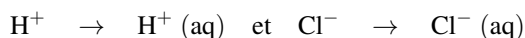
- ionisation :



- dissociation :

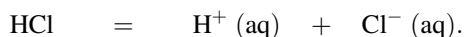


- solvatation :



où la notation $X(\text{aq})$ désigne une entité établissant une interaction avec les molécules d'eau du solvant (entité **solvatée**).

Cette dissolution est résumée par :



L'étape de solvatation est une étape de création d'**interactions attractives** (d'origine électrostatique) entre le solvant (eau) et les ions. Il peut s'agir d'interactions ion/dipôle qui tendent à aligner le moment dipolaire de l'eau et le champ électrique \vec{E} créé par l'ion. En effet l'énergie d'interaction électrostatique prend dans ce cas la forme $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}$ et présente une valeur minimale (correspondant donc à la situation la plus stable) lorsque le moment dipolaire $\vec{\mu}$ et le champ électrique \vec{E} sont parallèles. Notons que dans certains cas (solvatation d'ions fluorure...) ce sont des **liaisons hydrogène** qui contribuent le plus efficacement au phénomène de solvatation. La figure 5.14 indique l'orientation réciproque des ions et de l'eau lors du processus de solvatation.

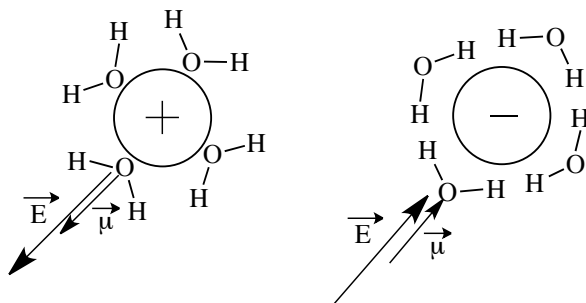
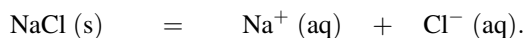


FIGURE 5.14 – Solvatation d'un cation et d'un anion par l'eau (interaction ion-dipôle)

Pour des composés initialement ioniques (par exemple le chlorure de sodium $\text{NaCl}(\text{s})$ ou le nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$) il n'existe pas de phase d'ionisation. L'introduction en solution aqueuse est résumée par :

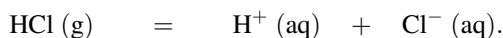


Cette introduction dans l'eau se limite à une phase de dissociation suivie d'une phase de solvation (hydratation). La phase d'**ionisation** est favorisée par les solvants de **fort moment dipolaire**, la phase de **dissociation** est favorisée lorsqu'un solvant possède une forte **permittivité relative** (solvants dissociants). La phase de solvation est elle aussi favorisée lorsqu'un solvant possède un fort moment dipolaire et une forte permittivité relative. L'eau est un solvant polaire dissociant, les paires d'ions y sont peu nombreuses.

Définition

Un **électrolyte fort** est une substance ionique ou partiellement ionique dont la dissolution se traduit par un passage total en solution sous forme d'ions solvatés. Au contraire, une substance dont la dissolution conduit à un équilibre entre espèces ioniques solvatées et composé non dissocié électriquement neutre est un **électrolyte faible**.

Ainsi, le chlorure d'hydrogène HCl (g) dans l'eau conduit à la réaction quasiment totale :



De même le nitrate d'ammonium $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$ dans l'eau conduit à la réaction totale :



Il s'agit d'**électrolytes forts**.

Au contraire la dissolution d'acide éthanóïque dans l'eau conduit à un équilibre (réaction limitée) :



il s'agit d'un **électrolyte faible**. L'introduction en solution ne s'accompagne pas obligatoirement de l'apparition d'ions (prenons l'exemple de l'introduction d'éthanol dans l'eau). Le processus se limite alors à la **solvation** (hydratation) du composé introduit. Les interactions attractives mises en jeu entre le solvant et l'espèce introduite sont modélisées par des interactions de VAN DER WAALS (interactions dipôle/dipôle) ou des **liaisons hydrogène**.

Solvation en solvant non aqueux

La solvation n'est évidemment pas un phénomène propre au solvant eau. L'introduction d'une substance dans un solvant s'accompagne des étapes d'ionisation et de dissociation décrites dans le cas de l'eau si les propriétés du solvant le permettent (moment dipolaire élevé, permittivité relative élevée), suivies d'une étape de **solvation** (établissement d'interactions attractives entre le constituant introduit et le solvant). Si les propriétés du solvant ne permettent pas de processus d'ionisation/dissociation, l'introduction de la substance se limite à la phase de **solvation**.

Efficacité de la solvation des ions

Les ions sont solvatés de façon différente par les différents types de solvants. Ainsi, les solvants polaires protiques **solvant fortement les anions**, par établissement de liaisons hydrogène. Les solvants polaires aprotiques qui possèdent des doublets non liants (par exemples

sur un atome d'azote ou un atome d'oxygène) ont la propriété de **solvater fortement les cations**, et peu les anions, de sorte que l'on y observe des anions généralement réactifs. Les solvants apolaires aprotiques solvatent peu les ions et, en pratique, solubilisent très mal les substances ioniques (sels de type Na^+Cl^-).

2.3 Solubilité d'un constituant, miscibilité entre deux solvants

Les interactions intermoléculaires influencent la **solubilité** d'un constituant dans un solvant et la **miscibilité** entre deux solvants. L'aphorisme connu *qui se ressemble s'assemble* s'applique à la solubilité d'un constituant ou à la miscibilité entre deux solvants. Ainsi une molécule pourra se dissoudre dans un solvant possédant des caractéristiques similaires en terme de polarité et/ou de proticité, et deux solvants miscibles possèdent là encore des caractéristiques similaires. Les petites molécules polaires sont généralement solubles en solvant polaire mais rarement solubles en solvant apolaire. De la même façon les molécules apolaires sont généralement solubles en solvant apolaire mais rarement solubles en solvant polaire.

À titre d'exemple, l'acide éthanoïque (ou acétique) CH_3COOH est soluble dans le solvant eau (les deux molécules sont polaires protiques), tandis que le diiode I_2 (apolaire) est peu soluble dans l'eau (solvant polaire protique). Le diiode I_2 (apolaire) se révèle soluble dans le solvant cyclohexane (apolaire aprotique). L'eau et l'éthanol sont deux solvants totalement miscibles en toutes proportions (ce sont tous les deux des solvants polaires protiques), tandis que l'eau et le cyclohexane sont deux solvants non miscibles (l'eau est polaire protique et le cyclohexane est apolaire aprotique).

Une explication possible du phénomène fait intervenir le développement d'interactions intermoléculaires entre espèces mises en jeu : ces interactions sont d'autant plus fortes que les molécules engagées ont les mêmes propriétés (en terme de polarité notamment). Dans le cas de deux solvants S_1 et S_2 miscibles (ou d'un constituant A soluble dans un solvant S), l'énergie d'interaction entre les molécules S_1 et S_2 (ou entre les molécules A et S) relativement forte compense l'énergie nécessaire à la séparation des molécules S_1 , S_2 ou S pour faire place au mélange. Dans le cas de deux solvants S_1 et S_2 non miscibles (ou d'un constituant A insoluble dans un solvant S) on rencontre la situation inverse, si bien que le mélange ne se fait pas. Dans le cas de deux solvants non miscibles on distingue alors clairement **deux phases** et une **interface** entre les deux phases.



Nous retiendrons de façon générale d'une solution aqueuse n'est pas miscible à un solvant organique (de type éther, hydrocarbure...).



La modélisation proposée ici donne de bons résultats pour prédire ou rendre compte de solubilités comparées, mais l'explication réelle est plus complexe et fait intervenir des phénomènes liés à l'organisation spatiale des molécules de solvant autour des solutés (phénomènes entropiques).

2.4 Propriétés de conduction électrique dans un solvant

Un solvant peut conduire l'électricité par mouvement d'ions. La **conductivité** est une grandeur qui permet d'apprécier la capacité d'une solution à conduire l'électricité.

