

LC15 – SOLVANTS

9 octobre 2017

Quentin MARSAL & Léa LACHAUD

Ce qui fait l'attrait de la bande ? S'y dissoudre avec la sensation de s'y affirmer.
DANIEL PENNAC

Niveau : CPGE

Prérequis

- Interactions intermoléculaires
- Mécanismes réactionnels
- Cinétique chimique
- Techniques élémentaires de chimie organique

Expériences

- ☞ Suivi cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertio-butyle par conductimétrie
- ☞ Mesure de la constante de partage du diiode en phases eau/cyclohexane
- ☞ CCM comparées des colorants du sirop de menthe

Bibliographie

- ✍ *Florilège de chimie pratique*, Daumarie
- ✍ *Chimie organique expérimentale*, Chavanne
- ✍ *Tout-en-un, MPSI*, Sanz
- ✍ *Manuels de TS*,

- Expériences p. 71 & p. 125
- Expérience p. 271
- Le chapitre "Forces intermoléculaires" est identique dans le bouquin de PCSI
- Pour retrouver les principes de la chimie verte

Table des matières

1	Propriétés des solvants	2
1.1	Polarité et pouvoir ionisant	2
1.2	Permittivité diélectrique et pouvoir dissociant	3
1.3	Proticité	3
1.3.1	Acido-basicité	3
1.3.2	Liaisons hydrogène	4
1.4	Classification des solvants usuels	4
2	Rôle du solvant en stratégie de synthèse	4
2.1	Exemple : Hydrolyse du chlorure de tertibutyle	5
2.1.1	Mécanisme	5
2.1.2	Cinétique	5
2.2	Solvants et chimie verte	5
3	Rôle du solvant dans l'obtention du produit de synthèse	6
3.1	Solvant d'extraction	6
3.2	Solvant de recristallisation	6
3.3	Solvant de chromatographie	6

Introduction

De nos jours, les solvants sont omniprésents dans l'industrie chimique (e.g. acide acétique pour la production de nombreux médicaments/colorants/pesticides...) comme dans la vie quotidienne (e.g. acétone pour dissoudre le vernis à ongle, *white spirit* pour dégraisser les métaux...). Cependant, le rôle du solvant est trop souvent mal connu, notamment en TP. Pourtant, le choix d'un solvant n'est jamais anodin. Un exemple simple : si l'on utilise l'eau comme solvant de lavage pour les toiles peintes à l'huile, c'est parce qu'elle solubilise les saletés mais pas la peinture à l'huile.

En chimie de synthèse, le solvant a une importance primordiale. Il assure différentes fonctions comme la mise en contact des réactifs, l'homogénéisation des phases ou l'ajustement de la concentration des réactifs dans le milieu. Il ne faut pas sous-estimer sa spécificité car, selon ses propriétés, il peut également permettre de modifier la cinétique d'une réaction, de purifier ou encore de caractériser un produit.



Démonstration qualitative : Dissolution du sel

Matériel : Sel de table, eau, huile.

Après avoir versé approximativement la même quantité de sel dans chacun des deux solvants (eau et huile), on remarque qu'il se dissout nettement davantage dans l'eau que dans l'huile.

Analyse : Les différences de solubilité du sel s'expliquent par des interactions à l'échelle moléculaire. En particulier, le cristal NaCl subit les étapes de dissolution suivantes :

1. Ionisation : $\text{NaCl} \longrightarrow \text{Na}^+ \text{Cl}^-$
2. Dispersion : $\text{Na}^+ \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$
3. Solvatation : $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Na}_{(aq)}^+ + \text{Cl}_{(aq)}^-$

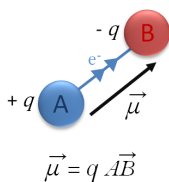
Problématique : Quelles propriétés naissent des caractéristiques microscopiques et macroscopiques des solvants ? Comment tirer profit de ces propriétés en synthèse organique ?

1 Propriétés des solvants

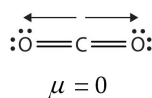
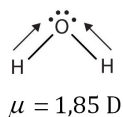
1.1 Polarité et pouvoir ionisant

Un solvant est dit polaire s'il possède un moment dipolaire électrique.

Le moment dipolaire d'une molécule provient de la différence d'électronégativité qu'il peut exister entre ses atomes constitutifs. En effet, un atome électronégatif polarise les liaisons dans lesquelles il intervient et leur confère un moment dipolaire $\vec{\mu}$ proportionnel à la charge déplacée et à la distance interatomique.



