

LC19 : Solvants.

Alexis Morvan

18 novembre 2013

Bibliographie

- Fosset *et al.* Chimie tout-en-un, j'intègre, MPSI-PTSI ou PCSI.
- F. Daumarie *et al.*, Florilège de chimie pratique.

Pré-requis

- Forces intermoléculaires
- Mécanisme de réaction, cinétique chimique.
- Chromatographie
- Conductimétrie
- Notion de solubilité de lycée
- Substitutions nucléophiles

Table des matières

1	Le solvant pour ses propriétés physiques	2
1.1	Purification d'un solide	2
1.2	Séparation liquide-liquide	3
1.3	Chromatographie	3
2	Les solvants dans les réactions chimiques	4
2.1	Stabilité des solutés - le solvant réactif	4
2.2	Cinétique des réactions - le solvant catalyseur	4

Introduction

Tout d'abord qu'est-ce qu'un solvant ? Au lycée, le solvant est une espèce, souvent l'eau, placé excès. Il permet de dissoudre les solutés et de les mettre en contact. D'autres solvant que l'eau sont utilisé dans la vie courante : le vernis à ongle est un exemple simple d'utilisation de solvant : d'une part, un flacon de vernis à ongle contient un solvant très volatile qui s'évapore une fois le vernis appliqué et permet à ce dernier de durcir. D'autre part lorsque on souhaite enlever le vernis, l'eau est incapable de dissoudre le vernis. En effet, les vernis sont conçu pour être imperméable. Mais un autre solvant, comme la cétone va dissoudre le vernis et permettre de retirer le vernis de l'ongle.

Si je place des cristaux de sel de guérande dans de l'eau et que j'agite, le sel disparaît petit à petit et j'obtiens une phase complètement liquide. Cette observation est déjà en soit étrange car nous connaissons la température de fusion de NaCl, elle est autours de 1000K. Le phénomène physique

en jeu est celui de la solubilité qui à été vu au lycée et dont nous allons rappeler brièvement les grandes lignes : Pour un composé ionique comme NaCl, la *mise en solution* se déroule en plusieurs étapes :

- le solide est ionisé : le solvant va créer une paire d'ions à partir du solide. C'est souvent le caractère polaire de la molécule du solvant qui permettra cette **ionisation**.
- La **dissociation** : le solvant va séparer la paire d'ions, grâce à sa permittivité relative, il diminue l'énergie d'interaction,
- la **solvatation** : le solvant va établir des interactions attractives stabilisantes avec les ions.

L'étape de solvatation se réalise par l'interaction entre dipole et le soluté (dipole-charge, dipole-dipole, dipole permanent - dipole induit, dipole induit - dipole induit). Mais dans certains cas, pour des solvant comme l'eau, c'est le caractère protique, *ie* la capacité à créer des liaisons hydrogène qui va contribuer au phénomène de solvatation. On parle de solvant **protique** ou **aprotique**. En général, un soluté polaire se solvatera très bien dans un solvant polaire et peu dans un solvant apolaire. De même pour les solutés protique/aprotique.

Il a été vu au lycée que différents solvant vont solvater différents produit chimique. C'est l'exemple du vernis qui est dissous pas la cétone qui est un solvant polaire aprotique mais pas par l'eau qui est polaire protique. Cette problématique est au coeur de la chimie verte car l'industrie à un besoin énorme de solvant pour des techniques de purification ou pour des milieux réactionnels dont nous allons voir quelques exemples. Malheureusement, la plupart des solvants sont toxique et dangereux pour l'environnement. L'un des axes de la chimie verte est de trouver des solvants tout aussi efficace mais moins polluant.

1 Le solvant pour ses propriétés physiques

Dans un premier temps, nous allons décrire comment choisir un solvant pour ses caractéristique physique, et notamment sont affinité avec les solutés. Nous verrons comme cela intervient dans différentes techniques de purification et d'extraction.

1.1 Purification d'un solide

Tout à l'heure, j'ai dissous devant vous du sel de Guérande gris. Or, je sais que le sel de cuisine est plutôt blanc. Ainsi mon sel de Guérande est rempli d'impureté que je peu souhaiter enlever. Comment enlever les impureté tout en gardant le sel ? Maintenant que j'ai dissous le sel, je remarque que les impureté semble être des particules en suspension dans mon solution. Les impuretés n'ont en fait pas été ionisé ou solvaté dans mon solvant. Il ne me reste qu'à filtrer pour enlever ces impuretés. *Faire la filtration de la solution de sel de Guérande dissous.* Enfin si je veux récupérer le sel comme un solide, il ne me reste qu'à faire évaporer l'eau pour laisser le sel cristalliser. *Placer la solution à chauffer et montrer un sel recristallisé obtenu pendant la préparation.* J'obtiens bien un sel purifié.

