

# LC15 – SOLVANTS

2 juin 2020

Aurélien Goerlinger & Yohann Faure

## Niveau : CPGE (PCSI/MPSI)

### Bibliographie

✦ *Chimie organique expérimentale* **Blanchard, Fosset et Cannizzaro**  
*al.*

✦ *Florilège de chimie pratique* **Daumarie**

✦ *Chimie tout-en-un PCSI* **Fosset**

Coefficient de partage du diiode

### Prérequis

- Forces inter-moléculaires (H, VdW)
- Acides/Bases
- Arrhénius
- Mécanisme réactionnel
- Stéréoisomérisation

### Expériences

- ✦ Coefficient de partage du I<sub>2</sub> eau-cyclo
- ✦ Hydrolyse du chlorure/bromure de tertio-butyle
- ✦ Catalyse par transfert de phase

## Table des matières

<b>1 Propriétés des solvants</b>	<b>2</b>
1.1 Mode d'action typique d'un solvant . . . . .	2
1.2 Moment dipolaire et pouvoir ionisant . . . . .	3
1.3 Perméabilité relative et pouvoir dissociant . . . . .	3
1.4 Proticité . . . . .	4
1.5 Caractère acide ou base . . . . .	4
1.6 Le cas de l'eau . . . . .	4
1.7 Classification, règle de miscibilité . . . . .	5
<b>2 Utilisations des solvants</b>	<b>5</b>
2.1 Coefficient de partage . . . . .	5
2.2 Stratégie de synthèse organique . . . . .	6
2.2.1 Séparation : Extraction liquide-liquide . . . . .	6
2.2.2 Purification : recristallisation . . . . .	7
2.2.3 Caractérisation : CCM (optionnel) . . . . .	7
2.3 Cinétique . . . . .	8
2.4 Solvants et chimie verte . . . . .	9

## Introduction

Dans la vie de tous les jours, les solvants sont courants (dissolvant de vernis à ongles, dégraissage pour le ménage etc).

En chimie de laboratoire, il a un rôle majeur : il permet la rencontre des molécules qui y sont dissoutes menant à la réaction chimique + purification, isolement ou caractérisation d'un produit. Dans cette leçon, élaborée au niveau de la classe de PCSI, nous allons aborder la question de l'utilisation et du choix des solvants lors de réactions chimiques.

Afin d'éviter que la confusion s'installe laissez moi directement préciser que le terme générique de dissolvant, que vous avez probablement eu à l'esprit en entendant le terme de solvant ne représente qu'une fraction de l'utilisation des solvants qui est celle de dissoudre pour éliminer des composés. Les solvants qui vont nous intéresser, dont le plus évident est probablement l'eau, peuvent être définis de la manière suivante :

**Définition :** Un solvant est une substance, liquide ou supercritique à sa température d'utilisation, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier.

On peut se rendre compte de l'importance de la question avec une manipulation assez simple :



### Migration du Diode en phase Orga

🔗 [https://youtu.be/2x7PurMQ\\_RY?t=24](https://youtu.be/2x7PurMQ_RY?t=24)

⌚ 30s

**Matériel :** Deux tubes à essai, du diiode

Dans le premier tube : du diiode en phase aqueuse, couleur orangée.

Dans le second, du diiode en phase aqueuse et du cyclo qui surnage.

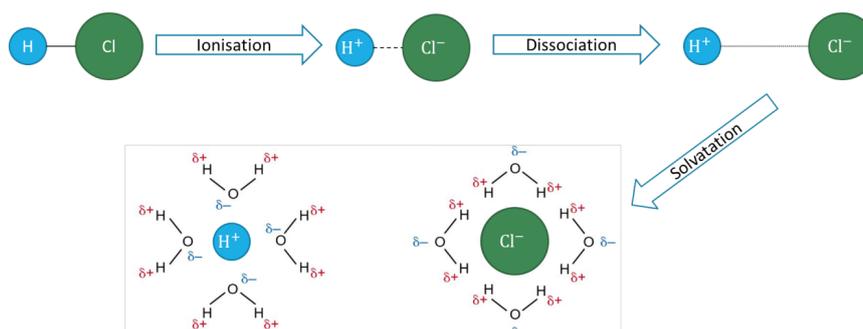
On secoue le tube numéro 2, et magie, le cyclo passe en phase aqueuse, c'est une extraction liquide-liquide.

Les questions soulevées sont "pourquoi?", quels sont les processus mis en jeu?". En règle générale on voit que la règle "les semblables dissolvent les semblables" est vraie, mais nous allons ici l'expliquer.