Grandeur mesurée

La mesure de la **conductivité** σ d'une solution (par exemple une solution aqueuse) et de son évolution (par exemple en fonction du temps ou en fonction du volume d'une solution ajoutée) permettent d'obtenir de nombreuses informations sur les phénomènes chimiques ayant lieu au sein de la solution. Un conductimètre est un ohmmètre alimenté en courant alternatif et mesurant la **conductance** $G = \frac{1}{R}$ de l'échantillon de solution piégé dans la cellule de mesure. Une cellule de mesure (**cellule conductimétrique**) est constituée de deux plaques parallèles de platine, de surface s (voisine de 1 cm^2) et espacées d'une longueur ℓ (voisine de 1 cm) comme représenté à la figure 5.15.

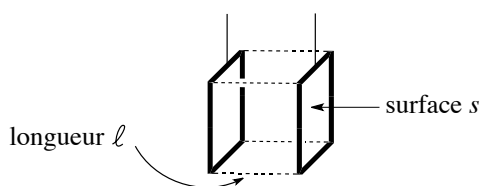


FIGURE 5.15 – Cellule conductimétrique


La **conductance** (grandeur physique mesurée par le conductimètre) est liée à la **conductivité** σ par la relation :

$$G = \frac{\sigma}{K}.$$


En négligeant l'existence d'effet de bord au niveau de la cellule conductimétrique, nous avons en première approximation :

$$K = \frac{\ell}{s}.$$

K désigne la **constante de cellule** (sa valeur ne dépend que des caractéristiques géométriques de la cellule). La conductance s'exprime en siemens (S), la constante de cellule en m^{-1} (ou cm^{-1}) et par conséquent la conductivité σ en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ (ou $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$). La conductivité σ d'une solution est une **grandeur intensive** mesurant **l'aptitude de la solution à conduire l'électricité** (par déplacement ionique lorsqu'on étudie la conductivité d'une solution).

 Une **grandeur intensive** est une grandeur qui ne dépend pas de la quantité de matière du système étudié, par opposition à une **grandeur extensive** qui dépend de la quantité de matière du système étudié.

Comme nous le verrons par la suite, il n'est pas toujours nécessaire de connaître la *valeur numérique* de la constante de cellule K avec précision. Seul importe le fait que la conductance soit proportionnelle à la conductivité. Cependant dans certains cas précis la connaissance de la constante de cellule K se révèle nécessaire et n'est pas indiquée sur l'appareil utilisé (elle évolue au cours de l'utilisation). Il faut alors procéder à un **étalonnage** du conductimètre par une solution étalon de chlorure de potassium KCl (de conductivité tabulée pour une température donnée) : une mesure de la conductance d'une telle solution permet de déterminer la constante de cellule avant manipulation.

 Notons l'ordre de grandeur des conductivités mesurées en solution aqueuse. Une solution de chlorure de potassium à la concentration $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ possède une conductivité voisine de $1,30 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Ce résultat est à comparer à l'ordre de grandeur des conductivités électriques dans les métaux : compte tenu du nombre très élevé de porteurs de charges et leur très importante mobilité, elle est toujours beaucoup plus importante (de $6,2\cdot 10^7 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ pour l'argent à $7,1\cdot 10^5 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ pour le manganèse).

Expression de σ . Relation de KOHLRAUSCH

Considérons une solution contenant des ions i (anions et cations) de charge algébrique $z_i e$ et de concentration c_i . Soumis à l'action d'un champ électrique extérieur, les ions se mettent en mouvement (action de la force de COULOMB $\vec{f} = z_i e \vec{E}$). Le milieu aqueux exerce sur eux une force opposée de la forme $-\alpha \cdot \vec{v}$ (force de frottement fluide). Lorsque le régime permanent est atteint, nous avons $\vec{f} - \alpha \cdot \vec{v} = \vec{0}$. Les ions atteignent alors une vitesse limite. Les vecteurs vitesse s'écrivent :

$$\vec{v}_i = \frac{z_i e}{\alpha} \vec{E} = u_i \vec{E}$$

avec u_i grandeur algébrique (positive pour les cations et négative pour les anions) appelée **mobilité de l'ion i** . Notons qu'il est facile d'interpréter ce terme, plus $|u_i|$ est élevée plus l'ion est mobile (il se déplace rapidement dans l'électrolyte). La **densité volumique de charge** de l'ion i (charge des ions i par unité de volume d'électrolyte) est donnée par $\rho_i = z_i c_i \mathcal{F}$ avec c_i concentration de l'ion i (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) et \mathcal{F} valeur de la constante de FARADAY ($96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$: charge par mole d'électrons). La densité de courant due à l'ion i est donnée par :

$$\vec{j}_i = z_i c_i \mathcal{F} \vec{v}_i.$$

La norme $\|\vec{j}_i\|$ exprimée en $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ représente la charge portée par des ions i et traversant une surface de 1 m^2 pendant 1 s . La densité totale de courant s'écrit finalement :

$$\vec{j} = \sum_i z_i c_i \mathcal{F} \vec{v}_i = \sum_i z_i \mathcal{F} u_i c_i \vec{E}.$$

Par comparaison de cette relation avec la loi d'OHM $\vec{j} = \sigma \vec{E}$, on exprime la formule de KOHLRAUSCH liant la conductivité aux concentrations ioniques en solution :

$$\sigma = \sum_i z_i \mathcal{F} u_i c_i = \sum_i \lambda_i c_i$$

avec $\lambda_i = z_i \mathcal{F} u_i$ **conductivité ionique molaire** de l'ion i (en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$). Attention la grandeur $\lambda_{i,\text{eq}} = \mathcal{F} |u_i|$ (**conductivité ionique molaire équivalente**, c'est-à-dire ramenée à une mole de charge transportée) est fréquemment rencontrée, la conductivité s'exprime alors par :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_{i,\text{eq}} c_i$$



Les grandeurs λ_i et $\lambda_{i,\text{eq}}$ dépendent non seulement de la température mais aussi de la composition de la solution et du solvant. Pour des solutions suffisamment diluées, ces grandeurs sont souvent approximées à des constantes notées λ_i^0 et $\lambda_{i,\text{eq}}^0$ (**conductivité ionique molaire limite et conductivité ionique molaire équivalente limite**) qui sont les limites de λ_i et $\lambda_{i,\text{eq}}$ à dilution infinie (lorsque la concentration $c_i \rightarrow 0$).

Lors d'une *application numérique*, prenons garde aux **unités**.

Dans la relation $\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_{i,\text{eq}}^0 c_i$ la conductivité est en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, $\lambda_{i,\text{eq}}^0$ est en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ et c_i est en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ (alors que les concentrations sont la plupart du temps fournies en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Par ailleurs il est primordial de distinguer **conductivité ionique molaire** et **conductivité ionique molaire équivalente** pour un ion qui n'est pas monochargé. La conductivité ionique molaire équivalente de l'ion X^{n+} (ou X^{n-}) est souvent notée $\lambda_{X^{n+}/n}$ (ou $\lambda_{X^{n-}/n}$). Notons l'existence d'une conductivité molaire Λ définie pour un électrolyte de concentration c : la conductivité molaire électrolytique est donnée par :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c}$$

avec σ conductivité de l'électrolyte à la concentration c . Prenons garde là encore aux unités utilisées, la conductivité σ est en $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$, c est en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ et Λ est en $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$.

Cas des ions oxonium H_3O^+ et des ions hydroxyde HO^- en solution aqueuse

Classiquement les conductivités ioniques molaires en solutions aqueuses sont de l'ordre de quelques dizaines de $10^{-4} \text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$. Les ions oxonium H_3O^+ sont les ions les plus conducteurs, suivis des ions hydroxyde HO^- et font légèrement exception :

$$\lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 = 34,985 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}, \quad \lambda_{\text{HO}^-}^0 = 19,918 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1} \quad \text{à } 25 \text{ }^\circ\text{C}$$

tandis que $\lambda_{\text{Na}^+}^0 = 5,011 \text{ mS}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ à titre d'exemple. Une explication est fournie par le mécanisme de GROTTHUSS qui suppose l'existence d'un mouvement *apparent* de protons, impliquant un réarrangement des liaisons dans un ensemble de molécules d'eau. Ainsi en solution aqueuse sous l'effet d'un champ électrique il peut y avoir déplacement fictif d'ions oxonium H_3O^+ (ou d'ions hydroxyde HO^-) sans déplacement d'atome, il y a simple migration de doublets électroniques sur un réseau de liaisons hydrogène. Notons que le mécanisme exact est encore sujet à controverse. La figure 5.16 présente ce mouvement d'électrons.