Cette est facile à mettre en oeuvre et à comprendre. Cependant, elle présente un inconvénient majeur en chimie : pour évaporer le solvant j'ai du soit attendre soit chauffer fortement. La première solution est trop longue pour être pratique et la seconde peut détériorer les composé chimiques (les molécules notaments). Il suffit d'adapter un petit peu le protocole précédent pour s'adapter à de nombreuses situations. Il s'agit de la technique de **recristallisation**. L'idée d'une recristallion est de dissoudre un solide avec ses impuretés dans un solvant à chaud. Si le solvant à été bien choisi, la molécule d'intérêt est soluble à chaud mais très peu soluble à froid alors que les impuretés reste solubles. Ainsi en plaçant la solution à froid, le soluté va se recristalliser sans les impuretés. On a alors réaliser un purification d'un solide.

Toutes les molécules utilisé en chimie ne se présentent pas sous forme de solide. De nombreuses molécules se trouvent à l'état liquide et une technique de recristallisation est impossible. Il est alors

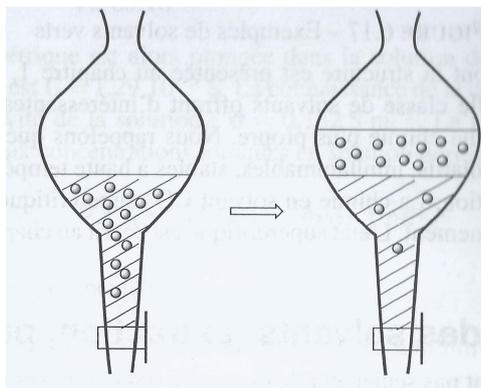


FIGURE 1 – Extraction liquide-liquide (ampoule à décanter).

nécessaire d'utiliser d'autres techniques.

1.2 Séparation liquide-liquide

Un soluté va être dissous de manière différentes dans différents solvants. C'est en jouant sur cette propriétés qu'il est possible d'extraire un soluté d'un solvant. Par exemple après une hydrolyse à la fin d'une synthèse organique, j'ai un soluté aqueux. Je peux souhaiter extraire seulement une espèce. Je vais choisir un autre solvant non miscible avec l'eau (ether, cyclohexane, ...) qui solvate mieux la molécule qui m'intéresse. A titre d'exemple, je place du diiode dans l'eau. Je sais que le diiode est très peu soluble dans l'eau. Il reste donc solide au fond. Si maintenant j'ajoute du cyclohexane, solvant apolaire aprotique (comme le diiode) et que j'agite, je constate que le diiode est majoritairement dans la phase aqueuse. Je peux alors éliminer l'eau. Il est possible de voir le partage du diiode entre les deux solvants comme un équilibre auquel on associe une constante de partage :

$$K^0 = \frac{[I_2]_{\text{cyclohexane}}^{\text{eq}}}{[I_2]_{\text{eau}}^{\text{eq}}}. \quad (1.1)$$

Il faudrait alors doser le diiode dans chaque solvant en utilisant le thiosulfate de sodium qui réagira selon la réaction :



On trouve une constante de partage de l'ordre de 60.

Ainsi, les espèces ne sont pas dissous de la même façon dans chaque solvant. Mais l'inverse est aussi vrai, différentes espèces n'ont pas la même interaction avec un même solvant. C'est ce qui est utilisé pour les techniques de chromatographie.

1.3 Chromatographie

La chromatographie est une technique familière, sur couche mince, elle permet de séparer différents espèces d'une même solution pour ensuite les identifier. La chromatographie utilise un solvant liquide (éluant) et une phase solide polaire (silice, alumine, cellulose). l'échantillon déposé à la surface de la couche est **adsorbé**, ie il établit avec la surface du solide des interactions attractives dont l'intensité augmente généralement avec la polarité de l'échantillon déposé. La plaque est alors placée dans une cuve rempli de l'éluant. Celui va monter le long de la plaque par capillarité et entrainer derrière le front de solvant chaque constituant initialement déposé sur la plaque. Ainsi, les substances de faible polarité seront peu accroché à la plaque et seront plus facilement entraîné alors

que les substances très polaires migrent moins facilement. Cette technique permet donc de séparer les phases en fonction de leur polarité.

