

LC19 Solvants

Extraits des rapports de jury :

Aucun, c'est une nouvelle leçon

Bibliographie :

Chimie tout en un PCSI Dunod nouveau programme

HPrépa Chimie PC/PC*

Florilège de chimie pratique

HPrépa Chimie PCSI

Niveau :

Classes préparatoire

Pré-requis :

- Forces intermoléculaires
- Moment dipolaire
- Mécanismes réactionnels
- Indicateurs colorés

Idées à faire passer :

- Grandeurs caractéristiques d'un solvant
- Expliquent les propriétés des solvants
- Importance au niveau expérimental
- Chimie verte

Introduction :

grande majorité des réactions chimiques → en phase liquide, souvent si un réactif sous forme solide → dissoudre dans un solvant. on utilise des solutions. Réaction se fait souvent en une seule phase.

Définitions :

Solution : espèce physico-chimique dans laquelle un constituant (le solvant) est en net excès. Les constituants présents en faible quantité sont les solutés.

La composition d'une solution en soluté peut être indiquée en précisant la concentration (molaire) volumique c en soluté, exprimée en mol.L^{-1} .

$$c = \frac{n}{V}$$

Rôles du solvant :

1. dissoudre les réactifs intervenant dans une réaction chimique et ainsi de permettre la rencontre des molécules réagissantes au sein d'une même phase
2. purifier ou isoler un produit

I- Caractéristiques des solvants

Définition :

Solvatation: une étape de création d'interactions attractives stabilisantes entre le solvant et le soluté.

Objectif : savoir si les solutés seront efficacement solvatés → dépend des caractéristiques du solvant. principalement trois caractéristiques:

- La permittivité relative ϵ_r
- Le moment dipolaire
- L'aptitude à établir des liaisons hydrogènes

I.1. La permittivité relative ϵ_r ou constante diélectrique

$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0$ est

- permittivité du solvant ϵ
- permittivité du vide ϵ_0 .

Nombre **sans dimension**, caractéristique du milieu ; permet d'estimer les forces électrostatiques entre deux espèces chargées.

Loi de Coulomb, dans un milieu de constante diélectrique ϵ , il s'exerce entre deux charges q_1 et q_2 éloignées d'une distance r une force de module $F = \frac{q_1 q_2}{4 \pi \epsilon r^2}$ dirigée selon la droite qui porte les charges.

Plus la constante diélectrique est élevée, moins la force qui s'exerce entre les deux charges est importante et plus il est probable de rencontrer dans le solvant considéré des ions libérés de leur contre-ion. Par contre dans les solvants de faible constante diélectrique, les ions sont rencontrés sous forme de paire d'ions de type $A^{m+}B^{m-}$ à cause d'une importante interaction d'attraction mutuelle.

Définitions :

- Solvant non dissociant : solvant dans lequel existent des paires d'ions non séparés.
- Solvant dissociant : solvant dans lesquels les ions sont séparés (ils ont gagné leur autonomie compte tenu de la faible interaction d'attraction mutuelle).

ϵ_r	Type de solvant
<10	Non dissociant
$10 < \epsilon_r < 40$	Moyennement dissociant
>40	Totalement dissociant

L'eau est un solvant fortement dissociant $\epsilon_r=80$

Exemple : NaCl dans l'eau

Na^+ en contact avec Cl^- \rightarrow deux ions distants de 0.42 nm.

énergie d'interaction dans l'eau $U = -\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0 r \epsilon_r} = -7.10^{-21} J$.

Grandeur à comparer avec $k_B T$ qui estime l'ordre de grandeur de l'énergie échangée au cours des chocs (par exemple entre les ions et le solvant). A 298K $\rightarrow 4.1 \cdot 10^{-21} J \rightarrow$ même ordre de grandeur \rightarrow conclusion : de simples chocs avec le solvant suffisent pour séparer deux ions.

