

LC 15 – Solvants

23 mai 2021

Antoine Chauchat & Valentin Dorel

Niveau : CPGE MPSI

Bibliographie

🔗 *Chimie expérimentale*, Fosset

→ Extraction du diiode

Prérequis

- Moment dipolaire
- Interactions moléculaires
- Électrostatique

Expériences

- ☞ Extraction du diiode
- ☞ CCM quali

Table des matières

1	Propriétés des solvants	2
1.1	Polarité et proticité	2
1.2	Permittivité relative	3
1.3	Dissolution :	3
1.4	Classification	4
1.5	Considérations de Chimie Verte	4
2	Le solvant au service de la synthèse organique	5
2.1	Lors d'une extraction liquide-liquide	5
2.2	Rôle du solvant dans une chromatographie	5
2.3	Dans la purification : Recristallisation	6
3	Questions et commentaires	6
3.1	Questions	6
3.2	Commentaires	6

Introduction

Dissolution du sel

On prend deux tubes à essai, un d'eau distillé, l'autre de cyclohexane et on introduit quelques grains de NaCl. On constate qu'il se dissout dans l'un et pas dans l'autre.

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

Pourquoi on s'intéresse au solvant en chimie ?

- Pour favoriser les réactions, il est intéressant d'avoir la même phase, il faut donc que le solvant solubilise les deux composés
- On verra que le bon usage des solvants permet également de séparer ou purifier un produit
- Le solvant est utilisé en grande quantité et donc sa toxicologie et son impact environnemental sont d'autant plus importants.

1 Propriétés des solvants

On va discuter dans cette partie des propriétés d'un solvant qui permettent de le caractériser.

1.1 Polarité et proticité

Polarité d'une liaison : Entre deux atomes d'électronégativité différentes, on dit que la liaison est polarisée. *Schéma au tableau, liaison C-O, on a $\chi_O = 3.5$, $\chi_C = 2.5$.* Les électrons sont plus proches d'un atome que d'un autre, des charges partielles apparaissent ainsi qu'un *moment dipolaire*. Un moment dipolaire s'exprime en Debye :

$$1 \text{ D} = 3.33 \times 10^{-33} \text{ C/m} \quad (1.1)$$

Proticité : Un solvant est dit *protique* s'il est constitué de molécules potentiellement donneuses d'ions H^+ , c'est à dire des liaisons polarisées entre un atome et un atome d'hydrogène. Les cas les plus courants sont les liaisons O-H et N-H. Un tel solvant peut ainsi créer des liaisons hydrogène avec certaines espèces.

Polarité d'une molécule : On somme les moments dipolaires de toutes les liaisons de la molécule.

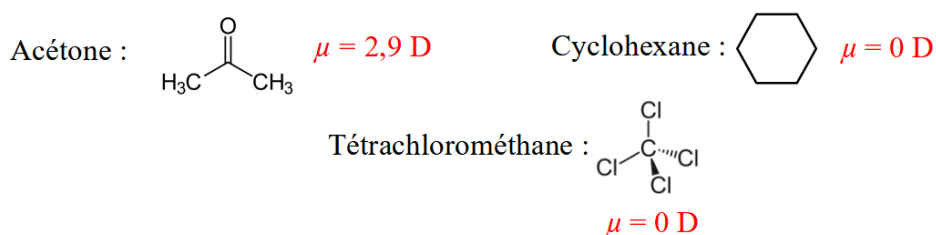


Fig. 1 : Polarité de différentes molécules

L'eau est très polaire et protique, l'acétone encore plus polaire mais non protique. Le cyclohexane pas du tout et le tétrachlorométhane non plus car symétrique. La polarité d'un solvant traduit *son pouvoir ionisant* c'est à dire sa capacité à former des ions à partir d'atomes liés.

Exemple

On part d'une molécule assez polarisée HCl. Le moment dipolaire du solvant rajoute un champ, cela va augmenter la polarité de la liaison qui va finir par devenir ionique. Par exemple dans l'eau on sait que l'acide chlorhydrique est fort : l'eau l'a complètement ionisé.

1.2 Permittivité relative

On considère l'énergie d'interaction de deux ions de charge n_1e et n_2e situés à une distance r l'un de l'autre dans un milieu (solvant) de permittivité relative ϵ_r . Elle s'écrit :

$$U(r) = \frac{n_1 n_2 e^2}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r} \quad (1.2)$$

Ainsi quand la permittivité relative augmente l'énergie d'interaction diminue. Plus ϵ_r augmente, moins les ions se voient, plus les ions « s'ignorent ».

Un solvant de grande permittivité relative est dit *dissociant*, dans un tel solvant les ions d'une même paire existent séparément.

ϵ_r	Solvant
$\epsilon_r < 10$	Non dissociant
$10 < \epsilon_r < 30$	Moyennement dissociant
$\epsilon_r > 40$	Fortement dissociant

Tab. 1 : Caractère dissociant d'un solvant

Ordre de grandeur :

- Eau : $\epsilon_r = 78.5$
- Cyclohexane : $\epsilon_r = 2$
- Éthanol : $\epsilon_r = 24.8$

1.3 Dissolution :

On va maintenant s'intéresser au processus de dissolution d'un composé dans un solvant. Ce processus est représenté schématiquement sur la [Figure 2](#).