Cette technique peut être utilisée de façon à extraire ou purifier un échantillon. C'est le principe de la Chromatographie sur colonne qui permet de séparer les différentes substances en fonction de leur temps de traversé de la colonne de silice.

Jusqu'ici, nous avons discuté la stabilité physique des espèces dans le solvant. Le solvant peut aussi avoir un effet au niveau des réactions chimiques. Il peut être un acteur de la réaction chimique.

2 Les solvants dans les réactions chimiques

2.1 Stabilité des solutés - le solvant réactif

Afin d'illustrer le fait qu'un solvant peut participer à une réaction chimique, même s'il n'entre pas dans l'équation chimique associée, nous allons discuter des réactions acides-bases. En effet nous savons que le pH d'une solution aqueuse est nécessairement compris entre 0 et 14 de part la dissociation de l'eau. Ainsi, des couples acides/bases dont le pKa n'est pas dans l'intervalle 0,14 seront complètement dissociés dans l'eau. C'est le cas des acides forts et des bases fortes. La molécule HCl est complètement dissociée dans l'eau, c'est un exemple de dissociation et de solvation comme expliqué pour NaCl. Si maintenant nous regardons les couples acides/bases avec des pKa entre les bornes de 0 et de 14, nous avons des équilibres chimiques. Par exemple pour le couple acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ on a $pK_a = 4.8$. Il se forme donc un équilibre chimique :



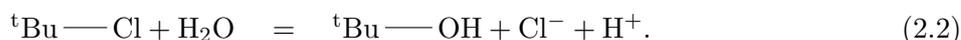
Cet équilibre chimique traduit un équilibre global. Mais de manière microscopique, l'eau et l'acide éthanoïque réagissent, c'est la moyenne macroscopique qui nous donne cet apparence d'équilibre. Nous voyons ainsi que le solvant peut intervenir dans une réaction chimique.

Un exemple encore plus flagrant de la participation du solvant dans une réaction chimique est la réaction chimique de l'eau sur les molécules organomagnésienne : la réaction eau/RMgX est très vive et provoque des explosions.

2.2 Cinétique des réactions - le solvant catalyseur

Manip : Hydrolyse du chlorure de tertibutyle du *Florilège de Chimie*.

Nous allons nous intéresser à une réaction importante pour la chimie organique, et nous allons essayer de dégager l'effet du solvant sur cette réaction. Pour cela nous allons effectuer un suivi cinétique de la réaction suivante :



Il s'agit d'une addition nucléophile d'ordre 1 $\text{S}_{\text{N}}1$. Afin de mettre en avant l'importance du solvant nous allons effectuer ce suivi pour deux mélanges de solvant différents. Nous mélangeons de l'acétone avec de l'eau. L'eau est polaire et protique alors que la cétone est polaire et aprotique : En variant les proportions d'acétone et d'eau nous faisons varier l'aspect protique du solvant. Le suivi conductimétrique est donné sur cette figure : Il apparaît donc clairement que la réaction dans le mélange A, qui est celui avec plus d'eau que d'acétone, est plus rapide que la réaction dans le mélange B. Ainsi, la réaction va être favorisée par un solvant protique. Cette constatation est même générale, les substitutions nucléophiles d'ordre 1 $\text{S}_{\text{N}}1$ sont cinétiquement plus rapides en milieu protique qu'en milieu aprotique.

On peut comprendre ceci en observant le mécanisme de la réaction :

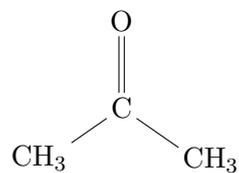


FIGURE 2 – Molécule d'acétone. Les H ne sont pas échangeable car fortement lié au carbone. L'acétone est donc aprotique.