I.2. Le moment dipolaire

Rappel : molécule constituée d'atomes d'électronégativités différentes \rightarrow création de charges partielles positives (sur les atomes les moins électronégatifs) ou négatives. moment dipolaire est dirigé du barycentre des charges $-$ vers les charges $+$ et proportionnel à la charge partielle et à la distance entre les atomes.

Définition :

Solvant ionisant : solvant constitué par des molécules possédant un important moment dipolaire.

Une importante valeur du moment dipolaire des molécules constituant un solvant explique l'efficace solvatisation des ions ou des molécules possédant un moment dipolaire par établissement d'interactions stabilisantes de type ion-dipôle ou de type dipôle dipôle).
L'intensité des interactions ions solvant est d'autant plus forte que la charge de l'ion est élevée et sa taille est faible



Définition :

- Solvant polaire : solvant qui possède un moment dipolaire fort
- Solvant apolaire : solvant qui possède un moment dipolaire faible.

ordre croissant global de polarité des solvants:

- **Alcane < éthers < cétones/esters < alcools < eau et acides carboxyliques**

solvant	$\mu (D)$	ϵ_r
eau	1,85	78,5
cyclohexane	0	2
éther diéthylique	1,15	4,2
acétone	2,88	20,7
éthanol	1,69	24,8

1.3. Proticité du solvant

Définition :

- Solvant protique : solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de protons H^+ (possédant un atome d'hydrogène H polarisé positivement).
- solvant aprotique : solvant ne possédant pas cette propriété.

eau, alcools acides carboxyliques → solvants protiques.

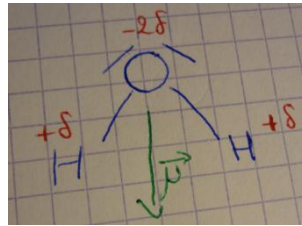
Les solvants protiques établissent des liaisons hydrogène, notamment avec les anions éventuellement présents dans le milieu, leur assurant une bonne solvatisation.

II- Dissolution d'un composé, solvation.

II.1- Le solvant eau

II.1-a) Caractéristiques de l'eau :

Structure de Lewis :



molécule coudée. deux doublets libres sur l'atome d'oxygène et des liaisons O-H fortement polarisées $+δ$ sur les atomes d'hydrogène et $-2δ$ sur l'atome d'oxygène. Cette polarisation importante explique son fort moment dipolaire ($μ=1.4$ D). Elle possède aussi une constante diélectrique élevée ($ε_r=80$).

→ solvant dissociant, protogène et très polaire donc les ions y sont nombreux.

II.1-b) Les étapes de la dissolution :

- Ionisation : créations d'une paire d'ions
- Dissociation : séparation de la paire d'ion
- Solvatation : établissement d'interactions attractives stabilisantes entre les ions et le solvant (on parle d'hydratation dans le cas de l'eau)

Exemple : cas du chlorure d'hydrogène dans l'eau

- Ionisation $HCl \rightarrow H^+Cl^-$
- Dissociation $H^+Cl^- \rightarrow H^+ \cdots Cl^-$
- Solvatation $H^+ \rightarrow H^+(aq)$ $Cl^- \rightarrow Cl^-(aq)$

- phase d'ionisation → favorisée par les solvants de forts moments dipolaire
- phase de dissociation → favorisée lorsqu'un solvant possède une forte permittivité relative (solvant dissociant).
- phase de solvatation → favorisée lorsqu'un solvant possède un fort moment dipolaire et une forte permittivité relative.

Définitions :

- Un électrolyte fort est une substance ionique ou partiellement ionique dont la dissolution se traduit par un passage total en solution sous forme d'ions solvatés.
- Un électrolyte faible est une substance dont la dissolution conduit à un équilibre entre espèces ioniques solvatés et composé non dissocié électriquement neutre.

