

LC-17-Solvants (CPGE)

Maud

12 juin 2022

Pré-requis

•

Références

- [1] Romain Barbe and Jean-François Le Maréchal. *La chimie expérimentale : CAPES et agrégation de sciences physiques. 2. Chimie organique et minérale*. Sciences sup Chimie. Dunod, Paris, 2007.
- [2] Florence Daumarie, Pascal Griesmar, and Solange Salzard. *Florilège de chimie pratique : 59 expériences commentées*. Collection enseignement des sciences 52. Hermann, Paris, 2e édition revue et augmentée. édition, 2002.
- [3] Bruno Fosset, Jean-Bernard Baudin, and Frédéric Lahitète. *Chimie tout-en-un : MPSI*. Dunod, 2019.

✍ Schéma pas mal pour la dissolution

Table des matières

1	Interaction entre entités	4
1.1	Interaction entre particules chargées	4
1.2	Interaction de Van der Waals	4
1.3	Liaisons hydrogène	7
2	Etude des interactions dans le cas des solvants	7
2.1	Grandeurs caractéristiques des solvants	7
2.2	Conséquence sur la solubilité des espèces dans l'eau	8
2.3	Principe de l'extraction	8
2.4	Application	9
3	Conclusion	9

Introduction pédagogique

Objectifs pour les profs

- Approche de la solubilité d'un point de vue organique, ils verront plus tard dans l'année le produit de solubilité pour des espèces inorganiques (constante de dissolution, condition de précipitation facteurs influençant la solubilité)
- déduire de la formule de Lewis de la molécule les propriétés en tant que solvant
- en déduire les affinités entre les molécules (miscibilité), la solubilisation
- les notions de miscibilité et de solubilité ont déjà été vues au lycée, ici on donne les outils pour justifier à l'échelle microscopique les propriétés macro

Objectifs pour les élèves

- reconnaître un solvant protique
- reconnaître un solvant polaire
- conclure sur la miscibilité entre deux solvants
- interpréter les solubilités des solutés tabulées en fonction des solvants
- Choisir un solvant pour une recristallisation/une extraction

Les élèves ont déjà vu les interactions responsables de la création des liaisons covalentes. Ici, on va introduire les interactions physiques entre espèces chimiques qui sont moins fortes mais qui sont à plus longue portée.

Introduction générale

Le rôle du solvant est multiple en chimie. Il peut servir en tout premier lieu à dissoudre les réactifs intervenant dans une réaction chimique et à permettre la rencontre des molécules réagissantes, mais il peut être utilisé dans un objectif de purification et d'isolement d'un produit. Le problème essentiel qui est posé est d'estimer les propriétés de solvant, savoir quels sont les solutés qui seront efficacement solvatés.

Les liaisons physiques résultent des forces intermoléculaires qui s'exercent entre molécules, atomes ou ions distincts, par opposition à la liaison chimique qui s'exerce entre atomes dans la molécule (ou l'ion). L'intensité des liaisons physiques est moindre que celle des liaisons covalentes, mais leur portée s'étend sur de grandes distances pouvant atteindre l'intégralité d'un milieu. Nous étudions dans ce chapitre l'existence des interactions physiques, en abordant notamment le cas particulier important de la liaison hydrogène. Nous développerons comment la présence de liaisons physiques explique la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Les solvants moléculaires sont étudiés ici, en abordant un exemple particulièrement riche dans le cas de l'étude de l'eau.

[Source état des lieux](#)

Etat des lieux La plupart des solvants sont des composés organiques volatils (ou VOC, volatil organic compounds) qui peuvent donc se disperser facilement dans l'environnement. Cela s'accompagne souvent de risques car ils sont très souvent inflammables. De plus, ils sont généralement nocifs du point de vue de l'écologie et de la santé (beaucoup présentent à la fois une toxicité aiguë et une toxicité chronique). Ces inquiétudes sont d'autant plus justifiées que les solvants sont utilisés en grandes quantités :

- 35 % des VOCs libérés dans l'atmosphère sont des solvants ;
- 80 à 90 % des déchets générés par l'industrie pharmaceutique proviennent du solvant utilisé ;
- l'utilisation de solvant est responsable de la moitié des émissions de gaz à effet de serre.

