

# LC16 – SOLVANTS

13 juin 2021

Julie Deleuze & Tristan Jocteur

## Niveau : MPSI

## Bibliographie

✦ *Chimie Tout-en-un MPSI*, Fosset

→ Base principale

## Prérequis

- Interaction électrostatique
- Dipôle electrostatique

## Expériences

- ☞ Mesures de pH diverses
- ☞ Détermination du pKa de l'acide éthanoïque

## Table des matières

<b>1 Propriétés des solvants</b>	<b>2</b>
1.1 Polarité et permittivité . . . . .	2
1.2 Processus de solvatation . . . . .	3
1.3 Classification des solvants . . . . .	4
<b>2 Choix du solvant au laboratoire</b>	<b>4</b>
2.1 Extraction liquide/liquide :illustration avec le coeff de partage du diiode . . . . .	4
2.2 Pour la purification : Recristallisation . . . . .	5
2.3 Pour la caractérisation : CCM . . . . .	5
2.4 Chimie verte . . . . .	6

## Remarques sur les leçons précédentes

Dans le book ya qqun qui a eu 18 avec le plan : I) Propriétés des solvants 1) Caractéristiques physiques 2) Processus de solvation 3) Classification, règle de miscibilité 4) Solvants et chimie verte II) Influence sur un procédé chimique 1) Extraction liquide-liquide (mesure du coefficient de partage du diiode eau/cyclohexane 2) Cinétique (hydrolyse du chlorure de tertio-butyle)

Le truc c'est que l'influence sur la cinétique c pas du tout au programme de MPSI ni MP ni PSI je sais pas comment c'est passé, Surtout que j'ai vu une correction ou ce même plan était critiqué... Je trouve pas non plus hyper naturel d'utiliser la réaction de Canizarro comme application c de l'orga et même en PC c'était pas au programme donc chelou. Je pense que si on reste sur le diiode on peut faire coefficient de partage. Après entre recristallisation et CCM je préfère CCM parce qu'on peut explicitement comparer les solvants. On peut faire avec un colorant apparemment. Par contre on perd le "fil directeur" qu'on aurait eu avec Canizarro.

Le plus difficile ça a l'air d'articuler les parties sans faire catalogue.

Construire un tableau comparatif des solvants au cours de la leçon ça a l'air d'être un vrai plus voire nécessaire (cf correction Sylvio)

## Intro

Un solvant est une espèce chimique le plus souvent liquide qui forme un mélange homogène avec une autre espèce chimique (ce sera le soluté). L'espèce chimique qui compose le solvant reste majoritaire devant l'espèce chimique introduite.

Exp dissolution de NaCl dans de l'eau et de l'huile, ça marche mieux dans l'eau dis donc. Ça peut être un pb si on veut faire réagir un réactif solide avec un autre réactif dans un solvant... essayons de développer des clés pour comprendre comment le soluté se mélange au solvant et prévoir ce genre de comportement et optimiser nos procédés.

## 1 Propriétés des solvants

On appelle solvation l'ensemble des interactions stabilisantes entre le solvant et le soluté. Étudions quelques caractéristiques des solvants qui ont une influence sur ces interactions.

### 1.1 Polarité et permittivité

**Permittivité relative** Une caractéristique importante d'un solvant est sa permittivité relative  $\epsilon_r$ . C'est une constante qui intervient pour décrire l'interaction électrostatique entre deux charges, comme les **ions** libérés par la dissolution d'un solide ionique. L'énergie de cette interaction est donnée par :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r} \quad (1)$$

On perçoit facilement le rôle de la constante  $\epsilon_r$  d'un solvant en utilisant l'expression de l'énergie engagée dans l'interaction entre deux ions. Plus la constante  $\epsilon_r$  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  $\epsilon_r$ , les ions sont rencontrés sous forme de paires d'ions de type  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  en raison d'une importante interaction d'attraction mutuelle. Dans les solvants de grande constante  $\epsilon_r$ , l'énergie d'agitation thermique  $k_B T$  est suffisante pour vaincre l'énergie d'interaction électrostatique et séparer les ions. En première approximation, on admet que les solvants dont la constante  $\epsilon_r$  est inférieure à 10 ne sont pas **dissociants**, les solvants dont la constante  $\epsilon_r$  est comprise entre 10 et 30-40 sont moyennement dissociants, et les solvants dont la constante  $\epsilon_r$  est supérieure à 40 sont totalement dissociants.