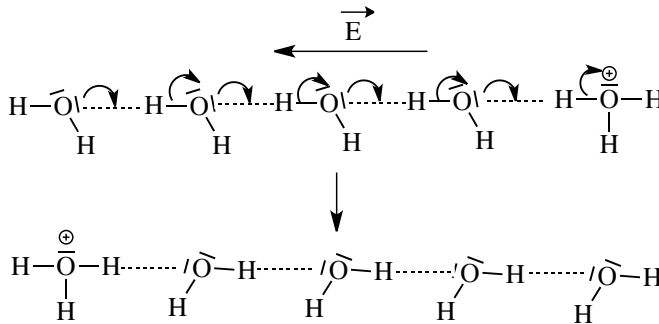


FIGURE 5.16 – Mécanisme de GROTTHUSS

Application, validité de l'approximation utilisée

La dépendance des conductivités ioniques molaires avec la concentration est mise en évidence par le résultat suivant. Considérons l'électrolyte fort KNO_3 à la concentration c . La solution contient donc des ions nitrate NO_3^- et des ions potassium K^+ à la concentration c . La conductivité est donnée par :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_{i,\text{eq}} c_i = (\lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}) c.$$

La conductivité molaire Λ de l'électrolyte est définie à partir de sa conductivité et de sa concentration par :

$$\Lambda = \frac{\sigma}{c} = \lambda_{\text{K}^+} + \lambda_{\text{NO}_3^-}.$$

Les travaux de F. KOHLRAUSCH ont montré une dépendance de la conductivité molaire avec la concentration selon :

$$\Lambda = \Lambda^0 - A\sqrt{c}$$

avec A constante ne dépendant que de la nature de l'électrolyte et $\Lambda^0 = \lambda_{\text{K}^+}^0 + \lambda_{\text{NO}_3^-}^0$ (conductivité molaire limite, c'est-à-dire lorsque la concentration c de l'électrolyte tend vers zéro). L'approximation consistant à confondre conductivité ionique et conductivité ionique limite néglige donc le terme $A\sqrt{c}$.

Vérifions expérimentalement la validité de cette approximation sur une solution à la concentration $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. La cellule de mesure d'un conductimètre est plongée dans une solution de nitrate de potassium KNO_3 (à la concentration $c = 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 10 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-3}$).

Des tables fournissent les conductivités ioniques molaires équivalentes limites à 25 °C : $\lambda_{\text{K}^+}^0 = 7,35 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\lambda_{\text{NO}_3^-}^0 = 7,14 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Dans les conditions de l'expérience, le nitrate de potassium est entièrement dissocié en ions K^+ et NO_3^- (électrolyte fort). L'expérience est menée à 25 °C, le conductimètre est préalablement étalonné en utilisant une solution de chlorure de potassium de concentration $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La conductance mesurée est $G = 12,60 \text{ mS}$ pour une conductivité (tabulée) de $1,288 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ à 25 °C (rappelons que les valeurs des conductivités des solutions étalons de chlorure de potassium sont tabulées en fonction de la température et en fonction de la concentration). Nous pouvons en déduire la valeur de la constante de cellule K dans les conditions de l'expérience :

$$K = \frac{1,288}{12,60 \cdot 10^{-3}} = 102,2 \text{ m}^{-1} = 1,022 \text{ cm}^{-1}.$$

La cellule conductimétrique est alors plongée dans la solution de nitrate de potassium, la conductance mesurée est $G = 1,29 \cdot 10^{-3} \text{ S}$. La connaissance de la constante de cellule permet d'estimer la conductivité de la solution : $\sigma = 0,132 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. La relation de KOHLRAUSCH liant la conductivité aux concentrations ioniques en solution permet d'écrire :

$$\sigma = \sum_i |z_i| \lambda_{i,\text{eq}} c_i = (\lambda_{\text{NO}_3^-} + \lambda_{\text{K}^+}) c$$

d'où la détermination expérimentale :

$$\lambda_{\text{NO}_3^-} + \lambda_{\text{K}^+} = 0,0132 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1} = 13,2 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Les tables fournissant les conductivités ioniques molaires équivalentes limites à 25 °C permettent de calculer $\lambda_{\text{NO}_3^-}^0 + \lambda_{\text{K}^+}^0 = 14,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$. Ce résultat valide l'approximation rencontrée pour les solutions diluées : $\lambda_{i,\text{eq}} \approx \lambda_{i,\text{eq}}^0$ (l'erreur commise est inférieure à 10 %).

2.5 Choix d'un solvant, chimie verte

Le concept de *chimie verte* a été développé au début des années 1990. Il s'agit d'une chimie soucieuse de l'environnement et du développement durable. Ses principes consistent à économiser au maximum les ressources, à minimiser les rejets, et à bannir les substances toxiques ou potentiellement néfastes pour l'environnement. Les solvants sont encore largement utilisés en chimie organique, et la chimie verte propose de réaliser un maximum de réactions dans le solvant eau (évidemment le moins toxique des solvants !) ou en absence de solvant. Certaines réactions ne pouvant pas être observées dans l'eau, la recherche consiste à utiliser le solvant le moins toxique possible et il existe des alternatives acceptables, visant notamment à ne plus utiliser les solvants chlorés (toxiques) ou certains éthers-oxydes (dangereux par formation de peroxydes explosifs). Nous présentons ici certains de ces **solvants verts**, et leur domaine d'utilisation (voir les structures de ces molécules figure 5.17).

- Le 2-méthyltétrahydrofurane **A** combine les propriétés chimiques du THF (tétrahydrofurane) et du toluène. Il est issu de sources renouvelables (sucre de canne) mais présente une alternative au THF qui est un dérivé pétrochimique.

- Le cyclopentylméthyléther *B* est une nouvelle alternative au THF et aux solvants de type éther-oxyde.
- Le DMPU (diméthylpropylène urée) *C* est utilisé en lieu et place du DMF et du HMPT (solvant carcinogène). Il est utilisé dans les secteurs pharmaceutiques et agrochimiques.
- Le 1,3-propanediol *D* peut être issu de ressources renouvelables (maïs), il possède une faible toxicité et une importante biodégradabilité.

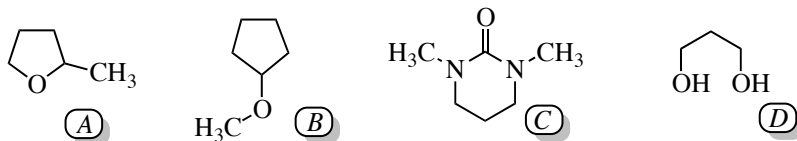


FIGURE 5.17 – Exemples de solvants verts

Les liquides ioniques (dont la structure est présentée au chapitre 1, *Transformation de la matière*) sont une nouvelle classe de solvants offrant d'intéressantes opportunités comme milieu réactionnel pour une chimie plus propre. Nous rappelons que ces liquides sont des liquides très faiblement volatils, ininflammables, stables à haute température et possédant un grand pouvoir de solvation. La chimie en solvant CO₂ supercritique est aussi une chimie respectueuse de l'environnement. L'état supercritique est décrit au chapitre 1, *Transformation de la matière*.

3 Utilisations des solvants (extraction, purification)

Les solvants ne permettent pas seulement de dissoudre des composés pour réaliser une réaction chimique. Ils sont également utilisés au laboratoire pour l'extraction ou la purification d'une substance.