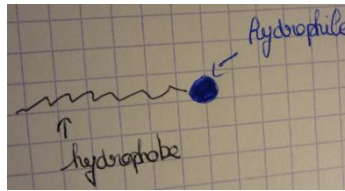
II.1-c) Composés hydrophiles, hydrophobes et amphiphiles

Définitions :

- Un composé hydrophile est un composé se dissolvant bien dans l'eau.
- Un composé hydrophobe est une espèce insoluble dans l'eau

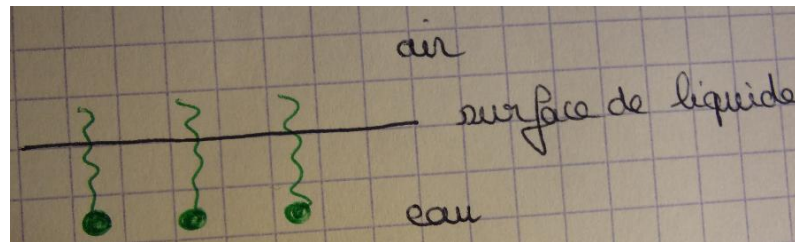
Composés amphiphiles

Certaines substances présentent dans leur structure une partie hydrophobe (souvent sous la forme d'une longue chaîne carbonée) et une partie chargée hydrophile. C'est par exemple le cas des savons.

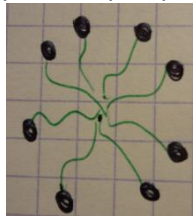


Dissoutes dans l'eau, les molécules amphiphiles peuvent :

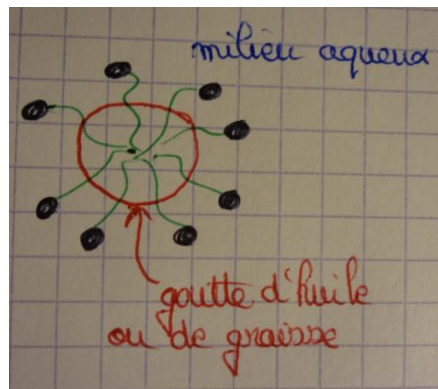
- Soit se répartir à la surface de la solution en orientant leurs parties hydrophiles vers l'intérieur et hydrophobes vers l'extérieur → diminuer la tension superficielle de l'eau et de favoriser la formation de bulles et donc de mousses



- Soit se regrouper en amas sphériques → micelles, dans lesquelles les parties hydrophiles sont regroupées vers l'extérieur et les parties hydrophobes vers l'intérieur.



→ permet la solubilisation de composés comme les huiles ou les graisses insolubles dans l'eau à l'intérieur de la micelle. → usage des composés tensioactifs comme détergents.



II.2. Solvatation en milieu non aqueux.

solvatation peut avoir lieu dans d'autres solvants que l'eau. L'introduction d'une substance dans un solvant s'accompagne des étapes d'ionisation et de dissociation si les propriétés du solvant le permettent (moment dipolaire élevé et permittivité relative élevée) suivies d'une étape de solvatation (établissement d'interactions attractives entre le constituant et le solvant). Si les propriétés du solvant ne permettent pas le processus d'ionisation/dissociation, l'introduction de la substance se limite à la phase de solvatation.

II.3. Solubilité d'un constituant, miscibilité entre deux solvants :

Les interactions intermoléculaires influencent la solubilité d'un constituant dans un solvant et la miscibilité entre deux solvants. L'aphorisme « Qui se ressemble, s'assemble » s'applique à la solubilité d'un constituant ou à la miscibilité entre deux solvants → une molécule pourra se dissoudre dans un solvant possédant des caractéristiques similaires en termes de polarité et/ou proticité.

Ions solvatés de façon différente par les différents types de solvants.

- Solvants polaires protiques → solvatent fortement les anions, par établissement de liaisons hydrogènes.
- Solvants polaires aprotiques qui possèdent des doublets non liants (par exemple sur un atome d'azote ou d'oxygène) → solvater fortement les cations et peu les anions → on y observe des anions généralement réactifs.

Les petites molécules polaires sont généralement solubles en solvant polaire mais rarement solubles en solvant apolaire. molécules apolaires sont généralement solubles en solvant apolaire mais rarement solubles en solvant polaire.