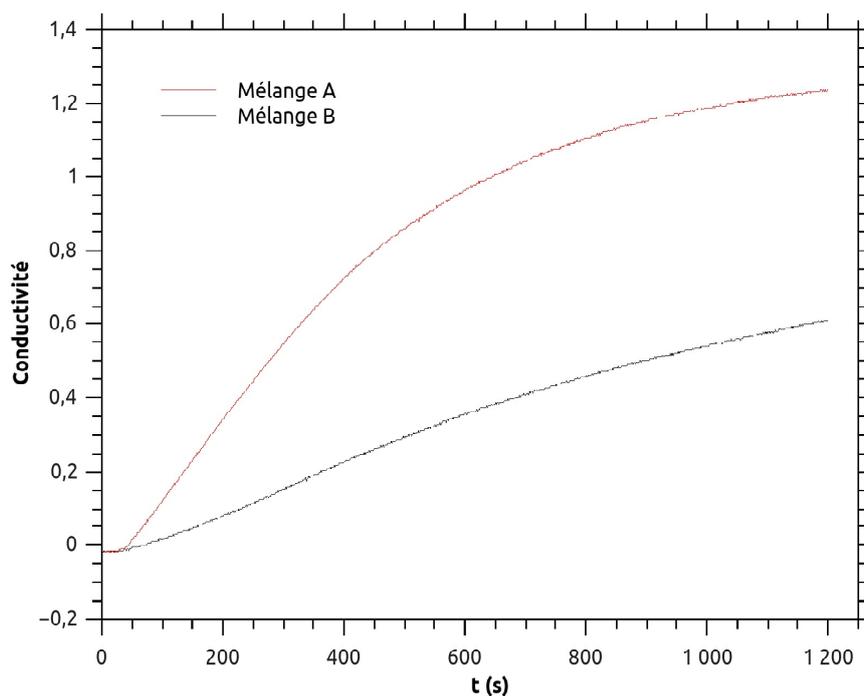
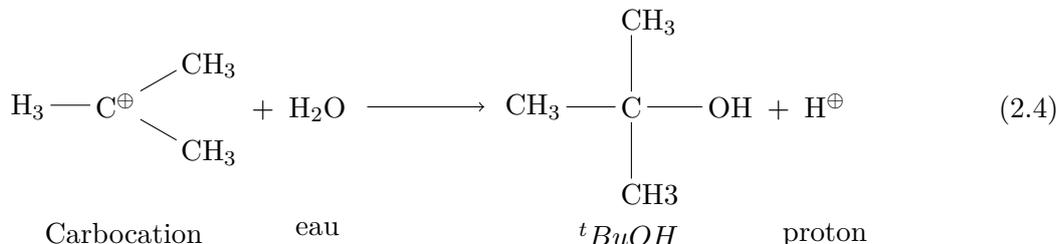
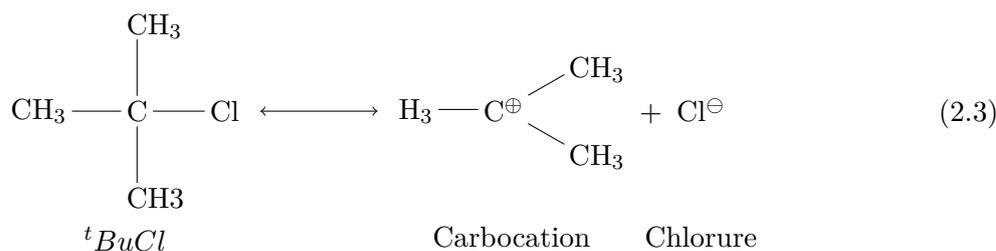


FIGURE 3 – Suivi de la conductivité pour des mélanges eau/acétone n proportions différentes.



La réaction 1 est limitante car une fois le chlore arraché, la molécule étant chargée va naturellement réagir. Le carbocation, la molécule chargée va être stabilisé par les solvants protiques par l'établissement de liaisons hydrogène.

Sur cet exemple, nous pouvons calculer les vitesses de réactions :

Réaction : $\textit{tBu} - \text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \textit{tBu} - \text{OH} + \text{Cl}^- + \text{H}^+$						Conductivité
État initial	a	excès	0	0	0	σ_0
ECT	$a - x$	excès	x	x	x	$\sigma = (\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0)x + \sigma_0$
État final	ε	excès	a	a	a	$\sigma_{\infty} = (\lambda_{\text{H}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0)a + \sigma_0$

Nous allons supposer que la réaction à un ordre cinétique par rapport au \textit{tBuCl} de 1 :

$$v_{\text{réaction}} = -\frac{d[\textit{tBuCl}]}{dt} = k_1[\textit{tBuCl}] = k_1(a - x). \quad (2.5)$$

Ce que l'on intègre en :

$$\ln\left(\frac{a}{a - x}\right) = k_1 t \quad (2.6)$$

Ce qu'on peut exprimer en fonction de la conductivité :

$$\ln\left(\frac{\sigma_{\infty} - \sigma_0}{\sigma - \sigma_0}\right) = k_1 t \quad (2.7)$$

On peut alors lier la constante de vitesse k_1 à l'énergie d'action en utilisant la loi empirique d'Arrhénius :

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} \quad (2.8)$$

Ainsi, le tracer de $\ln k$ en fonction de $1/T$ nous donne accès à l'énergie d'activation pour chaque mélange :

- mélange A : $E_a =$ kJ/mol,
- mélange B : $E_a =$ kJ/mol.