## 1 Propriétés des solvants

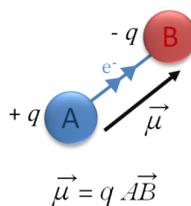
### 1.1 Mode d'action typique d'un solvant

Le mode d'action d'un solvant peut se généraliser simplement à quelques étapes. Si par exemple on veut solubiliser du HCl, on doit d'abord l'ioniser, c'est à dire rompre la liaison covalente entre les deux atomes. Une fois ionisée, il faut séparer la molécule et dissocier ses composants, afin d'écranter l'attraction électrostatique entre eux. Et enfin, il faut les solvater, c'est à dire les entourer de molécules de solvant.



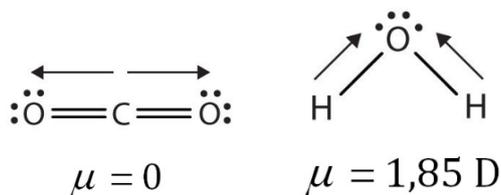
## 1.2 Moment dipolaire et pouvoir ionisant

**Définition :** la polarité d'un solvant est la traduction macroscopique de la propriété microscopique de ses molécules d'avoir un moment dipolaire permanent.



De par les interactions de **Keesom** (perma-perma) les solvants polaires solubilisent bien les espèces qui ont un dipôle permanent (l'énergie des interactions étant entre 100 et 1100 kJ/mol). On peut même avoir carrément une ionisation des molécules très polarisables (par exemple HCl).

À l'inverse un solvant apolaire comme le cyclohexane solubilise plutôt les molécules apolaires. Dans ce cas certaines interactions de London (induit-induit) entre molécules de I2 sont remplacées par des interactions I2-cyclohexane.



## 1.3 Perméabilité relative et pouvoir dissociant

La force électrostatique exercée par une particule chargée sur une autre particule chargée s'écrit

$$F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$$

Ainsi, deux ions de charge opposée s'attirent, mais si on a un  $\epsilon_r$  est très grand, cette attraction est faible et on peut donc disperser les ions plus facilement. On dit qu'on les *dissocie*.

Le **pouvoir dispersant/dissociant** d'un solvant est sa faculté à séparer les ions d'une solution. Il est relié à sa constante diélectrique.

Si  $\epsilon_r > 40$ , on dit que le solvant est dispersant. À l'inverse, si  $\epsilon_r < 20$ , on le dit non dispersant, et les paires d'ions comme HCl restent ensemble.

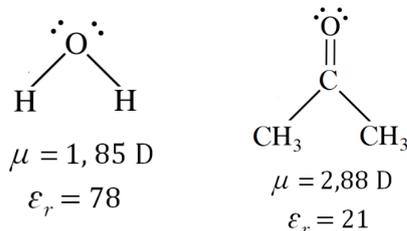
Par exemple, l'eau a une constante diélectrique de 80, ainsi une molécule comme HCl se retrouve fortement dissociée. On trouve dans la solution majoritairement des ions libres  $\text{H}^+$  et  $\text{Cl}^-$  (en réalité on a des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ ).

Ce coefficient traduit de manière méso/macroscopique le fait que microscopiquement, les molécules d'eau s'agglutinent autour des ions et écrantent l'attraction électrostatique.

**Remarque**

**La polarité et le pouvoir dissociant ne sont pas proportionnels.**

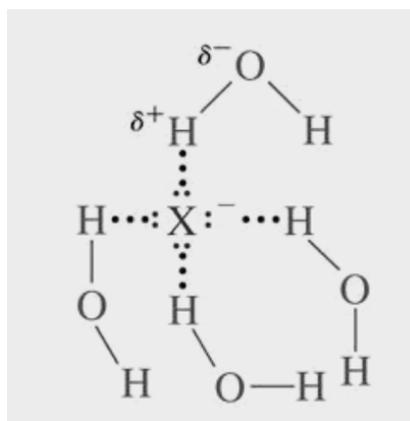
Par exemple, l'acétone est plus polaire que l'eau, mais possède une permittivité diélectrique plus faible. Elle est donc plus ionisante que l'eau, mais moins dissociante.



## 1.4 Proticité

Un solvant est dit **protique** si il peut réagir avec ses solutés en formant des **liaisons hydrogène**. La quantité qui quantifie la proticité d'un solvant et son pKa. Plus il est acide, plus il est protique.