Ainsi, l'un des sujets de préoccupation majeure en matière de chimie est l'utilisation de substances auxiliaires, et surtout de solvants. De fait, le cinquième principe de la chimie verte encourage à limiter leur emploi. [Source images](#)

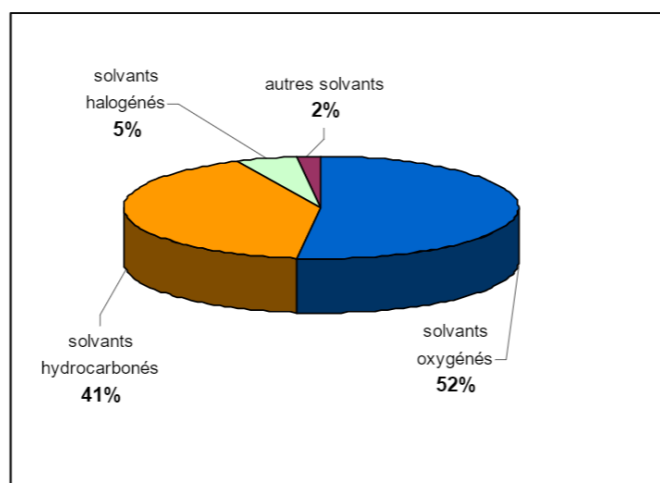


FIGURE 1 – Consommation solvant en France en 2004

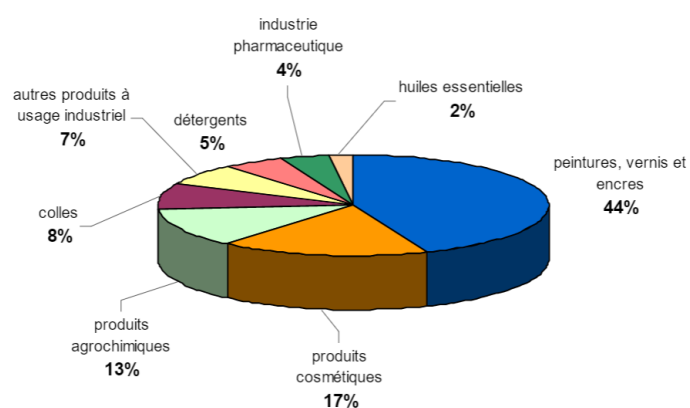


FIGURE 2 – Consommation de solvant par secteurs en France

Solvant vert Lorsqu'on ne peut pas travailler sans solvant, il s'agit alors de choisir celui dont les effets néfastes sur l'environnement sont les plus faibles. La question est alors de déterminer le caractère « vert » d'un solvant. Dans l'absolu, il n'y a pas de solvant « vert » ; le caractère plus ou moins « vert » d'un solvant ne peut être déterminé que dans le contexte d'un procédé.

Par exemple, même l'eau - qui semble a priori le solvant le moins dangereux pour l'environnement - n'est pas nécessairement le solvant le plus « vert ». Du fait de son haut point d'ébullition, l'eau requiert beaucoup d'énergie pour être éliminé d'une synthèse par évaporation, ce qui conduit à une production importante de CO₂. Il vaut mieux parfois utiliser un solvant apparemment moins vert au sein duquel le produit désiré peut être plus facilement extrait.

Le choix du solvant affecte également le rendement, la sélectivité et les vitesses de réactions. Un choix vigilant et attentif du solvant peut réduire la production de déchets et/ou l'énergie utilisée au cours d'un procédé. Pour concevoir une synthèse la plus « verte » possible, la prise en compte de ces considérations multi-factorielles est donc essentielle.

1 Interaction entre entités

[3] p.247

1.1 Interaction entre particules chargées

La potentiel d'interaction entre deux particules chargées dans le vide s'écrit (d'après le cours de physique sur les interactions électrostatiques) :

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

La force associée est

$$\vec{F} = -\nabla E_p = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} \vec{r}_{12} \quad (2)$$

On note que si l'on considère cette interaction dans un solvant et non ans le vide l'équation précédente devient :

$$\vec{F} = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r^3} \vec{r}_{12} \quad (3)$$

où l'on rappelle que ϵ_r est la permittivité du milieu.

