
LC15 : SOLVANTS

Niveau

CPGE (MPSI)

Commentaires du jury

—

Bibliographie

—

pré-requis

- Moment dipolaires
- Liaisons chimiques
- Electrostatique

Expériences

- Dissolution de sel dans différents solvants
- Extraction du diiode

Table des matières

1	Mise en solution et choix du solvant	2
1.1	Mise en solution et interactions	2
1.2	Classification des solvants	3
1.3	Considérations de chimie verte	4
2	Compétition entre 2 solvants : extraction liquide-liquide	4
2.1	Position du problème et utilisation	4
2.2	Mesure d'un coefficient de partage	5

Introduction

Dissolution du sel dans différents solvants :

Le sel est facile à dissoudre dans l'eau, on peut y mettre une grande quantité. Quid de l'éthanol, l'acétone, l'éther de pétrole ?

Le but de cette leçon est d'interpréter cette expérience, et plus généralement de différencier les solvants selon leurs propriétés afin de savoir proposer et justifier l'utilisation d'un solvant ou d'un autre.

Un solvant est une espèce le plus souvent liquide qui a la capacité de solvater une autre espèce. Ici, l'eau, l'éthanol, l'acétone et l'éther de pétrole sont des solvants. L'espèce solvatée est appelée soluté, ici c'est le sel (NaCl). La mise en solution constitue la solubilisation.

Mise en solution et choix du solvant

Quels sont les mécanismes à l'origine de la solubilisation ?

1.1 Mise en solution et interactions

Expérience du papier crayonné

On colorie la face d'une feuille au crayon à papier. On peut y aller sur le coloriage, ça peut être épais. On la découpe en petits carrés, que l'on jette dans une ampoule à décanter contenant de l'eau et de l'éther de pétrole (solvant non polaire). Les parties grisées sont tournées vers le solvant organique, les autres vers l'eau. On peut rajouter de l'héliantine pour colorer la phase aqueuse. Ce lien qui fait l'expérience avec du dichlorométhane, polaire (mais moins que l'eau)...

Ici, le côté grisé du papier est couvert de graphite : c'est des atomes de carbones, qui forment des liaisons apolaires. Cette face a donc tendance à se tourner du côté du solvant apolaire. Inversement, l'autre côté du papier constitué de cellulose (avec des parties polaires) est tourné vers l'eau.

Cela permet d'illustrer le fait que ce sont les interactions qui sont à prendre en compte : qui se ressemble s'assemble. On a l'intuition qu'une espèce sera d'autant plus soluble dans un solvant donné qu'il existe des interactions stabilisantes entre les 2.

On définit alors la **solvatation** : c'est le processus de création de liaisons attractives stabilisantes entre le solvant et le soluté. Qu'est-ce qui intervient pour passer de l'espèce non solvatée à solvatée ? On va regarder ce qu'il se passe pour le chlorure d'hydrogène, gazeux dans les conditions usuelles.

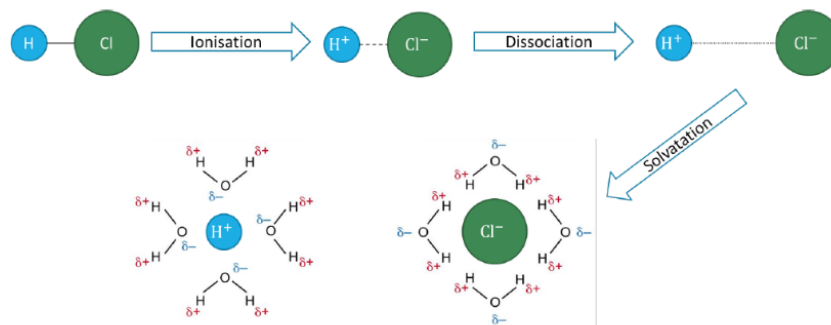


FIGURE 1 – Processus de solvatation du chlorure d'hydrogène.

1. La première étape est l'ionisation. Ce qui compte ici, c'est l'effet ionisant du solvant. On part de la liaison HCl polarisée, et on représente des molécules d'eau autour : cela rajoute un moment dipolaire à la liaison, ce qui tend à la rendre ionique. On voit que la caractéristique qui compte ici est **la polarité** du solvant. Donner des ODG sur diapo.
2. Vient la dissociation. Il s'agit de rompre la liaison ionique (due à l'interaction électrostatique) entre les 2 ions. On écrit la formule de l'énergie d'interaction électrostatique dans le vide et dans le solvant par analogie, en introduisant la permittivité relative. On parle **d'effet dissociant**.

$$U(r) = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

Donner des ODG sur diapo.