**Slide** (données à 25°C)

Solvant	$\epsilon_r$
cyclohexane	2,0
dichlorométhane	10,4
acétone	20,7
éthanol	24,8
eau	78,5

Les solvants de forte constante diélectrique permettent donc une efficace solvation des ions.

**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<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>). Une importante valeur du moment dipolaire des molécules constituant un solvant explique l'efficace solvatation des **ions** (établissement d'interactions stabilisantes de type ion-dipôle), ainsi qu'une efficace solvatation des **molécules possédant des groupements de moment dipolaire non nul** (établissement d'interactions stabilisantes de type dipôle-dipôle). Le critère de solvant polaire n'étant pas clairement défini, le chimiste utilise plutôt l'ordre de polarité des solvants.

**Slide** molécule d'eau et molécule de cyclohexane pour expliquer polarités, Calcul du moment dipolaire de l'eau, puis moments dipolaires des autres solvants :

**Slide** (données à 25°C)

Solvant	$\epsilon_r$	$\mu/D$
cyclohexane	2,0	0
dichlorométhane	10,4	1,86
acétone	20,7	2,88
éthanol	24,8	1,69
eau	78,5	1,85

**Proticité** un solvant **protique** est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de protons H<sup>+</sup> (possédant un atome d'hydrogène H polarisé positivement). Un solvant aprotique ne possède pas cette propriété. Un solvant protique pourra donc potentiellement établir des liaisons hydrogène avec le soluté, et donc assurer une bonne solvatation.

Pour récapituler :

Solvant	pouvoir dissociant	polarité	proticité
cyclohexane	peu dissociant	apolaire	aprotique
dichlorométhane	moyennement dissociant	polaire	aprotique
acétone	moyennement dissociant	très polaire	aprotique
éthanol	moyennement dissociant	polaire	protique
eau	fortement dissociant	polaire	protique

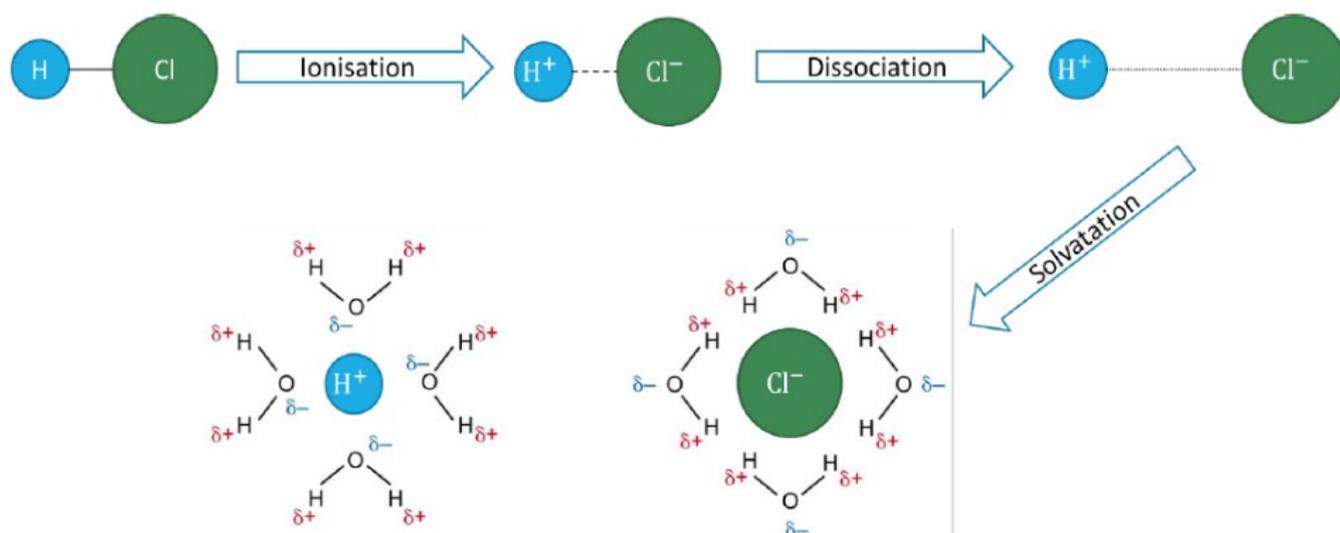
Ce tableau récapitule les caractéristiques pertinentes pour comparer les interactions entre les solvants et son soluté. À présent étudions le mécanisme de solvatation et l'influence de caractéristiques précédentes sur ses étapes.