Remarque :

- deux particules chargées de signes opposés s'attirent et celles de même signe se repoussent
- plus ϵ_r est grand plus l'interaction entre les deux particules chargées devient faible.

Dans le cas des interaction entre un ion (particules chargée) et un molécules polaires, on peut s'intéresse qualitativement à la dépendance du potentiel entre les deux entités qui s'écrit :

$$E_p(r) \propto -\frac{1}{\epsilon_0^2 r^4} \quad (4)$$

remarque : on peut remplacer ϵ_0 par $\epsilon_0 \epsilon_r$.

Conclusion : l'interaction entre ions et molécules polaires est attractive. Cela signifie qu'un ion dans un solvant dit polaire sera davantage stable si il est entouré de molécules de solvant car dans ce cas r est faible donc E_p aussi. On parle alors de solvation des ions. Pour mieux illustrer notre propos, on prend l'exemple de la solvation des ions Na^+ et Cl^- dans l'eau. L'édifice formé par les molécules d'eau autour des ions est appelé **sphère de solvation**.

Remarque : on sent bien ici que si les ions sont entourés par des molécules de solvant (l'eau ici) alors les interactions entre les ions, elles, diminuent.

1.2 Interaction de Van der Waals

Ces interactions rassemblent trois types d'interaction possibles pour des édifices moléculaires neutres.

Interaction de VDW de type Keesom : interaction entre deux molécules polaires/ dipoles permanents. L'énergie d'interaction s'exprime telle que

$$E_{\text{Keesom}} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{2\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_0 \epsilon_r)^2 k_B T} \right]$$

L'énergie potentielle typique de ce type d'interaction est de l'ordre de 2 kJ/mol.

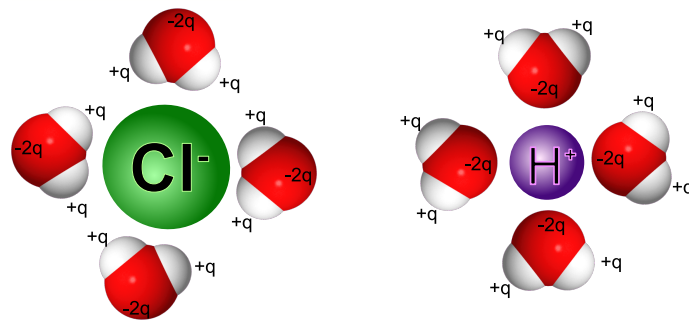


FIGURE 3 – Solvation du sel dans l'eau

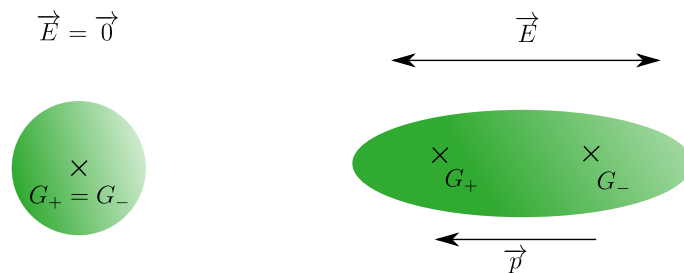


FIGURE 4 – Effet du champ électrique du solvant sur une molécule non polaire.

Interaction de VDW de type Debye : interaction entre une molécule polaire et une molécule non polaire. (cf. FIGURE 4). La molécule non polaire se polarise sous l'effet du champ électrique, on parle de dipole induit.

$$- E_{\text{Debye}} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{\alpha_1 \mu_2^2 + \alpha_2 \mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \right]$$

Interaction de VDW de type London : interaction entre deux molécules non polaires. On a de manière analogue au cas précédent des fluctuations dans les nuages électroniques qui induisent des champs électriques qui eux-mêmes induisent des moments dipolaires instantanés. On rappelle que dans la moyenne temporelle du moment dipolaire de la molécule est cependant bien nulle.

$$- E_{\text{London}} = -\frac{1}{r^6} \left[\frac{3h}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)^2} \frac{\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right]$$

avec les notations suivantes :

- ϵ_0 est la constante diélectrique du vide ;
- ϵ_r la permittivité relative du milieu ;
- h la constante de Planck ;
- k_B la constante de Boltzmann ;
- T la température thermodynamique (en K) ;
- r la distance moyenne entre les molécules considérées ;
- μ_1 et μ_2 les moments dipolaires des molécules considérées ;
- ν_1 et ν_2 les fréquences électroniques d'ionisation (en Hz) ;
- α_1 et α_2 les polarisabilités électroniques.

