

LC 15 : Solvants

Niveau : CPGE (PCSI)

Prérequis : Electronégativité / Schéma de Lewis / Leçon liaisons chimique (Liaisons/Interaction)

Introduction: Le solvant est un élément clé dans la chimie, autant en solutions qu'en synthèse organique. Par définition, c'est une espèce capable de dissoudre, extraire ou séparer plusieurs substances sans se modifier lui-même. S'il n'apparaît en général pas dans le bilan des réactions, il peut avoir une très forte influence : par exemple, c'est par son biais que l'on peut "chauffer la réaction". De plus, on sait que certains éléments chimiques sont solubles dans un solvant et très peu dans un autre (ex : sel dans l'eau mais pas trop dans cyclohexane).

Il existe des centaines de solvants (575 répertoriés dans "Handbook of Chemistry and Physics"), leur étude est donc nécessaire afin d'être capable de choisir un solvant optimal. Dans cette leçon, on s'intéressera d'abord à développer les différentes caractéristiques générale des solvants, puis on développera sur leurs utilisations.

Mais tout d'abord un solvant c'est quoi ? un solvant est un fluide (liquide ou supercritique) permettant d'obtenir une solution par dissolution d'un composé chimique, le soluté. C'est l'espèce ultra-majoritaire d'un mélange, mais elle n'intervient pas dans la réaction.

I. Caractéristiques d'un solvant

1) Polarité

On a vu que les atomes présentent différentes électronégativité, c'est à dire qu'ils attirent plus ou moins à eux les électrons engagés dans une liaison covalente. On peut alors remarquer que le barycentre des charges positives et celui des charges négatives ne sont plus confondus : la molécule est dite polaire : exemple de la molécule d'eau. (On note δ^+ sur les H et $2\delta^-$ sur le O).

- Moment dipolaire : vecteur orienté du - vers le + (c'est l'inverse en "convention chimiste"). Si on a plus de 2 atomes, on somme vectoriellement les moments dipolaires "diatomiques". Ex : eau : $\mu = 1,84$ D (Debye) (Le dessiner)

On peut montrer le caractère polaire de l'eau par un expérience simple : le filet d'eau est dévié au contact d'une barre chargée. https://www.youtube.com/watch?v=amANIY-PI_g (petite explication simple <http://stephane.jean.pagesperso-orange.fr/page8.htm>)

Même pour les molécules apolaires, \exists Moment dipolaire induit sous l'action d'un champ \vec{E} /

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

où α est la polarisabilité, qui traduit l'aptitude d'une molécule à se polariser.

Un solvant avec une polarité élevée, comme l'eau, sera capable de créer un champ électrique suffisant en son voisinage pour ioniser les molécules polarisables comme HCl : on aura formation

d'une paire d'ions (H^+, Cl^-). Il s'agit de la phase d'ionisation. Cette phase n'a pas lieu pour les composés déjà ioniques, comme NaCl.

- Ordre \nearrow de polarité : alcanes / éthers / cétone - ester / alcool / eau et acide carbo

Une fois les ions formés, il y aura une interaction Coulombienne entre eux. Voyons l'effet du solvant sur cette interaction.

2) Pouvoir dissociant / dispersant

Le pouvoir dissociant est la capacité d'un solvant à séparer les paires d'ions, et il est quantifié à l'aide de la permittivité relative du milieu $\epsilon_r (= \epsilon / \epsilon_0)$:

$\epsilon_r < 10$: non dissociant (ex : cyclohexane $\epsilon_r = 2$)

$10 < \epsilon_r < 30-40$: moyennement dissociant (ex : méthanol $\epsilon_r = 32,7$)

$\epsilon_r > 40$: totalement dissociant (ex : eau $\epsilon_r = 86$)

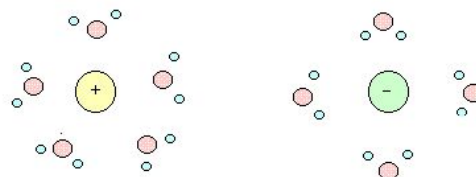
Plus ϵ_r est grand, plus la force électrostatique entre les ions est faible et plus il se dissocie facilement ($F = q_1 \cdot q_2 / 4 \pi \epsilon_r r^2$).