Exemples :

- L'eau et l'éthanol sont deux solvants totalement miscibles en toute proportion (ce sont deux solvants polaires protiques),
- Le diiode I₂ (apolaire) est peu soluble dans l'eau (solvant polaire protique) alors qu'il est très soluble dans le cyclohexane (solvant apolaire aprotique).

De façon générale, une solution aqueuse n'est pas miscible à un solvant organique (de type éther, hydrocarbure...)

type de solvant	exemples
polaire protique	eau <chem>O</chem> alcools -OH acides carboxyliques -COOH
polaire aprotique	diméthylsulfoxyde (DMSO) <chem>CSC(=O)C</chem> diméthylformamide (DMF) <chem>CN(C)C=O</chem> propanone <chem>CC(=O)C</chem>
apolaire aprotique	cyclohexane <chem>C1CCCCC1</chem> , hexane <chem>CCCCCC</chem> toluène <chem>Cc1ccccc1</chem> éther oxyde (par exemple tétrahydrofurane) <chem>C1CCOC1</chem>

III- Les solvants en chimie expérimentale

III.1. L'ampoule à décanter : extraction liquide liquide

Objectif : fin d'une réaction chimique → plusieurs produits obtenus et mélangés dans la même phase → transférer de façon aussi sélective que possible une substance A d'un solvant S qui contient de nombreux solutés vers un solvant S' non miscible à S et dans lequel A est le seul (ou quasiment seul) soluté.

Laver une solution organique par une phase aqueuse → éliminer les impuretés les plus solubles dans l'eau → utilisation d'une ampoule à décanter

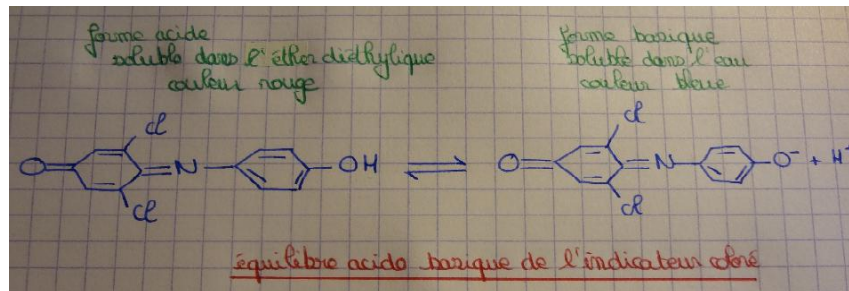
Souvent utilisation d'une phase aqueuse et d'une phase organique car non miscibles.

Expérience : Illustration colorée du principe d'une ampoule à décanter par le 2,6-dichloroindophénol

plupart des solutés incolores → difficile d'interpréter ce qui se produit dans une ampoule à décanter lorsqu'on agite.

But de l'expérience : illustrer simplement les concepts que l'on rencontre dans des montages de chimie organique :

1. principe d'une ampoule à décanter
2. solubilité d'espèces chargées ou neutres dans différents solvants
3. conséquences d'un changement du pH de la phase aqueuse sur la solubilité



forme acide du 2,6-dichloroindophénol → rubis en solution aqueuse, très soluble en phase organique.

base conjuguée → bleue en solution aqueuse, très soluble dans l'eau car ionique.

Au cours de l'extraction, la couleur caractérise l'état de l'indicateur (forme acide ou basique) et le solvant dans lequel il est dissous majoritairement (l'autre restant incolore).



Petite remarque sur la manip au cas où on pose la question : Pour mélanger uniquement la phase aqueuse, il suffit de l'extraire, de la mélanger et de la reverser dans l'ampoule à décanter.

Principe d'une ampoule à décanter :

- Ajouter du solvant d'extraction dans le milieu.
- Agiter vigoureusement (dégazer)
- Séparation des deux solvants par décantation

Distribution du solvant dans chaque phase → coefficient de partage $K^o = \frac{[A]_{S'}}{[A]_S}$

Avec $[A]_{S'}$ et $[A]_S$ les concentrations en A à l'équilibre dans les solvants S' et S.