Un solvant protique est par voie de conséquence polaire. L'éthanol par exemple est très soluble dans l'eau de par sa fonction alcool qui peut réaliser des liaisons hydrogènes avec l'eau.



## 1.5 Caractère acide ou base

Un solvant protique est caractérisé par son équilibre d'autoprotolyse.

Par exemple, on peut citer l'eau ( $2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^-$ ) ou encore l'ammoniac ( $2\text{NH}_3 = \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ ).

Dans ces solvants, les échanges de protons se font toujours entre les formes acide ou basique du soluté et les espèces issues de l'autoprotolyse du solvant. Ainsi, l'existence de certains composés en solution est conditionnée par le type de solvant utilisé.

Ainsi HCl n'existe pas dans l'eau, mais existe dans l'acide éthanoïque.

## 1.6 Le cas de l'eau

L'eau, comme on l'a vu tout au long de ce bref exposé, est un solvant polaire, du fait que les liaisons OH sont polarisées, et est un solvant protique, du fait qu'il a deux H portant des  $\delta+$ . Il est de plus très dispersant, ce qui lui permet de très bien solubiliser les produits comme HCl.

## 1.7 Classification, règle de miscibilité

	Formule	Protique polaire	Aprotique polaire	Aprotique apolaire
Eau		✓	×	×
Cyclohexane		×	×	✓
Éthanol		✓	×	×
Dichlorométhane		×	✓	×

Solvant	$\mu(D)$	$\epsilon_r$	Type
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
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

TABLE 1 – Classification de divers solvants usuels.

Un solvant polaire est plus miscible avec un solvant polaire, et inversement. Sinon ils ont tendance à rester entre eux parce que c'est énergétiquement plus favorable.

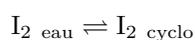
*Les propriétés que l'on vient de définir permettent de prévoir les effets d'un solvant sur un soluté. Nous allons voir maintenant qu'il est possible de mettre à profit ces propriétés lors d'une synthèse.*

## 2 Utilisations des solvants

### 2.1 Coefficient de partage

L'expérience montrée en introduction a permis de démontrer qu'un soluté en présence de deux solvants pouvait se retrouver dans des proportions différentes dans ces solvants. Dans cette partie, on va déterminer quantitativement ces proportions.

Prenons comme exemple l'équilibre de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane :



On définit la **coefficient de partage** comme étant la constante d'équilibre de cette réaction :

$$P = \frac{[I_2]_{\text{cyclo}}}{[I_2]_{\text{eau}}}$$

Cette constante traduit l'affinité d'un soluté par rapport à un solvant organique relativement à l'eau.

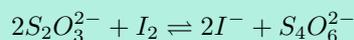
### Mesure du coefficient de partage du diiode

✎ Florilège de chimie pratique, Daumarie

⊖ 5 min

Dissoudre 1 g de diiode dans 200 mL d'eau. Une grande partie du diiode ne devrait normalement pas s'être dissoute. Ajouter 20 mL de cyclohexane. La phase aqueuse jaune pâle devient incolore et la phase organique devient fushia.

Extraire la phase aqueuse et la doser avec du thiosulfate de sodium à 0.1 M. On a la réaction :



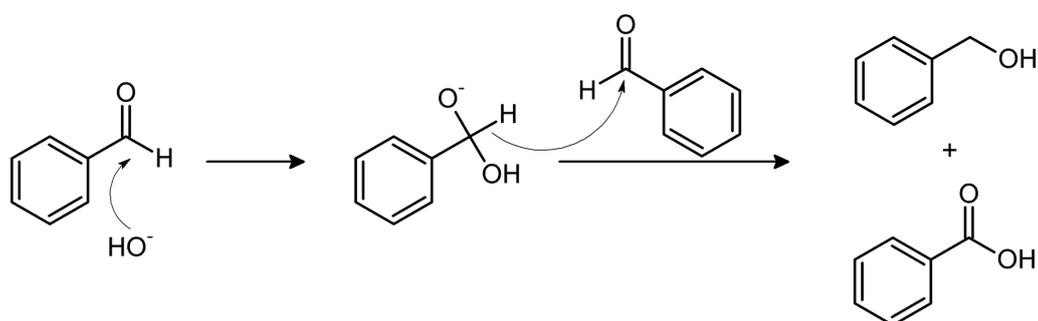
En déduire la quantité de diiode dans la phase aqueuse.

On connaît la quantité de diiode totale, on connaît la quantité de diiode en phase aqueuse donc on connaît la quantité de diiode en phase organique. En déduire le coefficient de partage après avoir converti ces quantités en concentrations.