Expérience 1 : mesure de conductivité de NaCl dans l'eau distillée et le cyclohexane pour des solutions saturées. Mettre dans les deux cas 25 g dans 50 mL (mesure en préparation : pour $H_2O + NaCl$, on obtient $\sigma = 64,9$ mS/cm et pour $C_6H_{12} + NaCl$, $\sigma = 1,6$ $\mu S/cm$). (sachant que l'eau distillée à une conductivité de l'ordre du $\mu S/cm$).

Il reste une dernière étape dans le procédé de dissolution : la solvataion.

3) Solvataion et Proticité

Par définition, la solvataion correspond à l'association des molécules du solvant avec le soluté (appelée hydratation dans le cas de l'eau comme solvant). En soit les molécules du solvant vont venir "entourer" les molécules/ions du soluté, en interagissant avec lui. Cas de l'eau avec des ions, où ce sont les interactions électrostatiques qui importent (donc grosse influence de la polarité).



Solvataion ou hydratation d'un cation et d'un anion par des molécules d'eau

Néanmoins, les interactions électrostatiques ne sont pas les seules qui peuvent entrer en jeu dans le cas de la solvatation : on peut aussi avoir des liaisons hydrogènes qui favorisent cette étape. On définit alors la notion de proticité pour un solvant :

Solvant protique (ou protogène) : Susceptible de faire des ponts hydrogènes. Le contraire se dit d'un solvant aprotique (ou aprotogène). En gros il suffit d'avoir un H qui est lié à autre chose qu'un C pour que le solvant soit protique.

Remarques :

- Un solvant protique est forcément polaire (ca se voit sur le tableau).
- On considère aussi parfois l'étape de dispersion comme dernière étape de dissolution.

Conclusion : Classification des solvants

Solvants	Polaire	Apolaire
Protique	Eau / Alcool / Acide carbo	
Aprotique	DMSO / DMF / Acétone / Pyridine	Cyclohexane / Hexane / Toluène / THF / CH_2Cl_2

II. Choix et utilisation des solvants

1) Solubilité et miscibilité

La caractérisation de l'action d'un solvant, dit dissolution se fait via 4 étapes :

- Ionisation : création d'une paire d'ion (\propto avec le mm^t dipolaire μ)
- Dissociation : séparation de la paire d'ions (\propto avec la permittivité relative du milieu ϵ_r)
- Solvatation : établissement d'interaction entre le soluté et le solvant (\propto avec ϵ_r et μ)
- Dispersion par agitation thermique et mouvement brownien

Lorsque le bilan de ces 2 étapes est favorable, le solvant dissout convenablement le soluté. Pour la solubilisation, une règle prédomine : « Qui se ressemble s'assemble » \rightarrow les semblables dissolvent les semblables. Cela s'applique à :

\rightarrow solubilité d'un composant : les interactions intermoléculaire soluté/soluté sont remplacées par des interactions soluté/solvant, si ces nouvelles interactions sont de même nature que les anciennes.

On peut revenir sur l'exemple du NaCl fait plus tôt. On peut aussi faire l'exemple de la dissolution du saccharose dans l'eau (polaire et protique donc bonne affinité) et pas du tout dans le cyclohexane. On peut éventuellement montrer que la solution aqueuse de saccharose a une conductivité beaucoup plus faible que celle du sel dissout, en fait le saccharose ne se décompose pas en ions mais se dissout grâce aux interactions de Van der Waals et (surtout) aux liaisons hydrogènes.

\rightarrow miscibilité entre 2 solvants

Ex : solvants organiques jamais miscibles avec solvants aqueux :

Expérience 2 : eau + éthanol \rightarrow miscibles / eau + cyclohexane \rightarrow non miscibles. Mettre colorant dans l'un des phases pour que l'on voit mieux la séparation

Le choix du solvant peut aussi favoriser certains types de réactions. On le verra plus tard dans l'année avec l'exemple des substitutions nucléophiles.

2) Extraction liquide-liquide

On va voir ici une utilisation des caractéristiques des solvants : l'extraction liquide-liquide.

L'extraction liquide-liquide permet de transférer de façon la plus sélective possible une substance A présente dans un solvant S avec de multiples autres solutés vers un solvant S' non miscible à S et dans lequel A est au mieux le seul soluté.

Pour quantifier ce transfert, on introduit le coefficient de partage : $K^o = \frac{[A]_{S'}^{eq}}{[A]_S^{eq}}$ qui est la constante d'équilibre de la réaction $A(S) \rightleftharpoons A(S')$

A savoir: pour un solvant donnée, une extraction multiple est plus efficace qu'une extraction simple.

