

Solvants (CPGE).

*« Je vais lui montrer qui c'est
Raoul. Aux quatre coins de Paris
qu'on va le retrouver, éparpillé
par petits bouts, façon puzzle.
Moi, quand on m'en fait trop, je
correctionne plus : je dynamite, je
disperse, je ventile ! »*

M. AUDIARD

Prérequis

- Liaisons chimiques
- Liaisons faible, de van der Waals et hydrogène
- Constante d'équilibre

Sommaire

11.1 Propriétés des solvants [5]	4
11.1.1 Polarité	4
11.1.2 Pouvoir dispersant	4
11.1.3 Proticité	5
11.1.4 Classement des solvants	5
11.2 Utilisations des solvants	5
11.2.1 Coefficient de partage	6
11.2.2 Synthèse organique	6

Motivations

La plupart des réactions chimiques que nous avons vu jusqu'à présent impliquent des composés chimiques appelés **solutés**, se trouvant en minorité dans un liquide : le **solvant**. C'est à ce dernier que nous allons plus particulièrement nous intéresser durant cette leçon.

Les applications des solvants sont multiples. On les retrouve dans de nombreux secteurs d'activité : en laboratoire, dans l'industrie, en milieu artisanal etc.

On peut utiliser un solvant pour son aptitude à :

1. réunir et à favoriser le contact dans une même phase homogène,
2. diluer,
3. dissoudre.

En pratique, lorsque l'on est amené à réaliser des solutions, il se pose la question du choix du solvant.

Introduction : dissolution d'un composé

Manip d'introduction [7] (p.246). On met une petite quantité de diiode (solide) dans de l'eau au sein d'une éprouvette. Après agitation on observe une légère coloration jaune de la solution témoignant du passage de diiode dans la phase aqueuse. On observe néanmoins qu'il reste un peu de diiode insoluble au fond du tube.

On prélève un peu du surnageant que l'on met dans une deuxième éprouvette auquel on rajoute un peu de cyclohexane. On observe une coloration violette de la phase organique et une décoloration de la phase aqueuse^a traduisant le passage de diiode dans la phase organique.

a. À ce moment là parler de la densité des solvant permettant de repérer les phases.

Ces expériences amènent à se poser plusieurs questions. Pourquoi l'iode passe-t-il (en partie) d'une phase à l'autre ? Quelles sont les interactions mises en jeu dans ce processus ?

Approche qualitative : de manière générale on constate expérimentalement que :

Les semblables dissolvent les semblables.

Autrement dit, la solubilité sera d'autant plus grande que le soluté présentera des analogies avec le solvant.

Problématique : Comment choisir un solvant connaissant ses propriétés et celles du soluté ? Quel utilité peut avoir le solvant en synthèse ?

11.1 Propriétés des solvants [5]

À noter : le processus de dissolution peut se décrire en 3 étapes que l'on peut donner (sur le côté du tableau) au fur et à mesure que l'on avance dans le plan. Chaque partie dans la suite discutera d'une interaction mise en jeu durant chacune de ces étapes. On a pour une solution aqueuse (prendre l'exemple de HCl et de l'eau) :

1. Ionisation : $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ \text{Cl}^-$.
2. Dissociation : $\text{H}^+ \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}^+ \dots \text{Cl}^-$.
3. Solvation : $\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$.

11.1.1 Polarité

La **polarité** d'un solvant provient de l'existence d'un **moment dipolaire permanent**, μ , des molécules le composant.

De part les **interactions de Keesom** (dipôle permanent-dipôle permanent) celui-ci est à même de solvater des molécules composant le soluté. De plus, lorsque le moment dipolaire est grand (comme par exemple pour l'eau*), alors le solvant est en mesure de **ioniser** des molécules très polarisables (comme par exemple HCl).

A l'inverse, des solvants **apolaires** (comme le cyclohexane) dissolvent des molécules apolaires (comme le diiode) (cf. première manip). Dans ce cas, les **interactions de London** (dipôle induit-dipôle induit) entre molécule de I_2 sont remplacées par des interactions entre I_2 et le cyclohexane.