On dose le  $I_2$  au thiosulfate pour quantifier le coefficient de partage. On trouve (normalement) que le diiode est 8 fois plus présent dans le cyclohexane que dans l'eau, ce qui est prévisible puisque le diiode est apolaire comme le cyclohexane.

## 2.2 Stratégie de synthèse organique

On vient de voir à quel point un soluté pouvait interagir différemment avec deux solvants différents. On se propose maintenant d'illustrer cela dans un synthèse organique. Pour cela, on utilise comme exemple la réaction de Cannizzaro :



### Réaction de Cannizzaro

✎ Blanchard

⊖

Faire réagir du benzaldéhyde en présence de diéthyléther (solvant apolaire aprotique) et de soude.

### 2.2.1 Séparation : Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide se base sur la différence de solubilité d'un soluté avec une phase aqueuse et une phase organique. Le **solvant d'extraction** doit solubiliser le soluté sans être miscible dans le solvant d'origine.

On parle de *lavage* si on fait passer les impuretés dans l'autre phase, et d'*extraction* si on fait passer le produit d'intérêt dans l'autre phase.

### Extraction liquide-liquide

☞ Blanchard p301

⊖ 2 min

Réaliser l'extraction dans une ampoule à décanter de ce qu'on a obtenu en préparation. La phase aqueuse est la plus dense. Récupérer les deux phases dans un erlenmeyer.

*En pratique, il faut laver la phase organique avec de l'eau jusqu'à avoir un pH neutre puis éliminer  $Et_2O$  par évaporateur rotatif mais on ne le fait pas ici.*

La solution aqueuse est fortement basique et l'acide benzoïque est déprotonné. On peut le reprotonner et le faire précipiter par ajout d'un acide fort jusqu'à atteindre un pH proche de 1 tout en refroidissant le milieu avec un bain glacé.

## 2.2.2 Purification : recristallisation

On est en présence d'un solide avec des impuretés dans une phase liquide. La recristallisation a pour but de purifier le solide. Pour cela, il faut choisir un solvant tel que

- le solide et ses impuretés soient solubles à chaud dans le solvant
- seules les impuretés y soient solubles à froid
- la température d'ébullition des impuretés dans le solvant est inférieure à celle du fusion du solide recristallisé
- le solvant est inerte chimiquement

Ainsi, lorsqu'on ajoute le solvant et qu'on chauffe le milieu réactionnel, le solide et ses impuretés se dissolvent dans le solvant. Ensuite, on laisse le milieu se refroidir et le solide précipite de nouveau tandis que les impuretés restent dissoutes dans le solvant.



### Recristallisation

☞ Blanchard p302

⊖ 5 min

Précédemment, on a fait précipiter l'acide benzoïque en ajoutant de l'acide fort dans la phase aqueuse jusqu'à avoir un pH proche de 1 tout en refroidissant le milieu.

On se retrouve alors avec des cristaux d'acide benzoïque impurs. On les filtre sur Büchner en les lavant à l'eau froide puis on fait une recristallisation dans une solution aqueuse d'éthanol (1 :5).

## 2.2.3 Caractérisation : CCM (optionnel)

Une CCM consiste à séparer les constituants d'une solution par différence d'affinité entre une phase fixe (phase stationnaire en aluminium, verre...) recouverte d'une couche mince d'adsorbant (silice, alumine...) et une phase mobile (l'éluant).

La séparation se fait par capillarité de sorte à ce que chaque composé aient une vitesse de migration différente. Ces vitesses dépendent essentiellement des interactions entre le composé et la phase stationnaire et de la solubilité des composés dans la phase mobile.

Le choix de l'éluant est crucial pour avoir un rapport frontal pouvant être exploité quantitativement et est souvent un mélange de deux solvants.



**CCM**

✎ Blanchard

⊖ 2 min

On effectue deux dépôts de jaune de tartrazine sur 2 plaques de silices distinctes. L'une d'elle est mise à éluer dans une cuve contenant de l'éther de pétrole, l'autre dans de l'acétone. La différence de rapport frontal met en évidence l'influence du solvant : le colorant migre avec l'acétone qui est un composé polaire, et reste fixe avec l'éther de pétrole, solvant fortement apolaire.

**2.3 Cinétique**

Nous allons ici montrer le rôle du solvant dans la cinétique d'une réaction.



La manipulation étant longue, on écrit la réaction bilan, on mentionne que l'on effectue un suivi conductimétrique et on va lancer la manip.