L'énergie d'activation de la réaction en milieu polaire est plus petite. La réaction est donc accélérée en milieu polaire. En représentation ces informations sur les profils énergétiques :

Le solvant va avoir un effet de catalyse en influençant sur les chemins réactionnels.

A titre d'information, la réaction de substitution nucléophile d'ordre 2 $\text{S}_{\text{N}}2$ est favorisée par les milieux polaires aprotiques car ceux-ci solvantent le cation associé au nucléophile.

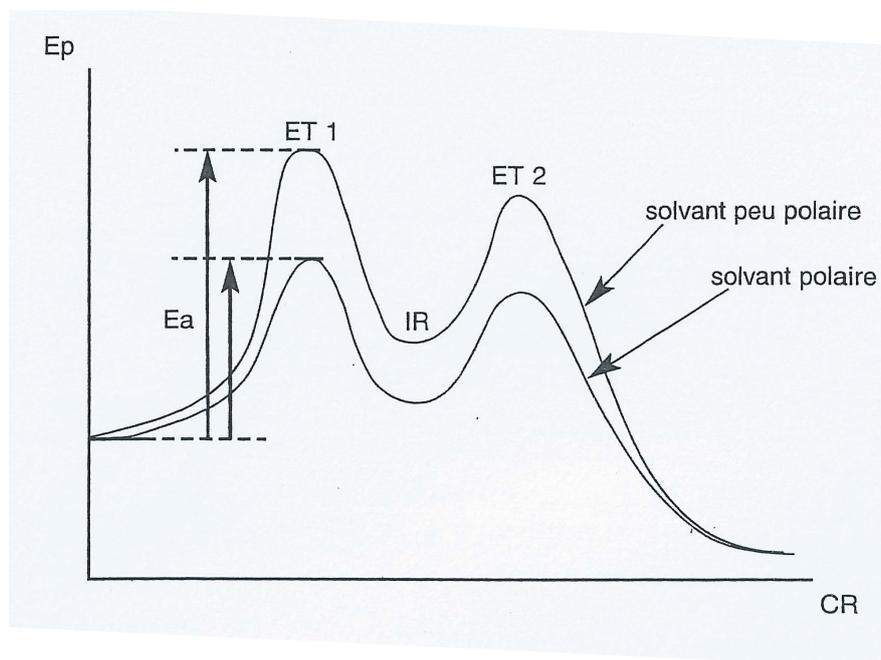


FIGURE 4 – Profil de l'énergie potentielle E_p en fonction des coordonnées de réaction.

Conclusion

Ainsi, nous avons pu voir que le solvant a à la fois un rôle physique (dissoudre, purifier, extraire) mais aussi un rôle dans les réactions chimiques. L'eau est un très bon solvant dans de nombreuses situations, cependant, nous avons vu que certains solutés sont très peu dissoluble dans l'eau, ou non miscible avec l'eau. D'autre solvant sont alors nécessaire. Certains réactions, comme les organomagnésiens sont impossible en solution aqueuse. Et parfois, l'utilisation de certains solvant permet d'accélérer une réaction, ce qui est un point important pour l'industrialisation des procédé chimique. Les solvants utilisés sont malheureusement souvent très toxique ou dangeureux pour l'environnement et c'est là les enjeux de la chimie actuelle : l'utilisation optimale des solvants. Et l'utilisation des solvants de manière raisonné, à savoir l'utilisation du solvant le moins toxique possible, et si possible la réutilisation des solvants. Citons un exemple : Le 2-méthyltétrahydrofurane combine les propriétés chimiques du toluène et du THF (tétrahydrofurène). Et il est issu de sources renouvelable : le sucre de canne. C'est une alternative au THF qui lui est un dérivé pétrochimique.

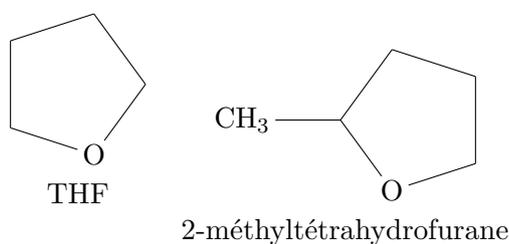


FIGURE 5 – Le tétrahydrofurane (THF) et un solvant vert qui peut être utiliser pour le remplacer.