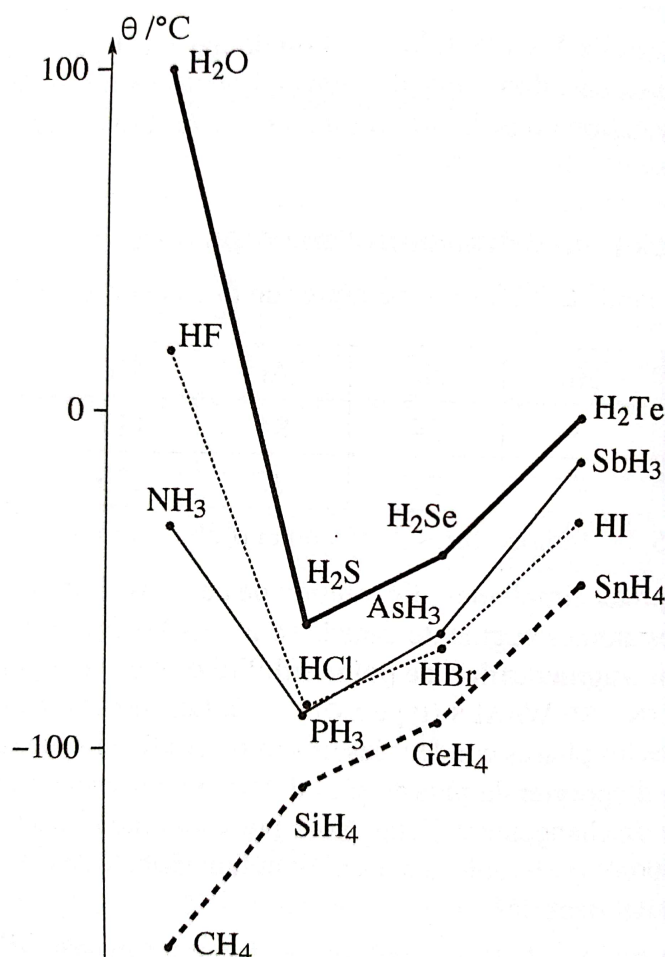


FIGURE 5 – Evolution des températures de vaporisation

Bilan L'énergie associée à ces interactions est **attractives** et elle s'exprime telle que $E_p(r) \propto -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r^2 r^5}$, où E_p est de l'ordre de **quelques** $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ces interactions sont **additives**.

Remarque : Bien que toutes ces interactions soient attractives, il existe toujours l'impénétrabilité des nuages électroniques qu'on appelle ici la sphère de VDW et qui est un terme répulsif dans l'expression de l'énergie potentielle tel que $E_{\text{répulsion}} \propto \frac{1}{r^{12}}$, on appelle ce potentiel celui de Lennard-Jones.

Commentaires Tableau en pourcentages

	Keesom	Debye	London
Ne	0	0	0
HCl	9	5	86
HI	0.1	0.5	99.4
NH ₃	34	9	57
H ₂ O	69	7	24

L'eau est une petite molécule polaire, faiblement polarisable, d'où l'importance de Keesom. HI est bien plus polarisable que HCl ce qui est remarqué sur la contribution de London dans les deux molécules.

Transition

Il existe des molécules pour lesquelles la description par la seule donnée du moment dipolaire ne permet pas de rendre compte de la force des interactions. On observe que ces écarts à la description de VAN DER WAALS sont rencontrés lorsqu'un atome d'hydrogène est lié à un atome très électronégatif (par exemple H-OR, H-X avec X atome halogène ou encore H-NR₂). Ainsi, les points d'ébullition très élevés de l'ammoniac NH₃ de l'eau H₂O ou du fluorure d'hydrogène HF dénotent l'existence de forces intermoléculaires particulièrement grandes. La présence de la liaison hydrogène explique ce comportement.