$K^o \gg 1$ → extraction de A du solvant S vers le solvant S' est très efficace.

position relative des deux phases → dépend des masses volumiques des deux solvants S et S'.
 solvants organiques de densité supérieure à 1 (solvants chlorés...) → sous la phase aqueuse
 solvants organiques de densité inférieure à 1 (éthers oxydes, cyclohexane...) → sur la phase aqueuse.

III.2. Recrystallisation

Définition :

méthode de purification des solides fondée sur la différence de solubilité entre un produit à purifier et d'éventuelles impuretés dans un solvant judicieusement choisi.

Comme toute étape de purification, la recrystallisation engendre des pertes : le choix du solvant est primordial pour limiter au maximum les pertes tout en assurant une purification satisfaisante.

En pratique, solide à purifier placé dans un minimum de solvant chaud nécessaire à sa solubilisation complète → ballon muni d'un réfrigérant à eau → éviter de respirer des vapeurs de solvant chaud. Une fois la solubilisation réalisée, on laisse refroidir le contenu du ballon jusqu'à apparition (recrystallisation) du solide purifié. solide purifié → isolé par essorage.

impuretés	ce qu'il faut faire
insolubles dans le solvant chaud	→ filtrer la solution chaude
solubles dans le solvant chaud et partiellement solubles dans le solvant froid	→ filtrer la solution froide
très solubles dans le solvant à chaud et peu solubles dans le solvant à froid	→ ne sert à rien

Choix du solvant → primordial → choisir un solvant de recristallisation présentant des similitudes avec le solide à purifier en termes de propriétés physico-chimiques. Plusieurs essais sont réalisés avant de valider le choix d'un solvant (ou d'un mélange de solvants).

On peut résumer les caractéristiques précises du solvant retenu :

- solide à purifier → ne doit pas réagir avec le solvant de recristallisation
- solubilité à chaud du solide à purifier → 5 fois supérieure à la solubilité à froid
- impuretés organiques demeurent solubles à froid ou sont non solubles à chaud
- *température d'ébullition du solvant est inférieure au point de fusion du solide à purifier (sinon une phase huileuse est susceptible d'apparaître)*
- solvant → le moins toxique possible

III.3. Chromatographie sur couche mince (CCM)

→ technique de caractérisation ou d'extraction (colonne de chromatographie)

fondée sur la différence d'affinité entre les constituants d'un mélange :

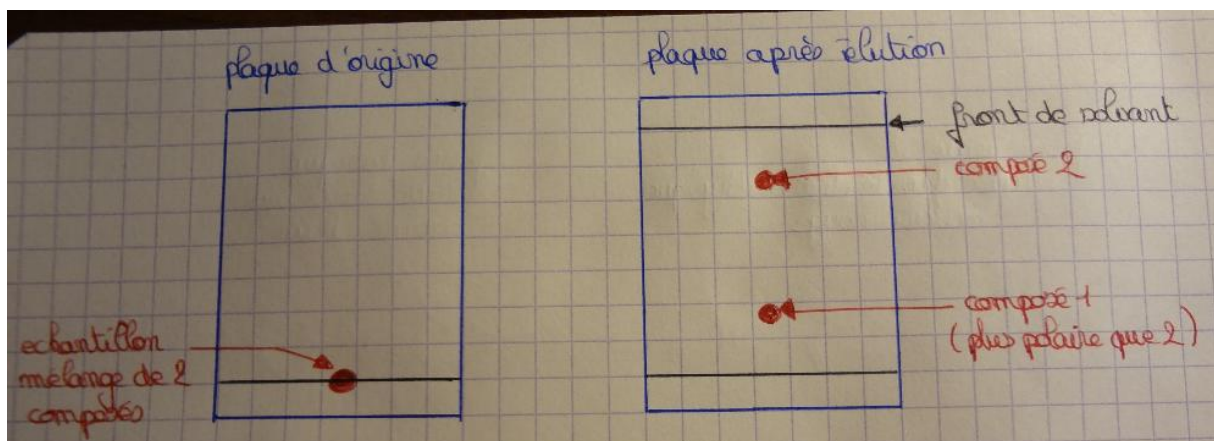
- phase solide (silice, alumine, cellulose)
- solvant liquide (éluant).