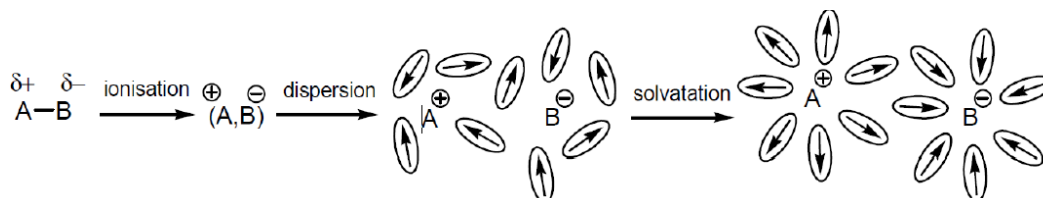


Fig. 2 : Dissolution d'un composé polaire.

La dissolution se fait donc en plusieurs étapes qui mettent en jeu les propriétés que nous venons de voir.

- Ionisation : le composé se ionise en une paire d'ions. Plus le solvant est polaire plus la ionisation sera donc facile.
- Dispersion : la paire d'ions se sépare. Plus le solvant est dissociant plus cette étape sera facile.
- Solvation : les ions s'entourent de molécules de solvant. Plus les interactions solvant-ions seront fortes plus cette étape sera simple. Si ils peuvent interagir par liaison hydrogène notamment la solvation se fera bien.

Toutes les étapes présentées ici sont celles de la dissolution d'un composé polaire et s'appliquent par exemple au cas des solides ioniques. Ce sont les interactions dipôle permanent dipôle permanent (Keesom) qui contribuent à la solvation.

Dans le cas d'un solvant apolaire ce sont les interactions dipôle induit -dipôle induit (London) qui permettent la solvation.

Globalement on peut retenir qu'un composé se solvate bien dans un solvant si il lui "ressemble" : un composé apolaire sera très soluble dans un solvant apolaire et un composé polaire très soluble dans un solvant polaire.

Polaire		Apolaire
Protique	Eau, Éthanol	
Aprotique	Dichlorométhane, DMSO, THF	Cyclohexane, Toluène

Tab. 2 : Propriétés de solvants

1.4 Classification

En fonction des trois propriétés que l'on a énoncé on peut construire un tableau classant les différents solvants :

1.5 Considérations de Chimie Verte

Nous avons pour le moment parlé des propriétés chimiques des solvants. C'est ce qui est important pour savoir quand les utiliser en chimie. Mais d'autres paramètres entrent en jeu : la toxicité et le caractère polluant des solvants. C'est l'un des enjeux de la *chimie verte* : le cinquième principe est *qu'il faut limiter l'utilisation et la dangerosité des substances chimiques auxiliaires*. Les solvants sont de plus souvent utilisés en grande quantité (56 % des déchets de l'industrie pharmaceutique) et beaucoup de ceux évoqués couramment présentent de nombreux défauts **Figure 3**.

Solvant	Danger
Cyclohexane	
Acétone	
Dichlorométhane	
N,N- Diméthylformamide	

Fig. 3 : Exemples de solvants toxiques

Idéalement on se passe de solvant (synthèse de la chalcone mélange de deux liquides purs et catalyseur solide) mais on peut également limiter l'impact environnemental et le danger des solvants :

- CO₂ supercritique : on utilise un déchet de l'industrie et c'est un solvant apolaire non toxique non polluant non inflammable et recyclable. On l'utilise notamment pour extraire la caféine.
- 2-méthyltétrahydrofurane :

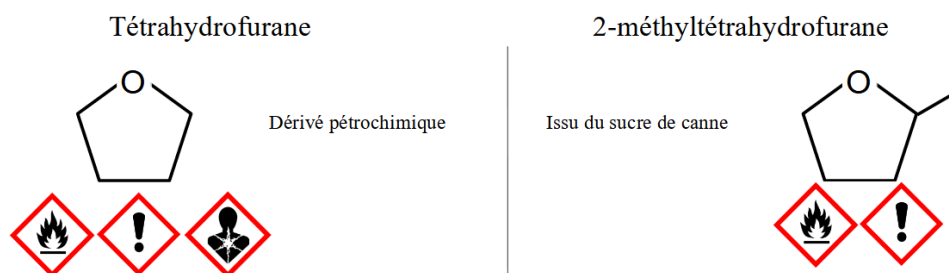


Fig. 4 :

Il constitue une alternative au THF qui est un dérivé pétrochimique et est issu du sucre de canne.

- Les liquides ioniques : Sels à l'état liquide, solvants non inflammable et peu volatils.

Ainsi quand on peut le faire il est important de choisir le solvant le moins toxique à notre disposition ! Réduire la toxicité des solvants utilisés est encore un des enjeux de la chimie.