3.1 Extraction liquide-liquide

Principe

L'**extraction liquide-liquide** consiste à transférer de façon aussi sélective que possible une substance *A* présente dans un solvant *S* qui contient de nombreux solutés (par exemple un milieu aqueux obtenu après une étape d'hydrolyse à la fin d'une synthèse organique) vers un solvant *S'* non miscible à *S* et dans lequel *A* est le seul (ou quasiment le seul) soluté. L'opération permet par exemple de transférer une molécule d'une phase aqueuse vers une phase organique en utilisant un solvant organique **non miscible** à l'eau. L'opération permet de façon alternative de **laver** une solution organique par une phase aqueuse, afin d'éliminer les impuretés les plus solubles dans l'eau. L'opération est réalisée dans une **ampoule à décanter** par ajout du **solvant d'extraction** *S'* dans le milieu à extraire (solvant *S*). Après une **importante agitation** de l'ampoule, les deux solvants se séparent par **décantation** et la distribution du composé *A* à extraire dans chaque phase est déterminée par un **coefficient de partage** traduisant l'observation d'une situation d'équilibre :

$$A(S) = A(S')$$

de constante d'équilibre (appelée **coefficient de partage**) :

$$K^{\circ} = \frac{[A]_{S'}^{\text{eq}}}{[A]_S^{\text{eq}}}$$

avec $[A]_{S'}^{\text{eq}}$ et $[A]_S^{\text{eq}}$ les concentrations en A à l'équilibre dans les solvants S' et S . Lorsque $K^{\circ} \gg 1$, l'extraction de A du solvant S vers le solvant S' est très efficace. Nous représentons schématiquement à la figure 5.18 l'extraction d'une molécule organique en solution aqueuse par ajout d'un solvant organique. **Attention**, la substance à extraire est repérée par des points gris pour le besoin du schéma, elle est en fait solubilisée dans les différents solvants.

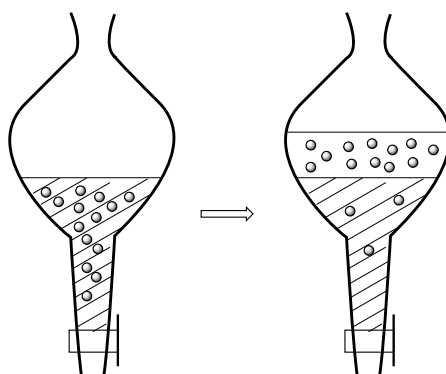


FIGURE 5.18 – Extraction liquide-liquide (ampoule à décanter)

Notons que la position relative des deux phases (phase aqueuse et solvant organique) dépend des masses volumiques des deux solvants S et S' . Les solvants organiques de densité supérieure à 1 (solvants chlorés...) se retrouvent **au-dessous** de la phase aqueuse tandis que les solvants organiques de densité inférieure à 1 (éthers-oxydes, cyclohexane...) se retrouvent **au-dessus** de la phase aqueuse. À l'occasion d'une opération de **lavage** d'une phase organique, le processus inverse est utilisé : on ajoute une solution aqueuse dans une phase organique. Ainsi, les impuretés solubles dans l'eau (substances ioniques ou susceptibles de le devenir) ont tendance à se retrouver dans la phase aqueuse. La solution aqueuse utilisée pour le lavage est généralement riche en sel (type NaCl), ce qui a pour effet de minimiser un éventuel transfert de molécules organiques vers la phase aqueuse au cours de l'opération de lavage (on parle de **relargage**).

Mesure expérimentale d'un coefficient de partage

Nous proposons ici la mesure expérimentale d'un **coefficient de partage** entre deux solvants. Le cas étudié est le partage du diiode entre le solvant eau et le solvant cyclohexane. Le coefficient de partage correspond à la constante associée à l'équilibre :



Nous utilisons une solution de diiode dans le cyclohexane ($c_0 = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Dans un erlenmeyer on mélange 20,0 mL de la solution de diiode dans le cyclohexane et 200 mL d'eau. L'erlenmeyer est vigoureusement agité pendant 30 minutes. Le contenu de l'erlenmeyer est transféré dans une ampoule à décanter, les phases aqueuse et organique sont clairement visibles. L'objectif est d'évaluer dans cette situation d'équilibre les **concentrations en diiode** dans la phase organique cyclohexane ($[I_2]_{\text{orga}}$) et dans la phase aqueuse ($[I_2]_{\text{aq}}$) afin de calculer le coefficient de partage défini par :

$$K^{\circ} = \frac{[I_2]_{\text{orga}}}{[I_2]_{\text{aq}}}$$

- Évaluation de la concentration en diiode dans la phase organique

Nous prélevons dans l'ampoule à décanter 1,00 mL de phase organique (phase supérieure compte tenu de la densité du cyclohexane égale à $d = 0,779$ à $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) que l'on transfère dans une fiole jaugée de 50 mL, complétée jusqu'au trait de jauge par du cyclohexane. L'absorbance A_1 de la solution obtenue est mesurée pour une longueur d'onde égale à $\lambda = 520 \text{ nm}$, correspondant au maximum d'absorption du diiode. Une gamme d'étalonnage a été préalablement déterminée à partir de solutions de concentrations connues en diiode dans le cyclohexane et a permis l'établissement d'une relation liant l'absorbance mesurée à $\lambda = 520 \text{ nm}$ et la concentration en diiode sous la forme :

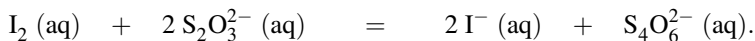
$$A = \alpha [I_2]_{\text{orga}}$$

L'utilisation de cette relation linéaire et de la mesure A_1 permet d'estimer la valeur de la concentration en diiode $[I_2]_{\text{orga}}$ dans l'échantillon initialement prélevé dans l'ampoule à décanter par :

$$[I_2]_{\text{orga}} = 50 \frac{A_1}{\alpha}$$

- Évaluation de la concentration en diiode dans la phase aqueuse

Nous prélevons le volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ de phase aqueuse dans l'ampoule à décanter. Cette solution est titrée par une solution de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Au moment où la solution devient jaune pâle, on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré (type empois d'amidon) donnant une coloration marquée avec le diiode (coloration bleutée). L'équivalence du titrage est détectée par la disparition de la couleur de l'indicateur coloré. Le volume de titrant versé (solution de thiosulfate de sodium) est alors égal au **volume équivalent** v_{eq} . La réaction de titrage est une **réaction d'oxydoréduction** (voir chapitre 9 *Oxydo-réduction*) totale et rapide dont l'équation-bilan s'écrit :



L'équivalence du titrage correspond à une mise en présence de réactifs dans les **proportions stœchiométriques** :

$$\frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} = n(I_2 (\text{aq}))$$

ou encore :

$$\frac{c^{V_{\text{eq}}}}{2} = [I_2]_{\text{aq}} V_0$$

qui permet le calcul de la concentration en diiode dans la phase aqueuse $[I_2]_{\text{aq}}$.

- Valeur du coefficient de partage

Les deux concentrations en diiode dans chacune des deux phases permet de calculer le coefficient de partage. Le résultat obtenu est de l'ordre de $K^\circ \sim 70$ à 20 °C. Cette valeur montre bien que le diiode est beaucoup plus soluble en phase organique de type cyclohexane qu'en phase aqueuse. Ce résultat a été annoncé dans le paragraphe s'intéressant à la solubilité des substances dans les différents types de solvants.

3.2 Recristallisation

La **recristallisation** est une méthode de purification des **solides** fondée sur la différence de solubilité entre un produit à purifier et d'éventuelles impuretés dans un solvant judicieusement choisi. Le solvant de recristallisation idéal est celui pour lequel le produit à purifier est soluble à chaud et insoluble à froid tandis que les impuretés sont solubles aussi bien à chaud et à froid. On admet qu'un solvant est envisageable pour une recristallisation lorsque la solubilité à chaud est cinq fois supérieure à la solubilité à froid. Comme toute étape de purification, la recristallisation engendre des pertes : le choix du solvant est primordial pour limiter au maximum les pertes tout en assurant une purification satisfaisante.

En pratique, le solide à purifier est placé dans un minimum de solvant chaud nécessaire à sa solubilisation complète. On utilise un ballon muni d'un réfrigérant à eau afin d'éviter de respirer des vapeurs de solvant chaud. Une fois la solubilisation réalisée, on laisse refroidir le contenu du ballon jusqu'à apparition (recristallisation) du solide purifié. Le solide ainsi purifié est isolé par **essorage**.

Trois cas peuvent se présenter pour les impuretés :

- elles sont insolubles dans le solvant chaud : une simple filtration de la solution chaude permettra de les éliminer ;
- elles sont solubles dans le solvant chaud et le demeurent partiellement dans le solvant froid ; la plus grande partie demeure solubilisée lors du refroidissement et de la cristallisation du produit purifié ;
- elles sont très solubles dans le solvant chaud et peu solubles dans le solvant froid. La recristallisation est dans ce cas peu efficace car le produit recristallisé demeure contaminé par les impuretés.