*. Rappelez-vous de la bonne vieille expérience de la règle et du filet d'eau !

11.1.2 Pouvoir dispersant

Comme la force électrostatique entre deux charges q_1 et q_2 séparées d'une distance r est :

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2},$$

elle a pour conséquence que deux ions de charges opposées seront plus faiblement liés par cette force électrostatique et donc facilement dissociée plus ϵ_r sera grand.

Le **pouvoir dispersant** d'un solvant est sa faculté à séparer les ions d'une solution. Il est relié à sa constante diélectrique ϵ_r .

Généralement si $\epsilon_r > 40$ on dit que le solvant est **dispersant** et les associations d'ions mono-chargés sont négligeable. À l'inverse pour un solvant tel que $\epsilon_r < 20$, on dit qu'il est **non dispersant** et les associations entre paires sont totales.

Par exemple, l'eau a une constante diélectrique de $\epsilon_r = 80$, ainsi une molécule comme HCl se retrouve fortement dissociée. On trouve dans la solution majoritairement des **ions libres** H^+ et Cl^- et très rarement des paires d'ions (H^+, Cl^-).

11.1.3 Proticité

Un solvant peut être qualifié de **protique** lorsque ses molécules présentes un proton $-H^{\delta+}$ susceptible de s'associer par **liaison hydrogène** avec les molécules du soluté. La quantité permettant de quantifier le caractère protique d'un solvant est alors son pK_a .

Un solvant protique est par conséquence aussi polaire. Par exemple, l'éthanol est très soluble dans l'eau de par sa fonction alcool pouvant réalisée une liaison hydrogène avec une molécule d'eau.

• Basicité de Lewis

Le caractère basique de Lewis de certains solvants comme l'éther diéthylique peut être mis à profit dans le cadre de synthèses mettant en jeu des organomagnésiens (ou organolithien). Le doublet non liant de ces molécules viennent stabiliser les lacunes du métal.

11.1.4 Classement des solvants

On peut résumer dans le tableau ci-dessous les caractéristiques de solvants couramment utilisés.

Solvant	$\mu(D)$	ϵ_r	Type
Cyclohexane	0	1.0	Apolaire
Toluène	0.4	2.4	Apolaire
Éther diéthylique	1.1	5.7	Polaire aprotique
Dichlorométhane	1.5	8.9	Polaire aprotique
Propanone	2.7	20.7	Polaire aprotique
Acide éthanoïque	1.5	6.2	Polaire protique
Éthanol	1.7	24.3	Polaire protique
Eau	1.8	78.5	Polaire protique

Les propriétés que l'on vient de définir permettent de prévoir les effets d'un solvant sur un soluté. Nous allons voir maintenant qu'il est possible de mettre à profit ces propriétés lors d'une synthèse.

11.2 Utilisations des solvants

Nous avons vu en introduction qualitativement qu'un soluté mis en présence de deux solvants, non miscibles, pouvait se retrouver dans des proportions différentes dans ces solvants. Il est possible de déterminer quantitativement ce rapport de concentration.

11.2.1 Coefficient de partage

De manière à quantifier l'équilibre de partage d'un soluté A entre l'eau et un solvant organique* :

$$A_{(eau)} \rightleftharpoons A_{(solvant)} \quad K^o = P,$$

on définit le coefficient de partage comme la **constante d'équilibre**† :

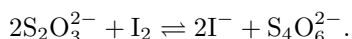
$$P = \frac{[A]_{(solvant)}}{[A]_{(eau)}}.$$

Ainsi, cette constante traduit l'affinité d'un soluté par rapport à un solvant organique relativement à l'eau.

Coefficient de partage des ions I₂ [2, 7] (p.127). On refait la même expérience qu'en début de leçon sauf que celle-ci a pour but de déterminer le coefficient de partage P entre deux solvants : l'eau et le cyclohexane. La solution est biphasique et ce rapport de concentration ne peut être déterminé que par la mesure des concentrations en diiode dans les deux phases séparément. Après agitation et décantation, on récupère les deux phases séparément.