Voyons comment les différentes propriétés singulières des solvants permettent de comprendre leur utilité et leur choix en synthèse organique.

2 Le solvant au service de la synthèse organique

2.1 Lors d'une extraction liquide-liquide

L'eau et le cyclohexane sont non miscibles. En effet la *miscibilité* est la capacité de deux liquides à se mélanger. Elle peut être nulle, partielle ou totale.

Dans le cas de l'eau et du cyclohexane il est favorable pour chacun des solvants de faire des interactions avec lui-même qu'avec l'autre. Pour extraire une espèce d'intérêt, on utilise le fait qu'elle est plus soluble dans un solvant qu'un autre. C'est le cas du diiode dans l'eau par rapport au cyclohexane.

L'intérêt est de récupérer des produits de manière la plus sélective possible : faire passer un maximum de produits dans l'autre phase et ne pas faire passer de potentiels impuretés.

On choisit le cyclohexane, c'est le *solvant d'extraction*. Le procédé a lieu en deux phases. Il faut d'abord agiter de manière importante, puis laisser décanter. On a alors un équilibre entre le diiode qui reste dans l'eau et le diiode qui est passé dans le cyclohexane.

$$I_2(\text{eau}) = I_2(\text{cyclohexane}) \quad (2.1)$$

La constante d'équilibre de cette réaction bilan est appelée *coefficient de partage* :

$$K^\circ = \frac{[I_2(\text{cyclohexane})]}{[I_2(\text{eau})]} \quad (2.2)$$

On ne récupère pas l'intégralité du soluté, mais plus K° est grand, plus le procédé est efficace.

On peut utiliser le procédé comme *lavage*. Si le soluté d'intérêt est en phase organique avec des impuretés très solubles dans l'eau, on peut ajouter de l'eau pour solubiliser les impuretés dans l'eau, qui changent de phase.

La différence à retenir c'est que dans un lavage les impuretés changent de phase alors que dans une extraction, c'est le produit d'intérêt.

Mesurons ce coefficient de partage

Coefficient de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane

 Fosset p.272

⊙ 45 min

Attention, il faut agiter une demi-heure, c'est à prévoir en préparation. Ne pas faire une solution à saturation en diiode mais plutôt peser une masse connue de diiode de façon à avoir une concentration légèrement inférieure à la concentration de saturation. Utiliser le cyclohexane plutôt que le dichlorométhane.

2.2 Rôle du solvant dans une chromatographie

Le principe de la chromatographie est de séparer les différents constituants solutés d'une solution, en jouant sur leurs affinités avec des solvants. Cette méthode peut servir à caractériser (CCM : chromatographie sur couche mince), soit à séparer (Chromatographie sur colonne). Détaillons le principe d'une CCM.

On utilise une plaque de silice appelée *phase stationnaire* que l'on plonge par un côté dans un solvant qui se nomme dans ce cas *éluant*, c'est la phase mobile. La silice étant poreuse, l'éluant monte par capillarité le long de la plaque. On place au préalable une goutte de la solution à étudier et des gouttes témoins. Les différents constituants de la goutte vont migrer avec l'éluant selon son affinité avec lui (ils sont entraînés par l'éluant). Cependant, ils interagissent aussi avec la silice qui va ralentir leur migration. Les différences de migration des différents constituants dépendront de leurs interactions avec la silice et avec l'éluant.

Chromatographie du jaune de tartrazine

Dans deux éluants, l'éther de pétrole (apolaire) et l'acétone (polaire). On observe qu'il n'y a pas de migration pour l'éther de pétrole.

2.3 Dans la purification : Recristallisation

Après la synthèse d'un produit, il est possible qu'il y ait des impuretés dans le solide obtenu. La *recristallisation* est un procédé de purification permettant d'enlever les impuretés. L'idée est de se placer dans un solvant qui solubilise les impuretés mais pas le produit souhaité à basse température et qui solubilise les deux à haute température. Il est donc important de bien choisir le solvant : en effet, en plus de solubiliser le produit à haute température uniquement, il faut que le solvant n'interagisse pas avec le solide à purifier. (On peut rajouter qu'il faut que la température d'ébullition du solvant soit inférieure à la température de fusion du solide, sinon on risque d'avoir une phase huileuse).

- Mise en solution du solide impur
- Chauffage de la solution
- Si des impuretés ne sont pas solubles à chaud, les filtrer à chaud
- Laisser refroidir et précipiter
- Filtrer et sécher

On utilise un minimum de solvant.

Conclusion

Dans cette leçon, on a étudié différentes propriétés des solvants, elles sont primordiales pour comprendre quel solvant employer, à quelle étape d'une synthèse organique. Les solvants ont souvent un impact environnemental et toxicologique important, il convient donc de les employer à bon escient.

Une utilisation autre des solvants peut être pour augmenter la cinétique de réaction quand celle-ci passe par des intermédiaires ioniques.

3 Questions et commentaires

3.1 Questions

-

3.2 Commentaires

-