Le choix du solvant est primordial : on choisit souvent un solvant de recristallisation présentant des similitudes avec le solide à purifier en terme de propriétés physico-chimiques. Plusieurs essais sont réalisés avant de valider le choix d'un solvant (ou d'un mélange de solvants).

Nous pouvons résumer les caractéristiques précises du solvant retenu :

- le solide à purifier ne doit pas réagir avec le solvant de recristallisation ;
- la solubilité à chaud du solide à purifier est cinq fois supérieure à la solubilité à froid ;
- les impuretés organiques demeurent solubles à froid ;

- la température d'ébullition du solvant est inférieure au point de fusion du solide à purifier (sinon une phase huileuse est susceptible d'apparaître) ;
- le solvant est le moins toxique possible.

Concernant ce dernier point, les développements précédents en terme de choix de solvant respectueux de l'environnement sont évidemment à considérer.

3.3 Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est une technique de caractérisation, mais aussi une technique d'extraction. Elle est fondée sur la différence d'affinité entre les constituants d'un mélange, une phase solide (silice, alumine, cellulose) et un solvant liquide (éluant). L'échantillon à analyser, extraire ou séparer est déposé à la surface d'une phase solide (appelée **phase stationnaire**). La phase stationnaire est constituée par une couche de gel de silice, d'alumine ou de cellulose (**solide polaire**) fixée sur une plaque de verre, matière plastique ou aluminium. L'échantillon liquide déposé sur la phase solide y est **adsorbé**, c'est-à-dire qu'il établit avec la surface solide des interactions attractives dont l'intensité augmente généralement avec la **polarité** de l'échantillon liquide déposé. Ainsi la silice adsorbe plus fortement un acide carboxylique qu'un éther-oxyde et plus fortement un éther-oxyde qu'un hydrocarbure aliphatique. La plaque chromatographique est placée dans une cuve adaptée contenant un solvant (dit **solvant éluant**, ou encore **phase mobile**). Le solvant éluant monte le long de la plaque chromatographique (essentiellement par capillarité), et entraîne derrière le front de solvant chaque constituant initialement déposé sur la phase stationnaire, avec une efficacité variable en fonction de la substance déposée.

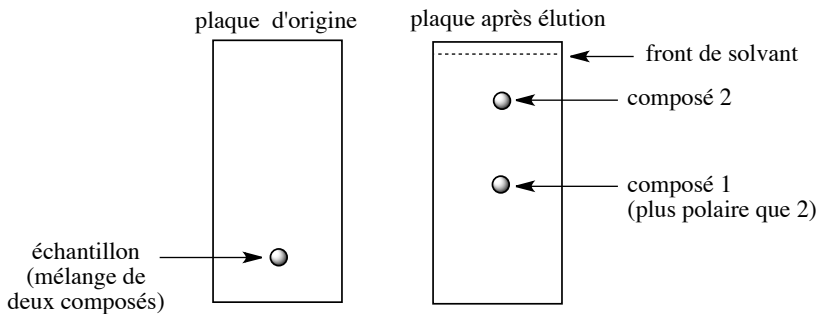


FIGURE 5.19 – Chromatographie sur couche mince (CCM)

L'expérience est arrêtée lorsque le solvant éluant est à environ 1 cm du bord supérieur de la plaque chromatographique. Les substances de **faible polarité** sont **plus facilement entraînées** par le solvant sur la plaque chromatographique et sont observées en haut de la plaque tandis que les substances de **forte polarité** migrent **moins efficacement** sur la plaque chromatographique et sont observées en bas de la plaque. La technique permet de séparer les constituants déposés sur la phase stationnaire en fonction de leur **polarité**. L'aptitude migratrice d'un constituant est évaluée en chromatographie sur couche mince par le **rapport frontal** R_f défini par :

$$R_f = \frac{d_{\text{sub}}}{d_{\text{sol}}}$$

avec d_{sub} la distance parcourue par le constituant et d_{sol} la distance parcourue par le front de solvant (voir figure 5.19).

L'entraînement des constituants par l'éluant est expliqué par deux phénomènes :

- les constituants déposés sur la phase stationnaire ont tendance à se distribuer entre les deux phases : la phase fixe polaire et le solvant mobile de polarité choisie (plus ou moins polaire) ;
- les molécules de solvant éluant cherchent à s'adsorber de façon compétitive avec le constituant déposé : lorsqu'elles sont parvenues à remplacer sur la phase stationnaire les constituants initialement déposés, ceux-ci sont poussés et contraints à la migration.

Le choix du solvant est là encore primordial si on souhaite une séparation efficace. On admet que l'augmentation de polarité du solvant éluant a tendance à augmenter la capacité de migration des substances déposées sur une phase stationnaire de type silice ou alumine. Il existe un ordre empirique des solvants éluants, classés par **pouvoir éluant** croissant (directement corrélé à la polarité des solvants). On parle de **série éluotropique**.

3.4 Catalyse par transfert de phase (CTP)

Principe de la CTP

Les ions ammonium quaternaires possédant de longues chaînes carbonées réunissent dans une même structure un caractère **hydrophile** (forte solubilité en phase aqueuse) en raison de leur charge positive et un caractère **lipophile** (forte solubilité en phase organique) en raison de la présence de longues chaînes carbonées. De nombreux sels d'ammonium quaternaires présentent une solubilité élevée dans l'eau, dans laquelle ils sont partiellement dissociés, mais aussi dans des solvants pas ou faiblement **polaires** comme le toluène ($PhCH_3$) ou le dichlorométhane (CH_2Cl_2), dans lesquels ils se présentent essentiellement sous forme de **paires d'ions**. Des exemples de sels d'ammonium quaternaires couramment utilisés dans les laboratoires sont présentés à la figure 5.20.

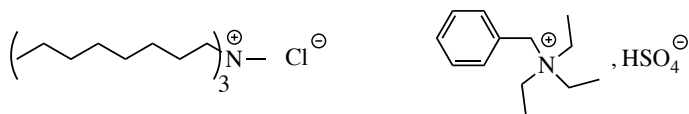


FIGURE 5.20 – Exemples de sels d'ammonium quaternaires utilisés en CTP

Cette propriété de solubilité particulière est utilisée lorsqu'une réaction ne peut se réaliser que par mise en contact d'un réactif ionique soluble uniquement dans l'eau et d'un substrat soluble uniquement dans un solvant organique non miscible à l'eau. De telles réactions sont lentes, car le processus ne peut se dérouler qu'à l'**interface** entre les deux solvants et l'**aire de l'interface** reste limitée même si une agitation vigoureuse produit de fines gouttelettes d'un solvant dans l'autre. L'agitation vive diminue la taille des gouttelettes de phase organique et par conséquent l'aire de contact entre les deux phases, or les vitesses d'échange de matière

entre les deux phases sont proportionnelles à l'aire de l'interface. Un exemple de réaction présentant cette caractéristique est proposé à la figure 5.21 page 279.

L'hydroxyde de sodium et le phénol sont dissous dans l'eau, le bromoalcane dans le solvant organique ; les ions hydroxyde déprotonent le phénol pour le transformer en phénolate correspondant PhO^- . Le milieu est placé sous vive agitation, puis on introduit le bromure d'ammonium quaternaire $R_4N^+X^-$. Cet ajout permet de réaliser un **transfert de phase** de l'ion phénolate PhO^- de la **phase aqueuse** vers la **phase organique**, sous forme de phénolate d'ammonium quaternaire (paire d'ions $PhO^-R_4N^+$).