Le moment dipolaire caractérise la manière dont la charge est géométriquement répartie sur une molécule. Un exemple de molécule polaire est la molécule d'eau, l'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène. Il arrive qu'une molécule soit localement polaire, mais que son moment dipolaire résultant soit nul. C'est le cas du dioxyde de carbone, dont les deux moments dipolaires se compensent : c'est un solvant apolaire.



Le moment dipolaire est une propriété microscopique des solvants. Un solvant polaire favorise l'ionisation des composés grâce à l'interaction de DEBYE (dipôle permanent-dipôle induit) : on parle du **pouvoir ionisant** du solvant. Un solvant polaire solubilise préférentiellement les composés ioniques et/ou polaires, mais solubilise mal les espèces neutres et/ou apolaires.

1.2 Permittivité diélectrique et pouvoir dissociant

Un solvant dissociant est un solvant dans lequel les espèces ioniques sont séparées en leurs ions constitutifs

Le pouvoir dissociant d'un solvant se caractérise par sa permittivité diélectrique. Ceci peut s'interpréter en modélisant l'interaction atomique par un potentiel coulombien :

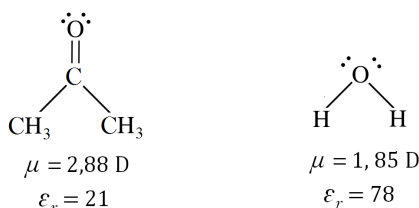
$$U(r) = \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

Il s'agit d'une interaction attractive, d'autant plus faible que la constante diélectrique du milieu est importante. Un solvant de grande permittivité ϵ_r favorise donc la séparation des ions. On dit qu'il possède un fort **pouvoir dissociant**.

Contrairement au moment dipolaire, la permittivité diélectrique est une propriété macroscopique du solvant. Ces deux propriétés sont découplées l'une de l'autre, si bien qu'il existe des molécules qui possèdent un fort moment dipolaire mais une faible permittivité.

Exemple

L'acétone est plus polaire que l'eau, mais possède une permittivité diélectrique plus faible. Elle est donc plus ionisante que l'eau, mais moins dissociante.



1.3 Proticité

Un solvant protique est un solvant potentiellement donneur d'un ou plusieurs protons H^+

1.3.1 Acido-basité

Un solvant protique est caractérisé par son équilibre d'**autoprotolyse**, c'est-à-dire l'équilibre qu'il existe entre ses formes acide et basique.

Exemples

- Ammoniac : $2\text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$
- Acide sulfurique : $2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$

Dans ces solvants, les échanges de protons se font toujours entre les formes acide ou basique du soluté et les espèces issues de l'autoprotolyse du solvant. Ainsi, l'existence de certains composés en solution est conditionnée par le type de solvant utilisé.

Exemples

- L'acide chlorhydrique HCl n'existe pas dans l'eau car il y est totalement dissocié en tant qu'acide fort. En revanche, HCl existe dans l'acide éthanoïque car il y est un acide faible.
- NH_3 existe dans l'eau car il y est une base faible, mais n'existe pas dans l'acide sulfurique car il y est une base forte.

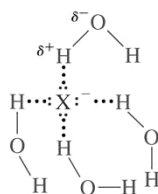
	Eau	Acide éthanoïque	Acide sulfurique
Acide chlorhydrique $\text{pK}_a_{\text{HCl}/\text{Cl}^-} = -6$	$\text{pK}_a_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}} = 0$ $\Delta\text{pK}_a = +6$	$\text{pK}_a_{\text{CH}_3\text{COOH}_2^+/\text{CH}_3\text{COO}^-} = -8$ $\Delta\text{pK}_a = -2$	—
Ammoniac $\text{pK}_a_{\text{NH}_4^+/\text{NH}_3} = 9$	$\text{pK}_a_{\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-} = 14$ $\Delta\text{pK}_a = -5$	—	$\text{pK}_a_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-} = -3$ $\Delta\text{pK}_a = +12$

1.3.2 Liaisons hydrogène

Un solvant protique est susceptible d'établir des liaisons hydrogène avec les solutés qui disposent de doublets non-liants. Un solvant protique est par exemple utile lorsqu'il s'agit de déplacer l'équilibre d'une réaction dans le sens de la formation d'un anion, car il stabilise cet anion en le solvantant par liaisons hydrogènes.

Exemple :

L'eau est un solvant protique capable de solvater les anions par liaisons H.