3. Enfin, arrive la solvation proprement dite : des liaisons s'établissent entre les molécules d'eau et les ions, menant à la formation de sphères de solvation. On voit que les moments dipolaires des molécules d'eau s'orientent par rapport aux ions. C'est encore **la polarité** du solvant qui entre en jeu.

Toutes ces étapes ne sont pas nécessairement présentes :

- Dans le cas des solides ioniques (NaCl par exemple), l'étape d'ionisation est absente.
- Lorsque des liaisons hydrogènes peuvent s'établir entre le solvant et le soluté, la solubilisation est facilitée. Par exemple, le sucre est très soluble dans l'eau (saccharose : 2 kg/L !). On s'intéresse dans ce cas à **la proticité** du solvant.
- Pour les espèces apolaires, il s'agit toujours d'établir des interactions. Entre composés apolaires, ce sont les interactions de London qui sont importantes.

Ce qu'il faut retenir, c'est comme dans la petite expérience des bouts de papier : qui se ressemble s'assemble.

Nous allons faire un tour d'horizon des solvants usuels.

Ordres de grandeur d'énergie d'interaction de Van der Waals :

Interaction entre dipôles :	Energie de liaison	Exemple	Forces de
Permanent-permanent	5-25 kJ/mol	H ₂ O – H ₂ O	Keesom
Permanent-induit	2-10 kJ/mol	H ₂ O – toluène	Debye
Induit-induit	0.05-40 kJ/mol	toluène-toluène	London

1.2 Classification des solvants

Solvant	μ (D)	ϵ_r	Type	Dangers
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	
DMSO	4.06	47	Polaire aprotique	
THF	1.75	7.6	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	

FIGURE 2 – *Tableau de classification.*

Tableau 2 : Représenter quelques molécules pour voir leur polarité, leur proticité.

Nombre de ces solvants ont des pictogrammes pas sympa, à la fois pour nous et pour l'environnement. En fait, les solvants en chimie représentent un véritable enjeu environnemental.

1.3 Considérations de chimie verte

Les solvants sont souvent inflammables, toxiques, nocifs,... Paradoxalement, c'est souvent ce qui représentent la plus grande partie du milieu réactionnel : en tant que déchet, il représente une grande quantité. Plus de la moitié des déchets de l'industrie pharmaceutique sont des solvants! (*source : Augé, chimie verte.*)

Le rejet de ces produits dans la nature est clairement inacceptable : il est donc important de trouver des alternatives.

Quelques solutions :

- les réactions sans solvants : le fait de chauffer peut suffire à liquéfier les réactifs (synthèse de la phénolphtaléine). Des fois, ça se fait même à température ambiante! (synthèse d'une chalcone).
- utilisation de solvant non nocif : pour extraire la caféine des grains de café, on utilise du CO₂ supercritique : proche du gaz, il pénètre bien les grains. Proche du liquide, il solubilise bien la caféine aussi. Le gros avantage de cette utilisation est sa non-toxicité, la facilité de trouver le solvant, la possibilité de le réutiliser à l'infini... Cependant, il faut se placer dans des conditions particulières qui peuvent être énergivores (pour le CO₂ : $T_{crit} = 31.1\text{ °C}$, $P_{crit} = 73.8\text{ bar}$).
- utilisation de liquides ioniques
- Exemple du 2-méthyltetrahydrofurane, alternative au THF ou au toluène (dérivés pétrochimiques), naturellement présent dans la canne à sucre.
- 1,3-propanediol : biosourcé et biodégradable.

Si des alternatives existent, ce sont rarement les moins chères. On l'a dit, les solvants sont utilisés en très grande quantité car ils représentent souvent le composé principal des milieux réactionnels, ce qui pose un réel problème environnemental. Les solvants ont néanmoins d'autres utilisations.

2 Compétition entre 2 solvants : extraction liquide-liquide

On va voir ici une utilisation des propriétés des solvants, mise en place à la fin de synthèses organiques.

2.1 Position du problème et utilisation

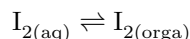
À la fin d'une synthèse, on récupère le produit d'intérêt dans un certain solvant. Il peut être avantageux de réaliser une extraction liquide-liquide : il s'agit de trouver un solvant solubilisant plus le produit d'intérêt que le solvant initial. Le produit d'intérêt va alors changer de phase si l'on mélange les deux.

Pourquoi faire ?

- Si le second solvant est volatil, il sera plus aisé de séparer le produit par évaporation.
- Si le second solvant solubilise très bien le produit et pas bien les impuretés, ça permet de s'affranchir de quelques produits (c'est plus un lavage déjà).