La réaction suit un mécanisme en deux étapes appelé substitution nucléophile monomoléculaire (SN1), suivie d'une déprotonation.

Compétition entre SN1 et SN2 pour les halogénures secondaires, c'est le solvant qui, par stabilisation du carbocation de transition, favorise l'une ou l'autre réaction. Par exemple, le DMSO est un solvant de choix pour les SN2 (et Wittig, mais chuuuut). Le programme fait mention des propriétés cinétiques et stéréochimiques des substitutions. On utilise la loi empirique d'Arrhénius pour interpréter les résultats expérimentaux :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Ainsi plus l'énergie d'activation est basse, plus la réaction est rapide. Cependant le solvant peut changer l'énergie d'activation comme nous allons le voir !

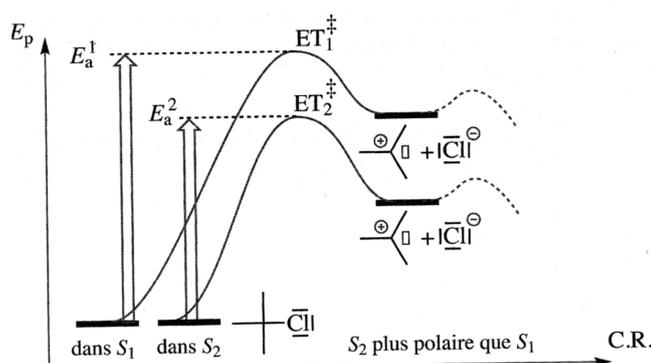


FIGURE 1 – Illustration de l'abaissement de l'énergie d'activation d'une SN1 par stabilisation du carbocation intermédiaire

**Hydrolyse du bromure/chlorure de tertibutyle**

✎ Florilège de chimie pratique

⊖ 1h+5mn en leçon

**Matériel :** Conductimètre + acquisition numérique + Bain thermostaté + KCl + acétone + 2-bromo,2-méthylpropane

Le réactif est hydrolysé en 1,1-diméthyléthan-1-ol

Dans un bain thermostaté à 40, faire les courbes de cinétiques dans 3 solutions (45, 40 et 35% en pourcentage massique d'eau), et faire 10 mn d'acquisition par courbe.

En leçon, suivi d'une réaction à 50%

**Objectif :** relier la cinétique au solvant.

### Remarques :

La première étape, cinétiquement déterminante, est une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif tBuCl. L'avancement de la réaction obéit donc à l'équation suivante :

$$\xi(t) = \xi_f(1 - e^{-k_1 t})$$

En effectuant un suivi cinétique par conductimétrie, on peut déterminer  $k_1$  pour différentes conditions expérimentales et ainsi étudier l'influence du solvant sur sa valeur.

$$\sigma(t) = \lambda_{H^+}[H^+] + \lambda_{Cl^-}[Cl^-] = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})\xi(t)$$

## 2.4 Solvants et chimie verte

Slides sur la chimie verte.

Toujours les mêmes exemples, CO<sub>2</sub> supercritique pour la caféine (si P augmente, il est plus solubilisant), utilisation de solvants peu volatils, éviter les solvants trop toxiques pour l'homme/pour l'environnement,...

On peut donner quelques exemples classiques :

- le 2-méthyltétrahydrofurane est un solvant organique apolaire aprotique qui peut remplacer le toluène et le THF. Il est issu de sources renouvelables (sucre de cannes).
- Le 1,3-propanediol (synthétisé à partir de glycérol ou de sucre de maïs) est polaire et protique. De plus il est biodégradable et faiblement toxique.

Remarque : Le dichlorométhane est le moins toxique des chlorométhanes.

## Conclusion

Technique	Propriété physique
Chromatographie sur couche mince	compétition éluant/substrat
Distillation	utilisation azéotrope éthanol-eau
Électrolyse	mur du solvant
Extraction liquide-liquide	miscibilité et partage
Mécanisme réactionnel	stabilisation IR
Réaction acide/bases	effet nivellement
Recristallisation	différence de solubilité chaud/froid
Spectroscopie	décalage des raies
Titrages	solvatochromie

**Ouverture :** Les influences du solvant sur la réaction à laquelle il participe sont nombreux, aussi aurait-on pu évoquer, au même titre que l'impact cinétique, l'effet d'un ajout de solvant inerte sur le déplacement d'un équilibre de réaction, le rôle du solvant comme tampon thermique ou encore l'influence du solvant sur la sélectivité de la réaction.