Expérience 3 : mesure du coefficient de partage du diiode : $I_2(\text{eau}) \rightarrow I_2(\text{cyclohexane})$ (cf protocole à la fin)

Autres exemples d'utilisation de solvants : recristallisation, purification solide, CCM (extraction)...

3) Environnement et santé

Un critère important et qu'il ne faut pas négliger pour le choix d'un solvant est le respect de la chimie durable/chimie verte. En effet, certains critères peuvent nous orienter vers un solvant ou un autre : le solvant est-il nocif, dangereux pour la santé, l'environnement ?

Le but de la chimie verte : économiser les ressources, minimiser les rejets, bannir les solvants toxiques ou néfastes pour l'environnement. On a ainsi une classification des solvants :

Solvants à privilégier	Solvants utilisables	Solvants à ne pas utiliser
Eau	Cyclohexane	Pentane
Acétone	Heptane	Hexane(s)
Éthanol	Toluène	Diisopropyl éther
2-Propanol	Méthylcyclohexane	Diéthyl éther
1-Propanol	Méthyl t-butyl éther	Dichlorométhane
Acétate d'éthyle	Isooctane	Chloroforme
Acétate d'isopropyle	Acétonitrile	DMF
Méthanol	2-Méthyl THF	N-Méthylpyrrolidinone
Méthyl éthyl cétone	THF	Pyridine
1-Butanol	Xylènes	Diméthylacétamide
t-Butanol	DMSO	Dioxane
	Acide acétique	Diméthoxyéthane
	Éthylène glycol	Benzène
		Tétrachlorure de carbone

TAB. 4.3 : Guide de sélection des solvants mis en place chez Pfizer pour la chimie médicinale

L'eau, s'il est adaptée à la réaction que l'on souhaite réaliser, est globalement un très bon "solvant vert". Il faut néanmoins nuancer un peu : si elle n'est pas dangereuse, peu coûteuse et en soit peu polluante, son recyclage reste difficile, donc on garde un certain impact sur l'environnement.

A savoir le développement industriel des fluides supercritiques, comme le CO₂ supercritique, est en plein essor. On les rencontre dans le domaine alimentaire, cosmétique ou encore pharmaceutique. Le CO₂ supercritique est un bon solvant vert : ininflammable, non toxique (sauf à haute teneur en provoquant l'asphyxie), disponible et pas cher (environ 0,20 euro le kg). Il est apolaire, et peu donc remplacer certains solvants organiques apolaires. (*Un petit dossier sur le CO₂ supercritique est disponible dans le DUNOD Chimie PCSI 5e édition, p.49 à p54*)

Conclusion : Dans cette leçon on a pu voir les différentes caractéristiques des solvants, afin de comprendre pourquoi on favorise un solvant plutôt qu'un autre dans le cadre de certaines réactions. Si le choix du solvant doit bien sûr être optimal pour la réaction considérée, il ne faut négliger l'aspect "chimie verte" dans ses choix. Comme précisé, on reverra ses propriétés des solvants dans le cadre d'un cours sur les substitutions nucléophiles.

Remarque :

- Mettre les manip sur des diapos
- Ne pas dire « toxique » si on ne manipule pas sous hotte (mettre capuchon mais ne pas dire)
- Eau : chimie verte mais nuancer car svt pb de recyclage
- Attention partie sur chimie verte : plus subtil que ça (mais bien de la faire).

- Un très bon récap sur les interactions faibles (utiles pour les questions) :
https://uhincelin.pagesperso-orange.fr/lecon_chimie/LC15_solvants/LC15%20-%20Les%20solvants.pdf

- Information sur les solvants verts:
<http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/solvants-et-chimie-verte-33-des-solvants-alternatifs-%C2%AB-verts-%C2%BB>

Protocole expérience 3 : mesure du coefficient de partage du diiode

Une solution de concentration de diiode dans le cyclohexane : $c_0 = 0.04 \text{ mol/L}$

Erlenmeyer : 20mL de I₂ (dans le cyclohexane) + 200mL d'eau

→ agitation pendant 30 min

→ transfert de la solution dans l'ampoule à décanter

- phase organique :

Mettre 1 mL de phase organique dans une fiole jaugée de 100 mL, compléter avec du cyclohexane