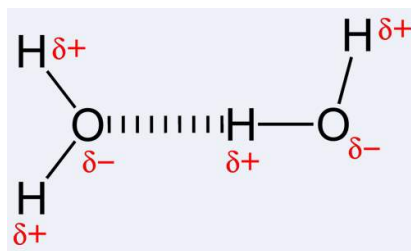


FIGURE 6 – Schéma de la liaison hydrogène

1.3 Liaisons hydrogène

Définition

La liaison hydrogène est une liaison d'origine électrostatique entre un atome d'hydrogène et un atome électro-négatif porteur d'un doublet non liant. L'énergie de ces liaisons est de l'ordre de $10 \text{ à } 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

L'établissement d'une liaison hydrogène est un phénomène favorable et stabilisateur. A noter que la liaison H est dite **dirigé**, c'est-à-dire que l'angle formé par H est de 180° .

Transition

On vient de voir que les interactions physiques permettent d'expliquer les différences de températures de changements d'état des corps purs. Mais quand est-il lorsque l'on a des solutions et des mélanges d'espèces chimiques différentes? Comment peut-on prédire le comportement des espèces chimiques, notamment concernant leur miscibilité et leur solubilité?

2 Etude des interactions dans le cas des solvants

Manip ' coefficient de partage du diiode

[2] p.125

2.1 Grandeurs caractéristiques des solvants

Pour caractériser les différents solvants dans le but de savoir lequel il faut utiliser, on s'intéresse à 3 propriétés en particulier pour les classer.

- *Caractère ionisant* : On le définit comme la capacité d'un solvant à rompre une liaison covalente, c'est à dire de former des ions. On peut donner l'exemple de la dissolution de HCl dans l'eau. L'eau, espèce polaire induit un champ électrique local qui permet de casser la liaison de cette espèce polaire. Attention, les paires restent proches dans le solvant. On va comprendre dans la partie qui suit comment quantifier le pouvoir séparateur de ces charges. En se rapportant à l'expression de l'énergie potentielle entre un ion et une molécule polaire.
- *Caractère dispersant* : Capacité du solvant à éloigner les charges positives et négatives en solution (interaction entre les deux faible). On comprend que pour un grand ϵ_r , les espèces peuvent se permettre de s'éloigner sans trop augmenter l'énergie. On dresse alors la limite suivante :
 - $\epsilon_r > 40$: milieu dispersant, comme par exemple l'eau
 - $\epsilon_r < 40$: Milieu pas ou peu dispersant, comme par exemple l'éther diéthylique
- *Caractère protogène* : On dit qu'un solvant est protique si il est constitué de molécules donneuses de protons H^+ (possédant un atome d'hydrogène H polarisé positivement) (ex : eau). Dans le cas contraire, on dit que le solvant est aprotique (ex : cyclohexane).

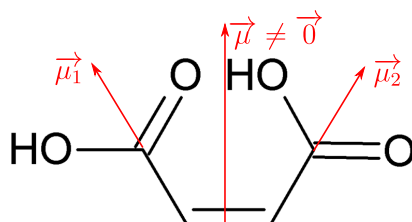


FIGURE 7 – Moment dipolaire non nul de l'acide maléique.

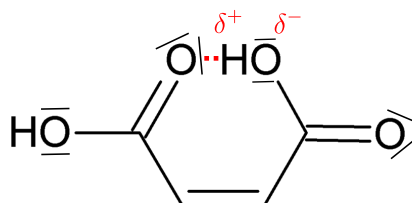


FIGURE 8 – Liaison hydrogène intramoléculaire de l'acide maléique

Définition

Miscibilité : On parle de miscibilité quand deux (ou plusieurs) composés étudiés sont liquides et dans des proportions proches. Deux composés sont miscibles entre eux si leur mélange forme un milieu homogène. Dans le cas contraire, i.e. milieu hétérogène, les deux composés ne sont pas miscibles : on distingue deux phases séparées par une interface

Exemple de solvants non miscible. On peut prendre de l'eau et du (manip' nathan) avec un indicateur coloré et agiter pour montrer que les deux ne se mélangent pas.