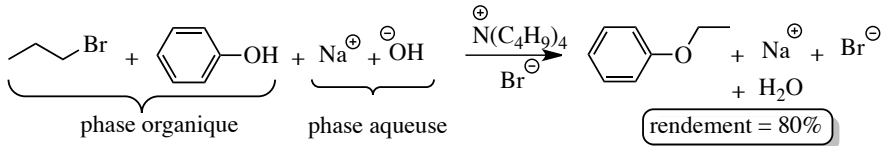


FIGURE 5.21 – Bilan de la réaction étudiée

L'ion phénolate nucléophile réagit avec le bromoalcane par une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire pour former l'éther-oxyde $PhOR'$ et le bromure d'ammonium quaternaire. L'agitation vive permet le transfert efficace des ions entre les phases aqueuse et organique : l'ion bromure issu de la réaction de substitution passe de la phase organique vers la phase aqueuse et simultanément (conservation de l'électroneutralité de chaque phase) ces ions bromure sont remplacés dans la phase organique par des ions phénolate. L'accélération de la réaction est liée à la mise en présence dans **tout le volume de la phase organique** d'ions phénolate. L'ion ammonium quaternaire n'est globalement pas consommé par le processus. Pour ces raisons, ce type d'expérience est nommé **catalyse par transfert de phase**. Le processus est résumé schématiquement à la figure 5.22.

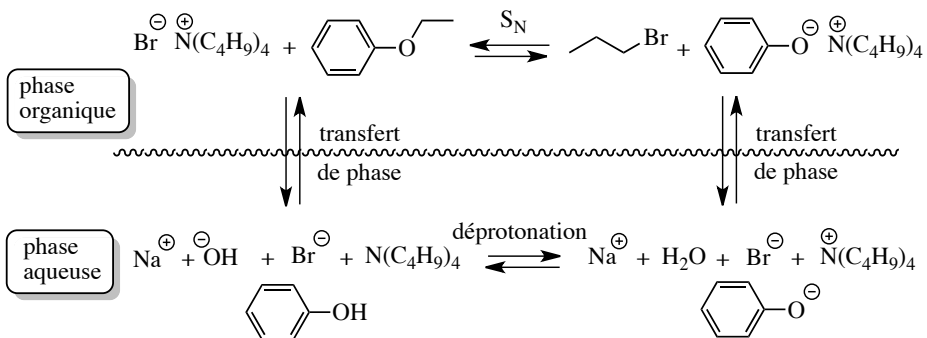


FIGURE 5.22 – Schématisation du processus de catalyse par transfert de phase

Nature de l'activité catalytique

La catalyse par transfert de phase diffère de la catalyse chimique classique dans laquelle l'accélération provient d'une modification du chemin réactionnel (mécanisme réactionnel). Le système microscopique emprunte un chemin réactionnel de plus faible énergie d'acti-

tion (d'état de transition plus bas en énergie) que le chemin non catalysé. Lors de la catalyse par transfert de phase, l'effet catalytique est essentiellement dû à une augmentation de la concentration en réactif ionique dans la phase organique. Dans l'exemple proposé précédemment, la vitesse de l'étape cinétiquement déterminante (qui impose la vitesse du processus) bimoléculaire (S_N2) est : $r = k[RO^-]_{orga}[R'X]_{orga}$, où l'indice *orga* désigne la concentration dans la phase organique. En l'absence d'ions ammonium quaternaire, la concentration en ions phénolate est très faible en phase organique, rendant la réaction très lente. L'addition d'ions ammonium quaternaires permet donc d'**augmenter la concentration des réactifs** en présence, permettant le phénomène de catalyse.

SYNTHÈSE

SAVOIRS

- Existence d'une interaction électrostatique attractive ion/dipôle.
- Existence d'une interaction attractive entre deux dipôles permanents (interaction de VAN DER WAALS type KEESOM).
- Existence d'un moment dipolaire induit, notion de polarisabilité.
- Existence d'une interaction attractive entre un dipôle permanent et un dipôle induit (interaction de VAN DER WAALS type DEBYE).
- Existence d'une interaction attractive entre dipôles instantanés (interaction de VAN DER WAALS type LONDON).
- Dans les interactions de VAN DER WAALS, la contribution principale est souvent l'interaction de type LONDON.
- L'énergie d'une interaction de VAN DER WAALS varie en $1/r^6$.
- Ordre de grandeur d'une interaction de VAN DER WAALS : quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Liaison hydrogène : condition d'existence, énergie d'une liaison hydrogène (quelques $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).
- Existence de liaisons hydrogène intermoléculaires et intramoléculaires.
- Grandeurs caractéristiques d'un solvant : constante diélectrique et moment dipolaire.
- Définition des solvants polaires/apolaires et protiques/aprotiques.
- Existence de solvants dissociants.
- Pouvoir ionisant d'un solvant.
- Étapes de la dissolution d'un composé dans un solvant (exemple de l'eau).
- Solvatation d'un composé (exemple de l'eau : hydratation).
- Existence d'électrolytes forts et d'électrolytes faibles.
- Mesure des propriétés de conduction électrique dans un solvant : conductivité d'un électrolyte.
- Expression de la conductivité (loi de KOHLRAUSCH).
- Principe de l'extraction liquide/liquide.
- Principe de la recristallisation.
- Principe de la chromatographie sur couche mince (CCM).
- Principe de la catalyse par transfert de phase (CTP).

SAVOIRS-FAIRE

- Corréler la polarisabilité d'une molécule à la taille des atomes qui la constituent.
- Classer *a priori* des molécules en fonction de leur polarisabilité.
- Mettre en œuvre un raisonnement fondé sur l'analyse des interactions intermoléculaires pour justifier des évolutions de températures de changement d'état, ou des évolutions de solubilités dans un solvant donné.
- Identifier l'existence de liaisons hydrogène intermoléculaires, identifier la possibilité de développement de liaisons hydrogène intramoléculaires.
- Reconnaître sur un spectre infra-rouge des groupements OH liés (associés par liaisons hydrogène).

- Pouvoir citer quelques exemples de solvants polaires-protiques, polaires-aprotiques et apolaires.
- À partir de la structure d'une molécule, prévoir la nature du solvant correspondant (polaire protique, polaire aprotique ou apolaire).
- Prévoir ou expliquer la miscibilité (ou la non miscibilité) de deux solvants dans un cas simple, à partir de la structure des molécules constituant chacun des deux solvants.
- Estimer la constante de cellule d'un conductimètre à partir d'une mesure de conductance et de la valeur tabulée de la conductivité (solutions de chlorure de potassium).
- Justifier simplement que les ions les plus mobiles en solution aqueuse sont les ions H_3O^+ et HO^- .
- Appliquer la relation de KOHLRAUSCH avec un système cohérent d'unités.

MOTS-CLÉS

- | | |
|---|---|
| <ul style="list-style-type: none"> ● constante diélectrique ● moment dipolaire ● interaction ion/dipôle ● polarisabilité ● moment dipolaire induit ● interaction dipôle permanent/dipôle permanent ● interaction dipôle permanent/dipôle induit ● interaction dipôle instantané/dipôle instantané ● rayon de VAN DER WAALS ● liaison hydrogène ● solvant polaire-protique ● solvant polaire-aprotique ● solvant apolaire ● solvant dissociant | <ul style="list-style-type: none"> ● pouvoir ionisant ● solvation ● électrolyte fort ou faible ● miscibilité des solvants ● conductivité d'un électrolyte ● solvant vert ● extraction liquide/liquide ● coefficient de partage ● recristallisation ● chromatographie ● adsorption ● phase mobile/stationnaire ● solvant éluant ● rapport frontal ● transfert de phase. |
|---|---|

Activité documentaire : effluents industriels

Parmi les multiples processus industriels, certains comme le traitement de surfaces sont les plus consommateurs et pollueurs d'eau. Des processus variés de décontamination sont prévus, mais les contraintes en terme de coûts deviennent très importantes, et il est nécessaire de développer de nouveaux modes de traitement.

Le traitement de surface, rejets et pollution

Évaluation du degré de pollution d'un effluent

Définition

Un traitement de surface est un procédé industriel appliqué sur un matériau pour lui conférer des propriétés spécifiques, sans changer ses propriétés intrinsèques.

À titre d'exemple, le traitement de surface peut être un traitement chimique visant à modifier l'aspect d'une surface par synthèse ou dépôt d'un revêtement (décoration, lutte contre la corrosion, fonction anti-usure. . .). Une industrie procédant à un traitement de surface produit des rejets sous forme de solutions aqueuses (effluents) qui doivent être traités. Ces rejets sont essentiellement issus de processus de rinçage, et peuvent se révéler complexes d'un point de vue composition chimique.