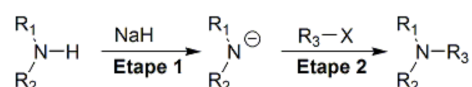


1.4 Classification des solvants usuels

	Formule	Protique polaire	Aprotique polaire	Aprotique apolaire
Eau	<chem>H-O-H</chem>	✓	×	×
Cyclohexane	<chem>C1CCCCC1</chem>	×	×	✓
Éthanol	<chem>CC-OH</chem>	✓	×	×
Dichlorométhane	<chem>Cl-CH2-Cl</chem>	×	✓	×

Application concrète :

On veut procéder à une N-alkylation sur une amine secondaire par un dérivé halogéné suivant le mécanisme en deux étapes suivant :



- L'utilisation d'un solvant protique détruirait la base NaH : il faut nécessairement un solvant aprotique.
- Un solvant apolaire ne permettrait pas la séparation des charges pourtant nécessaire à l'étape 1.

⇒ Le solvant de choix pour la formation irréversible d'une liaison C – N est un solvant aprotique polaire (typiquement du dichlorométhane). En effet, il va favoriser la formation de l'anion et de l'halogénure et ainsi déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'amine.

2 Rôle du solvant en stratégie de synthèse

Comme le montre l'exemple précédent, il est possible d'exploiter les propriétés des différents types de solvants afin d'optimiser une stratégie de synthèse. Illustrons ce procédé sur un exemple concret où le choix du solvant est déterminant pour la cinétique de la réaction.

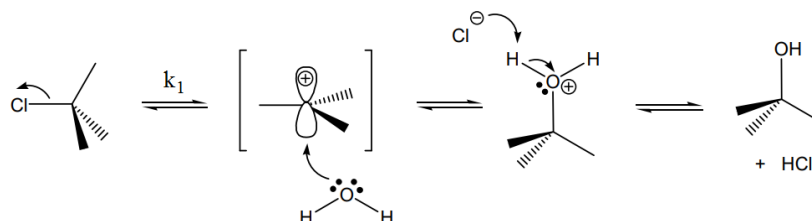
2.1 Exemple : Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

On souhaite mettre en évidence expérimentalement le rôle du solvant dans la réaction suivante :



2.1.1 Mécanisme

La réaction suit un mécanisme en deux étapes appelé substitution nucléophile monomoléculaire ($\text{S}_{\text{N}}1$), suivie d'une déprotonation :



La première étape aboutit à la formation du carbocation $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$. Il s'agit de l'étape cinétiquement déterminante, donc stabiliser cet intermédiaire aura pour effet d'accélérer la réaction en facilitant sa formation. Pour cela, il est judicieux d'utiliser un solvant à fort pouvoir dissociant qui favorise la séparation des charges : l'eau ($\epsilon_r = 78$).

2.1.2 Cinétique

La première étape, cinétiquement déterminante, est une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif ${}^t\text{BuCl}$. L'avancement de la réaction obéit donc à l'équation suivante :

$$\xi(t) = \xi_f(1 - e^{-k_1 t})$$

En effectuant un suivi cinétique par conductimétrie, on peut déterminer k_1 pour différentes conditions expérimentales et ainsi étudier l'influence du solvant sur sa valeur.

$$\sigma(t) = \lambda_{\text{H}^+}[\text{H}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-}[\text{Cl}^-] = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-}) \xi(t)$$



Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

🔗 Florilège de chimie pratique

⌚ 5 min

On prépare 3 mélanges eau/acétone de proportions différentes. On y ajoute du chlorure de tertiobutyle, qui est hydrolysé en 1,1-diméthyléthan-1-ol. La réaction est d'autant plus rapide que le solvant est dissociant. Par suivis conductimétriques successifs, on montre que la constante de vitesse k_1 augmente avec la proportion en eau dans le solvant.

$m_{\text{eau}}/m_{\text{acétone}}$	20/30	25/25	30/20
$k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$4,1 \times 10^{-3}$	$1,3 \times 10^{-2}$

2.2 Solvants et chimie verte

La plupart des solvants sont des composés organiques volatils qui peuvent se disperser facilement dans l'environnement. Ils sont très souvent inflammables, et généralement nocifs du point de vue de l'écologie et de la santé. Ces inquiétudes sont d'autant plus justifiées que les solvants sont utilisés en grandes quantités : 80 à 90% des déchets générés par l'industrie pharmaceutique proviennent du solvant employé, et l'utilisation de solvants est responsable de la moitié des émissions de gaz à effet de serre en chimie industrielle. De ce fait, la chimie verte encourage à limiter leur emploi à l'utilisation de solvants dits "verts" :

- Non toxiques/non polluants
- Recyclables/valorisables

- Leur utilisation/obtention/élimination est peu coûteuse en énergie

Parmi ces solvants alternatifs, on trouve notamment les fluides supercritiques comme le $\text{CO}_{2(1)}$ qui présentent l'avantage de ne rejeter aucun résidu toxique, mais dont l'utilisation haute pression requiert beaucoup d'énergie. De la même manière, les liquides ioniques sont utilisés alternativement aux solvants classiques car ils sont très peu volatils, cependant la plupart d'entre eux sont toxiques.