## 1.2 Processus de solvatation

Nous allons étudier le processus de solvatation d'espèces possédant des liaisons partiellement ioniques à travers un exemple dans lequel le solvant est l'eau, et le soluté l'acide chlorhydrique (dessin au tableau liaison H-Cl polarisée)

La réaction de solvatation (hydratation est décrite par l'équation bilan  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$  et peut être décomposée en 3 étapes :

- **ionisation** : création d'une paire d'ions. Cette phase est favorisée par les solvants de fort moment dipolaire.
- **dissociation** : séparation de la paire d'ions. Cette phase est favorisée par les solvants de forte permittivité relative.
- **solvatation** : établissement des interactions attractives stabilisantes entre les ions et le solvant. Il peut s'agir d'interactions ions-dipôle ou de liaisons hydrogène par exemple. Cette phase est favorisée par les solvants de fort moment dipolaire et de forte permittivité relative.



L'étape d'ionisation n'existe pas pour des composés initialement ioniques (ex : solides ioniques comme NaCl). Si les propriétés du solvant ne permettent pas de processus d'ionisation/dissociation, l'introduction de la substance se limite à la phase de solvatation.

### 1.3 Classification des solvants

Les espèces chargées se dissolvent donc bien dans un solvant polaire. On peut en fait généraliser ce résultat en disant que 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.

**Slide** : remettre tableau et donner valeurs de miscibilités eau - cyclohexane, eau-éthanol...

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. Nous allons utiliser les règles d'affinités précédentes pour orienter le choix du solvant dans deux procédés : une extraction liquide-liquide et une CCM.

## 2 Choix du solvant au laboratoire

### 2.1 Extraction liquide/liquide : illustration avec le coeff de partage du diiode

Au-delà de la solubilisation d'espèces réactives pour les mettre en présence, l'affinité relative des composés à un solvant peut être mise à profit expérimentalement. On en propose une première application.

**Situation du problème** Le diiode (présenter sa formule de Lewis) est une molécule apolaire de par sa symétrie. D'après les conclusions tirées précédemment, il sera donc facilement soluble dans un solvant apolaire. Supposons que l'on possède une phase aqueuse avec notre produit d'intérêt pollué par du diiode. Pour se débarrasser du diiode dans la phase aqueuse, on peut le mettre en présence d'un solvant apolaire avec qui il aura plus d'affinité. Il va alors passer préférentiellement dans la phase organique que l'on pourra extraire ensuite par décantation. Ce procédé s'appelle une extraction liquide-liquide puisque l'on fait passer le composé à extraire d'une phase liquide avec laquelle il a une faible affinité à une autre avec laquelle il a plus d'affinité qui est constituée par le solvant d'extraction. Pour que la séparation par décantation puisse effectivement se faire, il faut bien entendu que les deux phases liquides soient non miscibles.