Le traitement de surface a lieu principalement dans les secteurs de l'automobile, des télécommunications, de l'électronique, de l'aéronautique, de la bijouterie ou de la quincaillerie. Un atelier de traitement de surface est constitué par une suite de cuves (chaîne de production). Ces cuves permettent le traitement à proprement parler, ou bien le rinçage à l'issue du traitement. Les effluents rejetés contiennent de nombreuses substances toxiques : acides, bases, ions métalliques, ions cyanure, ions fluorure, matières phosphorées ou azotées. À titre d'exemple, l'industrie aéronautique utilise fréquemment le processus de chromatisation des pièces métalliques afin de protéger les pièces métalliques de la corrosion. La technique consiste à immerger une pièce métallique (zinc, aluminium, alliages. . .) dans une solution acide contenant des ions Cr(VI) (utilisation d'une solution contenant de l'acide chromique H_2CrO_4). Le métal immergé se dissout (sur une épaisseur de l'ordre de $2 \mu m$) et se redépose sous forme d'un solide complexe constitué de cations métalliques (Zn^{2+} , Al^{3+} . . .), de chrome(III) et d'anions présents dans le milieu.

De nombreux articles proposent des équations de réaction pour expliquer la formation de cette couche de structure complexe, sans que le phénomène ne soit expliqué de façon certaine. Cette couche ressemble à un gel mou et gélatineux quand elle se forme. Le séchage permet un important durcissement de ce film protecteur, qui possède alors d'importantes propriétés hydrophobes et protège la pièce métallique des phénomènes de corrosion. Les polluants les plus toxiques (ions cyanure, chrome(VI)...) sont traités de façon particulièrement contrôlée. Les principales pollutions d'un effluent sont évaluées par la DCO (ou le COT) et la DBO, qui sont d'autant plus élevées de l'effluent est pollué (et donc que l'effluent est à traiter).

- **DCO** : *demande chimique en oxygène*. Cette grandeur permet d'apprécier la concentration en matière organique ou minérale dissoute (ou en suspension dans l'eau), en indiquant la quantité de dioxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. D'un point de vue pratique, elle est mesurée à l'occasion d'une oxydation du milieu à analyser par une solution de dichromate de potassium (à reflux pendant deux heures). La DCO est systématiquement utilisée pour indiquer le degré

de pollution d'un effluent. Une DCO importante peut provenir de la présence dans l'eau d'huiles, de solvants, de matières phosphorées, azotées, d'ions cyanure CN^- ou encore d'ions fluorure F^- .

- **DBO** : *demande biologique en oxygène*. On utilise généralement la **DBO₅** (ou demande biologique à 5 jours). Elle est mesurée par la consommation en dioxygène à 20 °C, à l'obscurité et pendant cinq jours d'incubation d'un échantillon. Elle mesure l'oxydation biologique de certaines matières organiques.

La DCO et la DBO sont des mesures complémentaires car la DCO renseigne sur la totalité des matières oxydables, sans donner de renseignement sur leur biodégradabilité. La DBO permet d'évaluer la quantité de matière biodégradable d'un effluent. Le rapport DCO/DBO permet de qualifier la biodégradabilité d'un effluent. Ainsi lorsque le rapport est inférieur à 2, l'effluent est facilement biodégradable tandis que lorsque le rapport est supérieur à 4, l'effluent est dit difficilement biodégradable. Les techniques de dépollution sélectionnées devront tenir compte de la nature (biodégradable ou non) des éventuels polluants de l'effluent. Les normes de rejets d'effluents en terme de DCO ou de DBO proposent des limites admissibles : DCO inférieure à 120 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et DBO inférieure à 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

- **COT** : *carbone organique total*. Cette grandeur apprécie la concentration en matières organiques. Il s'agit d'un critère de pollution mesurant les composés organiques présents dans une eau.

Mesure expérimentale du COT

Le COT est mesuré expérimentalement en routine de façon simple. Il existe plusieurs modes de mesures. Une première méthode consiste à oxyder tous les éléments carbonés en dioxyde de carbone CO_2 dans un four chauffé entre 900 et 1000 °C en présence de catalyseurs. Le dioxyde de carbone formé est dosé dans un analyseur infra-rouge (qui mesure l'intensité de l'absorption infra-rouge de l'échantillon, à une longueur d'onde caractéristique d'une vibration du dioxyde de carbone). Le résultat est proposé en mg de carbone par litre d'eau. Ce processus d'oxydation à chaud est privilégié lorsque l'échantillon est riche en molécules organiques complexes.

Pour des effluents plus propres, et afin d'éviter l'utilisation d'un four, il existe un procédé d'oxydation à froid. En effet, l'utilisation d'un four pose de problèmes techniques importants (et des soucis de maintenance des installations). Le four s'encrasse rapidement, les sels minéraux formés au cours de la dégradation sont à l'origine de phénomènes importants de corrosion. L'oxydation à froid propose de coupler une oxydation chimique (par le persulfate de calcium) et une irradiation sous lumière ultra-violette. La technique d'oxydation à froid se révèle moins efficace dans le cas de molécules organiques à longue chaîne carbonée. Une dernière méthode (optique) totalement différente est rencontrée. Elle utilise l'absorption de radiations ultra-violettes par les molécules organiques dispersées dans une phase aqueuse. L'irradiation des effluents aqueux a lieu pour une longueur d'onde égale à $\lambda = 254 \text{ nm}$, choisie car elle correspond à une absorption d'un grand nombre de molécules organiques. Cette dernière méthode est qualifiée de méthode alterna-

tive, car elle est moins fiable que les deux premières méthodes. En effet, certaines molécules organiques n'absorbent pas dans le domaine UV.

Méthode classique de traitement des eaux usées

On distingue généralement quatre grands types d'eaux usées ou d'effluents à traiter : eaux acides, eaux basiques, eaux chromées, eaux cyanurées. Les eaux acides et basiques sont regroupées (on parle d'effluents acido-basiques).

Schéma général du traitement

Les effluents subissent une décyanuration et une déchromatation. La méthode de traitement suivante est un traitement par insolubilisation ou précipitation chimique. L'objectif est de récupérer les principaux polluants sous forme solide. Le schéma est résumé à la figure 5.23.

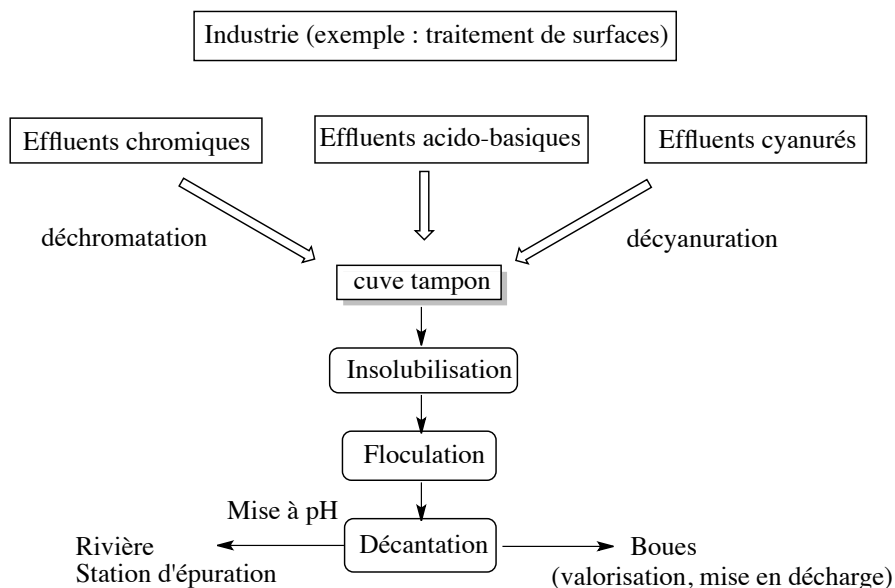
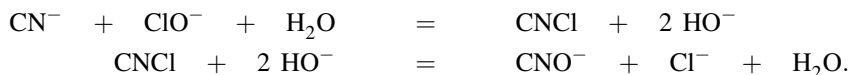