On peut faire deux titrages par les ions thiosulfate de sodium qui réduisent de manière quantitative le diiode. Toutefois, à cause de la non miscibilité du thiosulfate dans le cyclohexane, on ajoute à la solution provenant de la phase organique du KI (2 mol.L⁻¹) de manière à faire passer tout le diiode dans la phase aqueuse.

L'équation du titrage est alors :



Ainsi à l'équivalence, la concentration en diiode est : $[I_2] = V_{eq}[Na_2S_2O_3]/(2V_{I_2})$. Faire le calcul d'incertitude associé et comparer le coefficient obtenu à sa valeur tabulée $P^o = 8.0$ (donc à 25 °C).

La conclusion de cette expérience est que le diiode est environ 8 fois plus présent dans le cyclohexane que dans l'eau ! On pouvait s'attendre à ce résultat par l'observation des molécules de diiode et de cyclohexane qui sont toutes les deux apolaires alors que l'eau est au contraire très polaire (cf. tableau). Cette propriété peut être intéressante dans le cadre de synthèse pour séparer des espèces chimiques.

11.2.2 Synthèse organique

On propose ici d'illustrer quelques utilisations possibles des propriétés des solvants, en synthèse organique, au travers de la réaction de Cannizzaro, qui est la dismutation d'un aldéhyde en un alcool et un acide carboxylique‡.

*. Prendre directement l'exemple du diiode et du cyclohexane avec l'eau.

†. Qui peut donc dépendre de la température. On fait l'approximation d'associer ici les concentrations aux activités.

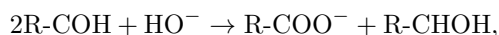
‡. La réaction à proprement parlé n'étant bien sûr pas le sujet de cette leçon, nous allons nous intéresser ici uniquement au traitement des produits de la réaction.

● **Extraction liquide-liquide** [1,5,6]

L'extraction liquide-liquide est basée sur une **différence d'affinité** d'un soluté entre une phase aqueuse et un solvant organique. Le **solvant d'extraction** doit être **non miscible** avec le solvant de la solution d'origine et **bien solubiliser la composé à extraire**.

Cette extraction se sert du résultat établi précédemment à savoir qu'une espèce peut être plus soluble dans un solvant que dans un autre. Ainsi l'extraction va être d'autant plus efficace que P sera grand.

On considère la réaction de Cannizzaro suivante :



où ici R est un cycle benzénique. La réaction se fait dans un solvant apolaire et aprotique, le diéthyléther.

On suppose que compte tenue des propriétés du groupement carboxylique de l'acide benzoïque que celui-ci sera plus soluble dans la phase aqueuse que l'alcool benzylique (et inversement dans la phase organique).

Réaction de Cannizzaro [1] (p.301). On réalise en direct, l'extraction dans une ampoule à décanter et on récupère séparément dans deux erlenmeyers d'abord la phase aqueuse (plus dense) puis la phase organique. En pratique, la phase organique est lavée à l'eau jusqu'à pH neutre avant élimination du Et_2O à l'évaporateur rotatif (mais pas le temps de faire ça ici...).

La solution aqueuse est fortement basique et l'acide à la fin de la réaction est déprotoné. On peut faire précipité par l'ajout d'un acide fort à $\text{pH} < 1$.

Le lavage permet de se débarrasser des impuretés solubles dans l'eau et dans ce cas le composé d'intérêt reste dans la phase organique.

On récupère par filtration sous vide les cristaux pouvant présenter des impuretés. On peut utiliser une méthode de purification pour laquelle le solvant joue un rôle central.

● **Recristallisation** [1,6]

Pour une recristallisation, le solvant doit être choisi en prenant en compte les critères suivants :

- impuretés solubles à froid et ont une température d'ébullition inférieure à la température de fusion du solide recristallisé ;
- le produit que l'on cherche à purifier soit soluble à chaud ;
- le produit soit moins soluble que les impuretés à froid ;
- inerte chimiquement.