On propose justement d'illustrer ce principe d'extraction liquide-liquide dans le cas du diiode aqueux et du cyclohexane. La manipulation contient deux étapes principales : on met en présence dans une ampoule à décanter une solution aqueuse de diiode et du cyclohexane pur. Après agitation vigoureuse, un équilibre s'établit selon le bilan :

$$I_2(\text{eau}) = I_2(\text{cyclohexane}) \quad (2)$$

Qui a pour constante d'équilibre :

$$K = tmtc \quad (3)$$

Cette constante d'équilibre s'appelle constante de partage. Plus la constante de partage est élevée, plus on aura une grande proportion du diiode dans la phase organique et donc plus l'extraction sera efficace. L'équilibre obtenu il ne reste donc plus qu'à laisser décanter pour pouvoir séparer les deux phases. On se propose de déterminer expérimentalement le coefficient de partage associé :

### Mesure d'une constante de partage

⚡ Fosset, Chimie physique exp. p115

⊖ long je pense

**Remarques** : en vrai on peut se passer des deux premiers dosages, c'est long et c'est juste des mesure de solubilité (et chiant de bien avoir l'équilibre de solubilité). Sinon on a trouvé en préparation une constante de partage de l'ordre de  $pK = -1,8$ . Pensez à lancer la dissolution du diiode dans le cyclohexane au début de la prépa !!

## 2.2 Pour la purification : Recristallisation

Je pense qu'on aura pas le temps vu comme Sylvio était short.

## 2.3 Pour la caractérisation : CCM

Un dernier moyen de mettre en oeuvre ces différences d'affinité entre les composés est la chromatographie sur couche mince. Celle-ci permet la caractérisation de composés. Le principe est le suivant (schéma au tableau je pense) :

On a une phase stationnaire qui est une plaque de silice  $SiO_2$ . On vient déposer sur cette plaque une goutte de produit à caractériser puis on trempe la plaque dans une phase mobile qui est un solvant appelé éluant. La silice étant poreuse, l'éluant va remonter par capillarité emportant au passage le produit déposé au préalable sur la plaque. Là alors intervient une compétition entre la phase mobile et la phase stationnaire : plus le produit déposé aura une forte affinité avec l'éluant plus celui-ci sera entraîné par ce dernier et à l'inverse, plus le produit aura une forte affinité avec la silice, plus il sera retenu par celle-ci.

La silice est un composé polaire (formule de lewis au tableau) et possède en surface des groupements silanol  $SiOH$  qui peuvent établir des liaisons hydrogènes avec d'autres composés. Ainsi, le produit à caractériser sera d'autant plus retenu par la phase stationnaire s'il est polaire et apte à former des liaisons hydrogènes. L'éluant, lui peut avoir des caractéristiques variables. En fonction des affinités avec la phase mobile et la phase stationnaire, le produit à caractériser va remonter la plaque plus ou moins haut. Si on note  $h$  la hauteur atteinte par le produit en fin d'expérience et  $H$  la hauteur atteint par le front du solvant en fin d'expérience, alors on définit le rapport frontal  $R_f$  associé au produit selon :

$$R_f = \frac{h}{H} \quad (4)$$

Un rapport frontal est caractéristique d'un composé, c'est donc ce qui va permettre de le caractériser.

### CCM avec deux éluants différents

⚡ Je trouve pas la réf. mais pg c tout simple

⊖ pas long mais faut pas oublier de la lancer

On fait deux CCM du jaune de tartrazine, une avec de l'éther de pétrole comme éluant et une avec de l'acétone.

**Remarques** : avec l'éther de pétrole ça monte pas du tout, avec l'acétone ça monte. pas besoin de révélation.

## 2.4 Chimie verte

Au-delà d'un enjeu purement pratique, le choix de solvant pour un procédé chimique peut être contraint par d'autres préoccupations comme celles de la chimie verte. Cette notion développée dès le début des années 1990 vise à une chimie plus respectueuse de l'environnement en minimisant les rejets, économisant les ressources et en bannissant les produits néfastes pour l'organisme et l'environnement.