FIGURE 5.23 – Méthode de traitement par insolubilisation

Décyanuration par oxydation

Les ions cyanure d'une eau polluée sont éliminés par oxydation. L'oxydation des cyanure CN^- s'effectue en deux étapes : transformation des ions cyanure en ions cyanate CNO^- très peu toxiques, puis décomposition à l'état de diazote $\text{N}_2(\text{g})$ et d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^- . Les oxydants utilisés sont des composés chlorés (dichlore gazeux ou ions hypochlorite ClO^-), ou bien des peracides (on utilise fréquemment l'acide monopersulfurique H_2SO_5 appelé acide de CARO, ou l'un de ses

sels comme le persulfate de sodium ou d'ammonium). Les bilans d'oxydation par les ions hypochlorite s'écrivent :



La réaction est complète au bout de 30 minutes de traitement à pH compris entre 10 et 12. L'oxydation est poursuivie par le processus :

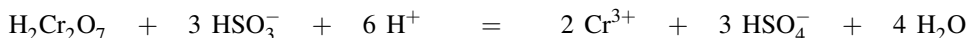


Déchromatation par réduction

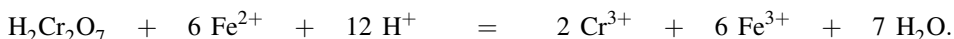
Le but du traitement est de réduire le chrome(VI) très toxique en chrome(III) moins toxique qui sera éliminé par précipitation de $\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{s})$ à pH supérieur à 8,5. La réduction peut être obtenue par deux méthodes :

- utilisation de l'anhydride sulfureux et des dérivés (sulfite de sodium Na_2SO_3 , hydrogénosulfite de sodium NaHSO_3) ;
- utilisation du sulfate ferreux ou de fer métallique.

Dans le cas de l'utilisation de l'ion hydrogénosulfite HSO_3^- , le bilan s'écrit :



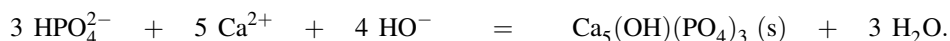
et dans le cas de l'utilisation de sulfate ferreux (sulfate de fer(II)), le bilan de la réduction s'écrit :



Les réactions de réduction sont menées en milieu acide.

Précipitation

L'objectif est de provoquer l'insolubilisation des différents polluants contenus dans l'effluent à traiter. Le pH est adapté aux alentours de 8,5. Cette valeur permet la précipitation de nombreux cations sous forme d'hydroxydes métalliques solides. L'effluent est alors acheminé vers un décanteur où les solides sont séparés par gravité. On peut procéder selon les besoins à plusieurs précipitations successives, à des pH échelonnés, s'il existe des hydroxydes possédant des zones d'existence en pH suffisamment différentes. Les ions fluorure sont éliminés par ajout d'ions Ca^{2+} (introduits sous forme de chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$) et précipitation du fluorure de calcium $\text{CaF}_2(\text{s})$. On obtient alors une concentration résiduelle en ions fluorure de l'ordre de 15 à 30 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ et un milieu basique. Les ions phosphate PO_4^{3-} (ou hydrogénophosphate HPO_4^{2-}) sont aussi éliminés par ajout d'ions Ca^{2+} (introduits sous forme de chaux éteinte $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$). On observe alors la précipitation :



Pour un pH supérieur à 9, le précipité formé est $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$. La concentration résiduelle en ions phosphate est de l'ordre de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Une variante possible consiste à ajouter des ions Al^{3+} ou Fe^{3+} qui précipitent en milieu phosphate sous forme $\text{Al}(\text{PO}_4)(\text{s})$ ou $\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{s})$ à l'état colloïdal. Les solides sont éliminés par adsorption sur des hydroxydes métalliques solides. La méthode présentée permet de transformer un effluent de DCO comprise entre 70 et $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à une eau de DCO comprise entre 15 et $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La DCO obtenue est encore trop élevée, et une purification complémentaire est nécessaire.

Décontamination par adsorption

Présentation de la technique

Le principe de cette décontamination, qui fait généralement suite au processus classique de précipitation des polluants, est de fixer les polluants sur un matériau solide (adsorbant). La technique utilisée est un partage du polluant (adsorbat) entre la solution aqueuse et le matériau solide (adsorbant). On recherche évidemment un partage le plus en faveur possible d'un polluant fixé à la surface du solide. La nature de l'adsorbant est variable. Il existe des résines organiques capables d'interagir aussi bien avec des ions métalliques, des colorants ou des molécules aromatiques. Le problème posé par ces résines est le coût élevé, d'où la mise en œuvre de recherches permanentes dans ce domaine.

Mise en œuvre de la décontamination

Le procédé consiste à procéder à une oxydation chimique avant passage de l'eau sur adsorbant type charbon actif ou substance dérivée de la lignine. L'étape d'oxydation préalable permet de dégrader certaines substances organiques, par utilisation d'un oxydant type ozone O_3 . La technique d'adsorption la plus utilisée est la méthode en batch. Elle consiste à introduire dans un réacteur un volume défini de solution à traiter, préoxydée par l'ozone, et une masse donnée d'adsorbant dans des conditions testées (pH, température, agitation) afin de maximiser la purification de l'eau. La séparation solution/adsorbant est effectuée par simple filtration, ou par centrifugation si la granulométrie de l'adsorbant ne permet pas son isolement par filtration.

Cyclodextrines

Des recherches actuelles s'intéressent à une voie alternative et à l'utilisation d'un nouveau support permettant l'adsorption de polluants. Les cyclodextrines sont étudiées. Elles appartiennent à une famille d'oligosaccharides issus de la dégradation enzymatique de l'amidon (voir figure 5.24).

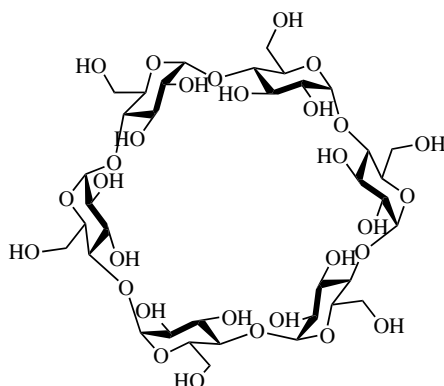


FIGURE 5.24 – Cyclodextrine

Les cyclodextrines existent sous forme d’anneaux (comme dans la figure précédente) ou encore « d’abat-jour » (voir figure 5.25). Elles présentent alors une cavité hydrophobe possédant un caractère apolaire et une zone externe fortement hydrophile.

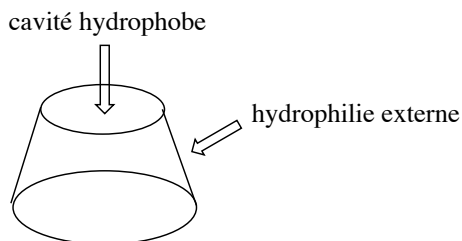


FIGURE 5.25 – Structure d’une cyclodextrine

Les cyclodextrines se comportent comme des molécules-cages capables d’emprisonner de façon réversible des molécules, macromolécules ou ions (formation de complexes d’inclusion, phénomène d’encapsulation). Ce point est illustré à la figure 5.26 de façon schématique (piégeage d’un fongicide cancérigène fortement polluant).

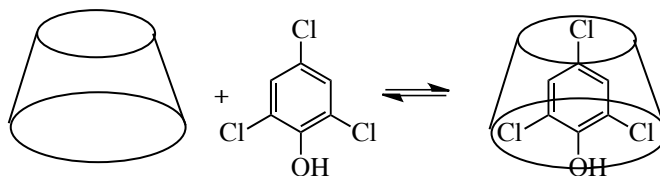


FIGURE 5.26 – Piégeage d’un fongicide dans une cyclodextrine

Les cyclodextrines sont des candidats potentiels au piégeage de polluants présents dans les effluents. Afin de leur conférer la propriété d’adsorbant, les cyclodextrines sont réticulées, c’est-à-dire que des liaisons sont établies afin de relier les unités

cyclodextrines les unes aux autres. On observe alors la formation d'un système macromoléculaire dont les propriétés dépendent du taux de réticulation (nombre de jonctions entre unités cyclodextrines). Les cyclodextrines réticulées sont insolubles dans l'eau et dans la plupart des solvants courants.