En outre, le meilleur solvant d'un point de vue écologique reste l'absence de solvant. Aussi les industriels se tournent-ils de plus en plus vers de nouveaux procédés catalytiques où la présence d'un solvant n'est pas requise (ex : production de polycarbonates sans solvant - KOMIYA *et al.*).

3 Rôle du solvant dans l'obtention du produit de synthèse

Au-delà de son influence sur la stratégie de la synthèse, le solvant joue un rôle primordial dans les étapes d'isolement, de purification et de caractérisation du produit.

3.1 Solvant d'extraction

L'extraction liquide-liquide est une étape qui figure dans la majorité des protocoles de synthèse de produits organiques liquides. Le solvant d'extraction joue un rôle important car selon ses affinités avec le produit à isoler, il va influencer la répartition de ce produit dans les différentes phases en présence. Cette répartition est régie par un coefficient appelé constante de partage. En effet, lorsque l'on ajoute un composé A dans un milieu comprenant deux phases liquides 1 et 2 non miscibles en contact, celui-ci se répartit dans ces deux phases dans des proportions bien définies, dépendantes de son coefficient de partage K . Ce coefficient est une constante thermodynamique d'équilibre définie à une température T donnée, relative à l'équilibre suivant :

$$[A]_{(1)} = [A]_{(2)}$$

On a alors :

$$K(T) = \frac{[A]_{(2)}}{[A]_{(1)}}$$

La valeur de K dépend des deux phases en présence, et plus particulièrement des différentes interactions que peut créer le composé étudié avec chacune des deux phases (liaisons de Van der Waals, liaisons hydrogène...).



Mesure de la constante de partage du diiode en phases eau/cyclohexane

✎ Florilège de chimie pratique

⌚ 10 min

Après avoir dissout 1,0 g de diiode solide dans 200 mL d'eau, on constate qu'une grande partie ne se dissout pas. On ajoute 20 mL de cyclohexane : la phase aqueuse jaune pâle se décolore et la phase organique devient fushia. On procède à l'extraction de la phase aqueuse, et à son dosage colorimétrique par une solution de thiosulfate de sodium à 0,01 mol/L. Connaissant la quantité de diiode introduit, on détermine la concentration des deux phases avant de remonter à la constante de partage.

3.2 Solvant de recristallisation

La recristallisation correspond à la purification d'un composé solide. Ici encore, le solvant joue un rôle décisif. Celui-ci doit être choisi de manière à solubiliser les impuretés à chaud comme à froid, mais ne solubiliser le produit qu'à chaud. Ainsi, un refroidissement lent du mélange solvant + produit + impuretés préalablement porté à ébullition permet la formation de cristaux qui ne renferment pas d'impuretés, celles-ci restant dissoutes dans le solvant.

3.3 Solvant de chromatographie

La dernière étape d'une synthèse est celle de caractérisation du produit obtenu. Elle peut se faire par chromatographie sur couche mince. Ici, le solvant joue le rôle d'éluant, ou phase mobile. Selon ses affinités avec le composé à caractériser, il va l'entraîner plus ou moins sur la phase stationnaire au cours de l'élution. Généralement, le choix du solvant se fait en fonction de la polarité du produit : un solvant polaire fait migrer les composés polaires.



Chromatographies comparées du jaune de tartrazine

🔧 Chimie organique expérimentale

⌚ 10 min

On effectue deux dépôts de jaune de tartrazine sur 2 plaques de silices distinctes. L'une d'elle est mise à éluer dans une cuve contenant de l'éther de pétrole, l'autre dans de l'acétone. La différence de rapport frontal met en évidence l'influence du solvant : le colorant migre avec l'acétone qui est un composé polaire, et reste fixe avec l'éther de pétrole, solvant fortement apolaire.

Conclusion

- Les solvants se distinguent les uns des autres par leurs propriétés microscopiques (polarité, acidité) et macroscopiques (permittivité).
- Le choix du solvant est déterminant pour le bon déroulement d'une réaction.
- Le solvant doit être sélectionné au regard de son impact biologique, énergétique et environnemental.
- Un choix judicieux de solvants permet d'augmenter le rendement et la pureté en synthèse organique.

Ouverture : Les influences du solvant sur la réaction à laquelle il participe sont nombreux, aussi aurait-on pu évoquer, au même titre que l'impact cinétique, l'effet d'un ajout de solvant inerte sur le déplacement d'un équilibre de réaction, le rôle du solvant comme tampon thermique ou encore l'influence du solvant sur la sélectivité de la réaction.