Une première possibilité évidente et de maximiser les réactions dans le solvant eau, ce qui est possible pour un grand nombre de réactions. Toutefois, certains procédés ne peuvent être mis en oeuvre qu'en milieu organique où la toxicité des solvants est très fréquente. Les chimistes tentent donc de remplacer petit à petit les solvants typiques toxiques par des nouveaux solvants plus respectueux des principes de la chimie verte et avec des propriétés similaires. Un exemple d'adaptation est l'utilisation du 2-méthyltétrahydrofurane issu de la canne à sucre, pour remplacer le THF qui est un dérivé pétrochimique.

D'autres solvants plus exotiques peuvent être aussi considérés comme le CO<sub>2</sub> supercritique qui est un solvant non toxique, et disponible à très bonne pureté à des coûts modérés. Il est utilisé dans l'industrie principalement pour l'extraction végétale comme dans le cas de la décaféination du café. Une autre classe de solvants adaptés à la chimie verte en développement sont les liquides ioniques car ils ont l'avantage d'être très peu volatils, peu inflammables et relativement stables à haute température et en présence d'eau ou de dioxygène.

Enfin dans certains cas il est parfois même possible de ne pas utiliser de solvant ! Cela permet de réduire considérablement la quantité de rejet associé au procédé. On peut par exemple citer la condensation d'amine sur les carbonyles (c'est une réaction qu'on connaît en plus, on se tire pas trop dans le pied en la citant pour les questions).

## Conclusion

Ouvrir sur la sélectivité d'une réaction (genre solvant favorisant SN1//SN2?)

## Passage Tristan 27/04

- Réexpliquer comment tu conclus que le cyclohexane est apolaire. Et si tu rajoutes deux substituants X à des positions opposées sur le cycle ? Parle moi de la conformation du cyclohexane. Attention en dessinant des formules planes, comme la polarité dépend de la géométrie il faut faire attention aux configurations des atomes.
- Manip introductive : tu as donné la permittivité de l'eau mais pas celle de l'huile ça aurait été bien pour comparer.
- Discuter des étapes de dissolution d'un point de vue enthalpique. Ionisation on casse une liaison donc endothermique. Solvation formation d'interactions stabilisantes donc exothermique.
- Sur le schéma on voit H<sup>+</sup> entouré de H<sub>2</sub>O. Et l'ion oxonium ? C'est quoi l'autoprotolyse de l'eau ?
- Expliquer les différences de couleur entre I<sub>2</sub> dans l'eau et dans le cyclohexane. C'est seulement de la solvatochromie ou ya autre chose ? En milieu aqueux formation de I<sub>3</sub><sup>-</sup> qui est coloré.
- Comment fonctionne ton dosage colorimétrique ? Pourquoi il ne faut pas mettre l'empois d'amidon au début ?
- Les volumes ça peut s'additionner ?
- Exemple en chimie orga où on peut orienter la réactivité en fonction du solvant ? Chimie des énolates : C ou O alkylation selon l'épouvoir dissociant du solvant.
- Critères de chimie verte vis à vis des solvants ? Alternatives ? C quoi un liquide ionique ? Avantages ? Inconvénients du CO<sub>2</sub> supercritique ?
- Finalement si un élève te demande à quoi ça sert un solvant tu lui réponds quoi ? Cinétique, extraction, orientation de la réactivité, thermostat.
- travaux pratiques sur ce thème ? Mesure d'une constante de partage. Que dire de cette manipulation d'un point de vue prix et environnement ? Rien d'exorbitant ou d'inaccessible.
- Autre manière possible de présenter la leçon ? Autre approche pédagogique qu'un cours magistral ?
- Quel message à faire passer aux élèves ?

- Quel cours viendrait après?

**QVR** Un élève a vu une vidéo qui l'a convaincu que la Terre est plate qu'est ce que tu lui réponds?

- Eviter l'exemple du cyclohexane du coup prendre le  $\text{CCl}_4$  plutôt
- Passage classification pas clair
- penser à enlever le bouchon quand ça décante
- Ne pas s'accroupir devant une paillasse.