Dans le cadre de la chimie, on désigne généralement deux classes de solvant : les solvants organiques et les solvants aqueux. Ce dernier ne concerne que l'eau finalement mais il reste le solvant le plus utilisé car il ne représente aucun danger pour la santé et il reste utilisable pour la plupart des synthèses en chimie organique mais également en chimie inorganique, où l'on travaille avec beaucoup d'espèces chargées. Les solvants organiques représentent ainsi le reste des solutions.

Exemple de solvant organique : éther, cyclohexane, toluène, etc

Transition

Quand est-il lorsque l'on a une espèce à dissoudre dans un solvant ?

2.2 Conséquence sur la solubilité des espèces dans l'eau

La solvation d'un soluté est une étape de création d'interactions attractives stabilisantes entre le solvant et le soluté. On comprend qu'il faut que les interactions entre soluté et solvant soit de même nature si l'on veut qu'elles soient stabilisantes.

Pour comprendre cela, on prend l'exemple de l'acide maléique et fumarique. Leurs solubilités dans l'eau sont différentes car l'une des deux est polaire comme l'eau et l'autre non.

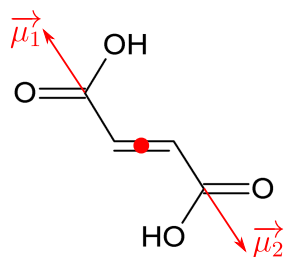
2.3 Principe de l'extraction

On souhaite qu'un solvant soit capable de :

- **Rompre** les liaisons intermoléculaires (soluté - soluté) pour assurer la solubilité de l'espèce
- **Former** des liaisons soluté - solvant

Pour ce faire, il faut que les interactions soluté - solvant soient plus stables ou tout du moins qu'elles soient de même nature que les interactions soluté - soluté. On peut se rapprocher de la considération suivante : **qui se ressemble s'assemble**.

Manip' Nathan



$$\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$$

FIGURE 9 – Moment dipolaire nul de l'acide fumarique.

2.4 Application

Manip' lycopène : on montre que l'on fait un lavage ou diiode... on fait une extraction

3 Conclusion

On peut parler des réactions sans solvants. [1]p.80

Remarque

Le diiode gaz et solide sont violets. Ainsi, dans le cyclohexane, qui n'est pas un solvant donneur, il n'y a que très peu d'interactions avec les molécules de diiode. Leur couleur reste la même.

Même si I₂ est faiblement soluble dans l'eau, la couleur devrait rester violette (ou alors violet clair mais pas marron). Le diiode dans l'eau est marron, il se passe alors quelque chose au niveau de la liaison I-I. En effet, l'un des doublets non liants de l'eau est transféré à l'orbitale antiliante σ^* de I₂, affaiblissant (et allongeant) la liaison. Les niveaux d'énergie de la molécule sont modifiés, mais également le λ_{max} (longueur d'onde maximale d'absorption). D'où le changement de couleur en milieu donneur.

La partie 4.2.2. « Relations structure des entités - propriétés physiques macroscopiques » a pour objectif de permettre l'identification des interactions entre entités moléculaires ou ioniques afin d'interpréter, de prévoir ou de comparer certaines propriétés physiques : température de changement d'état, miscibilité, solubilité.

De nombreuses illustrations et applications dans la vie courante, au niveau du laboratoire ou dans le domaine du vivant peuvent être proposées.

Notions et contenus	Capacités exigibles
4.2.2. Relations structure des entités - propriétés physiques macroscopiques	
Interaction entre entités Interactions de van der Waals. Liaison hydrogène ou interaction par pont hydrogène.	Citer les ordres de grandeur énergétiques des interactions de van der Waals et de liaisons hydrogène. Interpréter l'évolution de températures de changement d'état de corps purs moléculaires à l'aide de l'existence d'interactions de van der Waals ou par pont hydrogène.
Solubilité ; miscibilité. Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.	Associer une propriété d'un solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques. Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants. Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.

FIGURE 10 – MPSI

BO