échantillon à analyser, extraire ou séparer → déposé à la surface d'une phase solide (=phase stationnaire) constituée par une couche de gel de silice, d'alumine ou de cellulose (solide polaire) fixée sur une plaque de verre, matière plastique ou aluminium.

L'échantillon liquide déposé sur la phase solide y est adsorbé, c'est-à-dire qu'il établit avec la surface solide des interactions attractives dont l'intensité augmente généralement avec la polarité de l'échantillon liquide déposé → la silice adsorbe plus fortement un acide carboxylique qu'un éther oxyde et plus fortement un éther oxyde qu'un hydrocarbure aliphatique.

plaque chromatographique → placée dans une cuve adaptée contenant un solvant (dit solvant éluant, ou encore phase mobile). Le solvant éluant monte le long de la plaque chromatographique (essentiellement par capillarité), et entraîne derrière le front de solvant, chaque constituant initialement déposé sur la phase stationnaire, avec une efficacité variable en fonction de la substance déposée.

Montrer en vrai plaque (ici aluminium et silice)



Arrêter expérience → éluant à environ 1 cm du bord supérieur de la plaque chromatographique.

- substances de faible polarité → plus facilement entraînée par le solvant sur la plaque chromatographique → observées en haut de la plaque
- substances de forte polarité migrent moins efficacement sur la plaque chromatographique → sont observées en bas de la plaque.

La technique permet de séparer les constituants déposés sur la phase stationnaire en fonction de leur polarité.

L'aptitude migratrice d'un constituant est évalué en chromatographie sur couche mince par le rapport frontal R_f défini par : $R_f = \frac{d_{cons}}{d_{solv}}$

D_{sub} : distance parcourue par le constituant

D_{solv} : distance parcourue par le solvant

entraînement des constituants par l'éluant expliqué par deux phénomènes :

- Les constituants déposés sur la phase stationnaire ont tendance à se distribuer entre les deux phases : la phase fixe polaire et le solvant mobile de polarité choisie (plus ou moins polaire)
- Les molécules de solvant éluant cherchent à s'adsorber de façon compétitive avec le constituant déposé : lorsqu'elles sont parvenues à remplacer sur la phase stationnaire les constituants initialement déposés, ceux-ci sont poussés et contraints à la migration.

Le choix du solvant est là encore primordial si on souhaite une séparation efficace.

- l'augmentation de polarité du solvant éluant a tendance à augmenter la capacité de migration des substances déposées sur une phase stationnaire de type silice ou alumine.

Conclusion

- Catalyse par transfert de phase
- IRM
- Conduction de l'électricité par mouvement d'ions

A part l'eau, aucun solvant n'est inoffensif. Ils ont un impact non négligeable sur les organismes vivants et peuvent être cancérigènes, mutagènes ou reprotoxique (CMR). Les solvants représentent près du tiers des composés organiques volatils (COV) émis dans l'atmosphère.

concept de chimie verte → développé au début des années 1990 → chimie soucieuse de l'environnement et du développement durable.

Principes :