Le principe expérimental est le suivant [6] :

- On solubilise le composé à chaud de manière à avoir une solution saturée (on met un **minimum** de solvant et pour cela on peut utiliser une ampoule de coulée).
- Lors du refroidissement il se forme des cristaux du composé purifié tandis que les impuretés restent dans la solution.
- Enfin, on peut récupérer ces cristaux par filtration Büchner.

Recristallisation de l'acide benzoïque (optionnel) [1] (p.302). On choisit ici comme solvant l'eau. On va maintenant s'intéresser à la phase aqueuse qui, on suppose, contient des ions benzoates en solution. On doit alors simplement ajouter de l'acide concentré pour faire précipiter l'acide benzoïque. Lorsque la solution aqueuse arrive à un pH proche de 1 et refroidit dans un bain glacé, on voit l'apparition de cristaux blanc d'acide benzoïque solide. On peut alors procéder à une filtration Büchner suivit d'un lavage à l'eau froide, et d'un essorage.

Enfin la recristallisation se fait dans une solution aqueuse d'éthanol (1 : 5). Ainsi on récupère des cristaux blancs d'acide benzoïque. ^a

^a. La pureté des cristaux peut par la suite être caractérisée par mesure du point de fusion au banc Köfler (mais c'est pas trop le but de la leçon).

● Chromatographie sur couche mince (CCM) [6]

Il existe une méthode de caractérisation de pureté que l'on connaît déjà et qui met en jeu les propriétés des solvants : la CCM.

La méthode consiste à séparer les constituants d'une solution selon une différence d'affinités entre l'**éluant** (phase mobile) et le **support inerte** (phase stationnaire en aluminium, verre...) recouvert d'une couche mince d'adsorbant (silice, alumine...).

La séparation se fait par **capillarité** de sorte à ce que chaque composé aient un **vitesse de migration différente**. Ces vitesses dépendent essentiellement des interactions entre le composé et la phase stationnaire et de la solubilité des composés dans la phase mobile.

Le choix de l'éluant est crucial pour avoir un rapport frontal pouvant être exploité quantitativement et est souvent un mélange de deux solvants.

Conclusion

Nous avons vu de manière générale les différentes propriétés des solvants rencontrés en chimie. Le choix d'un solvant ne peut se faire que lorsque l'on connaît les propriétés des espèces mises en jeu.

Leurs utilisations sont multiples lors d'une synthèse, ils permettent de réunir les réactifs dans une même phase et nous avons vu qu'ils peuvent être utilisés pour extraire et purifier les produits de la réaction. On aurait aussi pu discuter de l'effet des solvants concernant la vitesse de réaction (stabilisation d'états de transition) ou encore de leur influence sur la réactivité des espèces en solution.

Pour autant aujourd'hui leurs emplois sont largement questionnés à l'échelle industrielle. En effet, de nombreux solvants organiques ont des propriétés nocives pour l'environnement et la santé. Dans le cadre du développement actuel de la chimie verte, plusieurs stratégies ont été mises en place pour palier leur utilisation et privilégier :

- les réactions sans solvant § (cf. l'ester au micro-onde, la chalcone...),
- les liquides ioniques,
- agrosolvant,
- les phases supercritiques...

§. Allez voir l'article K1220 des techniques de l'ingénieur à ce sujet !

Bibliographie

- [1] M. Blanchard-Desce, B. Fosset, F. Guyot, L. Jullien, S. Palacin, *Chimie organique expérimentale*, Hermann (1987).
- [2] F. Daumarie, P. Griesmar, S. Salzard, *Florilège de chimie pratique*, Hermann (2002).
- [3] L. Dettwiller, *Les lasers et leurs applications* Ellipse (1998).
- [4] B. Fosset, J.-B. Baudin, F. Lahitète, *Chimie tout-en-un PCSI*, Dunod, (2013).
- [5] P. Grécias, S. Rédoglia, *Chimie - PCSI*, Tec & Doc (2013).
- [6] E. Martinand-Lurin, R. Grüber *Quarante expériences illustrées de chimie générale et organique* de Boeck (2012).
- [7] J.-F. Le Maréchal, B. Novak-Leclercq *La Chimie Expérimentale 1*, Dunod (2000).