Mesurer l'absorbance à $\lambda = 520 \text{ nm}$

La gamme d'étalonnage du spectrophotomètre : 5 fioles de 20 mL :

- 10 mL de c_0 dans 100 mL : on obtient $c_1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- 1 mL de c_1 dans 20 mL : on obtient $c_2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- 2 mL de c_1 dans 20 mL : on obtient $c_3 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$
- 5 mL de c_1 dans 20 mL : on obtient $c_4 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

- 10 mL de c_1 dans 20 mL : on obtient $c_3 = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L

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

$$[I_2]_{\text{org}} = 100 A_1 / \alpha \Rightarrow \text{on trouve autour de } 0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- phase aqueuse :

→ On prélève $V_0 = 50,0$ mL de phase aqueuse

→ On titre par du thiosulfate de sodium à $c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L

→ La solution devient jaune pâle : on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon (la solution devient bleue)

→ Lorsque la couleur disparaît, on se trouve au volume d'équivalent (\Rightarrow on trouve autour $V_{\text{éq}} = 4,5$ mL)

$$n(I_2) = n(S_2O_3^{2-}) / 2 \text{ i.e. } [I_2]_{\text{aq}} = c \cdot V_{\text{éq}} / 2 \cdot V_0 = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

K° attendue est de 70 à 20°C (on a trouvé 66,7 lors de l'expérience)

Questions :

- Redéfinir la liaison hydrogène ? ODG énergie ?

La liaison hydrogène (ou pont hydrogène) correspond à l'interaction attractive entre un atome d'hydrogène portant une forte charge positive (polarisation) et un autre atome électronégatif, qui porte au moins 1 doublet non liant. Elle peut être intermoléculaire ou intramoléculaire (ex de l'acide fumarique/acide maléique)

- Expliquer influence du solvant sur SN1/SN2.

Si on prend une SN1, on a la formation d'un carbocation, qui est une entité chimique extrêmement instable. L'utilisation d'un solvant polaire favorise cette réaction, puisqu'il stabilise notre carbocation. C'est pourquoi une SN1 est favorisée par un solvant polaire.

A savoir que si les deux procédés (SN1 et SN2) conduisent à des produits ayant la même formule chimique plane, on a des différences en terme de stéréoisomérisation. En effet, les SN1 ne sont pas stéréosélectives (le carbocation est plan), contrairement à la SN2 (attaque du nucléophile qui peut être gênée par encombrement stérique.)

- Application précise CO2 supercritique ?

Application dans l'extraction d'arôme et de principes actifs. Pour éliminer les pesticides organochlorés et les métaux des cultures agricoles, nettoyage à sec....

https://fr.wikipedia.org/wiki/Dioxyde_de_carbone_supercritique#Utilisations

- Exemples de molécules que l'on peut polariser

Les dihalogènes (I_2 , Cl_2 et Br_2) se polarisent sous l'action d'un champ E. On considère que non pour F_2 puisque les atomes sont trop électronégatifs, il est très difficile de séparer les barycentres.

- Formules à propos de la polarisation, avec ϵ_r ? Force d'interaction électrostatique entre deux ions/charges est de la forme :

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon r^2}$$

On a donc bien une force qui diminue quand ϵ_r augmente, comme dit dans la partie I.2) (En fait on fait le choix de passer sous silence les formules dans la partie I pour que ça soit tienne dans les temps en restant buvables, mais il faut les connaitres).

- Différence liaison covalente/ionique ?

Voir leçon 14 "liaisons chimiques". En fait, une liaison covalente devient ionique si la différence d'électronégativité entre les deux atomes est trop grande. Dans ce cas, l'atome le plus électronégatif vole l'électron à l'autre, et c'est l'attraction électrostatiques qui permet de garder la "liaison" entre les deux atomes. A ne pas confondre avec les liaisons covalentes datives, où on a bien une liaison covalente mais c'est un des atomes qui fournit les deux électrons de la liaison covalente, le second possédant une lacune électronique.

- Hydrolyse acide du saccharose donne du lactose et du fructose.
- Calculer le moment dipolaire de la liaison OH :
http://www2.chm.ulaval.ca/ttdang/chm10098_a04/materiel_cours/notes_cours/liaison_chimique/exercice_5-16.html

Bibliographie :

- DUNOD Chimie PCSI, et celui de MPSI/PTSI aussi
- LC 3 pour la chimie verte