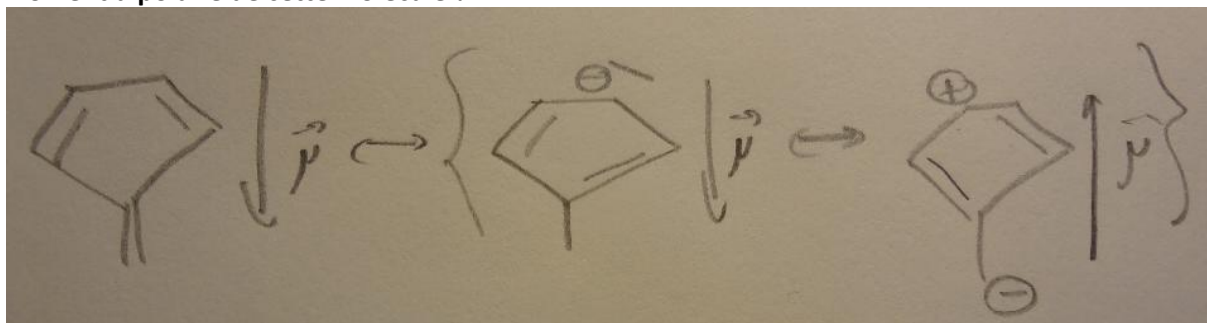
1. économiser au maximum les ressources,
2. minimiser les rejets
3. bannir les substances toxiques ou potentiellement néfastes pour l'environnement.

solvants encore largement utilisés en chimie organique → chimie verte propose de réaliser un maximum de réactions dans le solvant eau (le moins toxique des solvants) ou en absence de solvant. Certaines réactions ne pouvant pas être observées dans l'eau, la recherche consiste à utiliser le solvant le moins toxique possible et il existe des alternatives acceptables, visant notamment à ne plus utiliser les solvants chlorés (toxiques) ou certains éthers-oxydes (dangereux par formation de peroxydes explosifs). On essaye maintenant de remplacer les solvants organiques usuels par des solvants organiques d'origine végétale, appelés agro solvants. Ceux-ci constituent une alternative à l'épuisement du pétrole mais c'est aussi un moyen de diminuer les dangers pour la santé et de réduire les coûts de recyclage. D'ailleurs quand on va sur les sites sur lesquels on achète les produits

pour la chimie, comme Aldrich par exemple, il y a un onglet qui propose des alternatives meilleures pour l'environnement.

Questions

1. **Calculer la concentration de l'eau dans l'eau pour prouver que c'est bien l'espèce majoritaire.** → $\rho=1\text{kg/dm}^3$ $c=n/V=55\text{mol/L}$ donc l'eau est bien majoritaire
2. **Réaction de Williamson entre l'éthanolate et le cyclohexane** → éthanolate va être soluble dans l'eau mais pas le cyclohexane qui est un solvant apolaire. **Comment faire pour que la réaction ne se fasse pas juste à l'interface ?** → mélanger ou faire la catalyse par transfert de phase
3. **Comment mesurer expérimentalement la permittivité diélectrique d'un milieu ?**
4. **AgCl à dissoudre dans l'eau, quelles sont les étapes ?** → ionisation, dissociation, solvation
5. **Quel est le produit de solubilité correspondant ?** → $K_s=[\text{Ag}^+].[\text{Cl}^-]$ comment le déterminer → faire de la conductimétrie (on mesurera juste Ag^+ et Cl^- libres en solution) Après on fait un dosage où là on dose tous les ions (solvatés et autres) et on en déduit K_s
6. **Moment dipolaire de cette molécule ?**



C'est difficile à savoir. On regarde toutes les formes mésomères possibles. Il y en a avec un moment dipolaire vers le bas et d'autres avec un moment dipolaire vers le haut. Regarder le poids de la plus probable. Dans celle du milieu on a 1 cycle à 6 électrons => aromatique donc stable. Dans celle de droite cycle à 4 => anti aromatique non stable. Donc moment dipolaire vers le bas

7. **pKa de l'éthanol et de la propanone ?** → alcool 16 et cétone 20 attention la vraie définition de protique c'est qui peut établir des liaisons hydrogène
8. **Pourquoi est ce que le dichloroindophénol est coloré** → à cause des doubles liaisons effets bathochrome ou hypsochrome
9. **Comment filtrer à chaud ?** → Il faut chauffer l'entonnoir
10. **Plutôt que de dire qui se ressemble s'assemble, plutôt dire : les semblables dissolvent les semblables**
11. **Inclure le II dans le I** → évitera des redites et laissera du temps pour d'autres manip.
12. **Faire une recristallisation**