Pour prendre un exemple pas très compliqué, on va se baser sur l'exemple du diiode : du diiode est présent dans de l'eau, on veut l'extraire. Nous devons trouver un solvant solubilisant mieux le diiode que l'eau. Pour choisir, regardons la structure du diiode : c'est une molécule apolaire, aprotique. Elle sera plus soluble dans un solvant apolaire aprotique. Recherchons dans le tableau à solvant : le cyclohexane est un bon candidat. Vu tous ses pictogrammes, on pourrait en prendre un autre...

L'extraction liquide-liquide repose sur l'équilibre suivant :



Cet équilibre est caractérisé par une constante, appelée constante de partage :

$$K = \frac{a_{I_2}^{orga}}{a_{I_2}^{aq}}$$

L'extraction sera d'autant plus efficace que cette constante est élevée. Aux concentrations utilisées, on assimile activité et concentration :

$$K = \frac{[I_2]_{orga}}{[I_2]_{aq}}$$

On peut aussi imaginer une autre situation : si des impuretés sont plus solubles dans un solvant qu'un autre, on peut les séparer du produit d'intérêt selon le même principe.

2.2 Mesure d'un coefficient de partage

On va réaliser la mesure d'un coefficient de partage. On a dissous une quantité n_0 de diiode dans $V_{eau} = 200$ mL. On mélange ce volume avec $V_{orga} = 20$ mL de cyclohexane. Après séparation, on mesure la concentration en diiode dans la phase aqueuse en réalisant un titrage d'un volume V de phase aqueuse.

Fosset p. 272. Mesure d'un coef de partage par titrage.

$M_{I_2} = 253.8$ g/mol

Première observation : le diiode n'a pas la même couleur dans les 2 phases ! Cette propriété est appelée **solvatochromisme**.

Lors du titrage, la détermination du volume équivalent nous permet de remonter à $[I_2]_{aq}$. On pourrait titrer la phase organique aussi pour déterminer K , mais on connaît la quantité initiale de diiode, et on adore faire des calculs.

En effet :

$$\begin{aligned}n_0 &= \frac{m}{M_{I_2}} = n_{aq} + n_{orga} \\&= [I_2]_{aq} V_{eau} + [I_2]_{orga} V_{orga} \\ \Rightarrow [I_2]_{orga} &= \frac{\frac{m}{M_{I_2}} - [I_2]_{aq} V_{eau}}{V_{orga}} \\ \Rightarrow K &= \frac{\frac{m}{M_{I_2}} - [I_2]_{aq} V_{eau}}{[I_2]_{aq} V_{orga}}\end{aligned}$$

On obtient une valeur de K . Il faut propager les incertitudes.

Optimisation : faire en plusieurs fois

Lors d'une extraction, on définit le rendement de la manière suivante :

$$\eta = \frac{n_{obtenue}}{n_{tot}}$$

On peut relier ce rendement aux concentrations :

$$\eta = \frac{[I_2]_{orga} V_{orga}}{[I_2]_{orga} V_{orga} + [I_2]_{aq} V_{eau}}$$

D'où :

$$\eta = \frac{1}{1 + \frac{V_{eau}}{K V_{orga}}}$$

Pour que η se rapproche de 1, on aimerait avoir $\frac{V_{eau}}{V_{orga}}$ qui tend vers $+\infty$. Mais on remarque que si l'on effectue n fois l'extraction avec les mêmes volumes, on aboutit à un rendement :

$$\eta_n = \left(\frac{1}{1 + \frac{V_{eau}}{K V_{orga}}} \right)^n$$

que l'on peut faire tendre vers $+\infty$ à volumes fixes en faisant grandir n .

Conclusion

Les solvants sont également utilisés pour d'autres applications : chromatographie sur couche mince, où on utilise les différences d'affinité entre différents produits, le substrat (silice) et le solvant. La recristallisation est également une étape pour laquelle le choix du solvant est crucial : on a besoin d'un solvant qui solubilise mal le produit à froid, bien à chaud, et qui solubilise toujours les impuretés. Enfin, pour des extractions de produits à partir de solides, le choix du solvant peut également être déterminant. N'oublions pas son rôle principal : solubiliser ! Pour, on a développé quelques caractéristiques nous permettant de déterminer si un produit est soluble ou non. Les quantités que l'on doit utiliser sont énormes, ce qui pose des problèmes environnementaux importants, vu la dangerosité de certains d'entre eux. Ouverture :

- Catalyse par transfert de phase
- Solvant et mesure de pKa
- Mur du solvant en électrochimie (au programme de MP)
- SN1/SN2/ β élimination
- Distillation (hétéroazéotrope)
- autres propriétés des solvants : capacité thermique, conductivités, toxicité...