

LC15 - Solvants (CPGE)

Clément (de la Salle et Colléaux)

18 juin 2020

Niveau : CPGE

Bibliographie

- | | |
|---|----------------------------------|
| ✦ J'intègre Chimie MPSI - PTSI, tout-en-un | La base |
| ✦ JFLM 1 | Manip introductive p.246 |
| ✦ Chimie organique expérimentale, Chavanne | Manip de chromato p.271 |
| ✦ Techniques expérimentales en Chimie, BCÉM-SQ | protocole extraction p.97 |
| ✦ Petit lien des familles | Sur la toxicité des solvants p.5 |
| ✦ <i>Florilège de chimie pratique</i> , Daumarie | coefficient de partage p.125 |

Prérequis

- Électronégativité/polarité
- Liaisons chimiques
- Techniques expérimentales
- Électrostatique

Expériences



Table des matières

Table des matières	1
1 Propriétés d'un solvant	3
1.1 Caractéristiques	3
1.2 Classification des solvants	4
1.3 Solvants et chimie verte	5
2 Choix d'un solvant	5
2.1 Synthèse du produit	5
2.2 Coefficient de partage (isolement du produit)	5
2.3 Recristallisation (purification du produit)	6
2.4 Chromatographie sur couche mince (caractérisation du produit)	7

Programme

Les solvants moléculaires

Grandeurs caractéristiques : moment dipolaire, permittivité relative.

Solvants protogènes (protiques).

Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.

Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants.

Justifier ou proposer le choix d'un solvant adapté à la dissolution d'une espèce donnée, à la réalisation d'une extraction et aux principes de la Chimie Verte.

- Appréhender la notion de solvant, au niveau microscopique à travers les interactions intermoléculaires et au niveau macroscopique par leur utilisation au laboratoire, dans industrie et dans la vie courante.

FIGURE 1 – Programme de MPSI (rien en MP)

Introduction

Définition : Solvant

Un **solvant** est une substance qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans se modifier lui-même.

Définition : Soluté

Un **soluté** est une espèce minoritaire dans le solvant.

Vidéos : celle-là et celle-ci

Pour l'instant, le rôle du solvant en chimie se cantonne à simplement aider à dissoudre les espèces chimiques et faire en sorte qu'elles se rencontrent mieux. Mais en pratique, ses utilisations sont plus diverses :

- Isolement d'un produit
- Purification d'un produit
- Caractérisation d'un produit

Le problème essentiel est de choisir le solvant adapté (souvent ça veut dire un solvant qui solvate bien...). Il faut donc faire des tests pour déterminer empiriquement quel solvant est le meilleur.

Manip' : Migration du diiode en phase organique

Version simplifiée de *JFLM 1 p.246* . On prend deux tubes à essai :

1. Diiode solide dans de l'eau
2. Diiode solide en phase aqueuse + ajouter du cyclohexane (oupsi toluène?)

Secouer les deux tubes : couleur orange dans le premier, et violette dans le deuxième, mais seulement dans la phase orga, avec en plus du diiode surnageant. On voit donc que :

- Les propriétés du diiode ne sont pas les mêmes en fonction du solvant (couleur)
- Le diiode a plus d'affinité avec le cyclohexane
- ~~Le diiode est moins soluble dans le cyclohexane~~ (bah nan dans l'eau?)

But

Dans cette leçon, on va s'attacher à suivre cette manip comme fil conducteur et essayer de l'expliquer

1 Propriétés d'un solvant

1.1 Caractéristiques

Définition : Solvation

La **solvation** d'un soluté est un processus de création d'interactions attractives stabilisantes entre le solvant et le soluté.

Pédagogie

Donner le bilan (cf. récap) et se demander qu'est-ce qu'il se passe pour passer de l'état initial (non solvaté) à l'état final. Construire au fur et à mesure les étapes successives.

Ainsi on distingue plusieurs caractéristiques pour aider ce processus :

Effet ionisant Lorsque la molécule de solvant possède **un moment dipolaire permanent, les ions sont stabilisés lorsqu'ils se séparent**. Pour quantifier cet effet ionisant, on exprime souvent les moments dipolaires en Debye :

$$1 \text{ D} = 3.33 \cdot 10^{-33} \text{ C} \cdot \text{m}$$

OG : L'eau a un moment dipolaire de 1.8 D.

Effet dissociant Lorsque la **permittivité diélectrique du solvant** est forte, l'interaction entre les deux charges du soluté diminue, ce qui favorise leur séparation **et donc la solvation du soluté** :

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

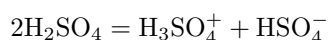
OG : L'eau a une permittivité diélectrique relative $\epsilon_r = 80$ (on considère qu'au dessus de 40 c'est beaucoup). Calcul dans le [Fosset, p.262](#) . On trouve $U \sim k_B T \sim 10^{-21} \text{ J}$.

Proticité Un solvant protique est un solvant potentiellement donneur de proton H^+ . Il peut aider à stabiliser le soluté lorsqu'une liaison H est possible entre les deux.

Exemple : L'eau est un solvant protique.

NB

Les solvants protiques peuvent subir des réactions d'autoprotolyse :



Prenons l'exemple de HCl dans l'eau (ne pas choisir NaCl car le solide est déjà ionisé... Ceci ne met donc pas en évidence le caractère ionisant de l'eau !)

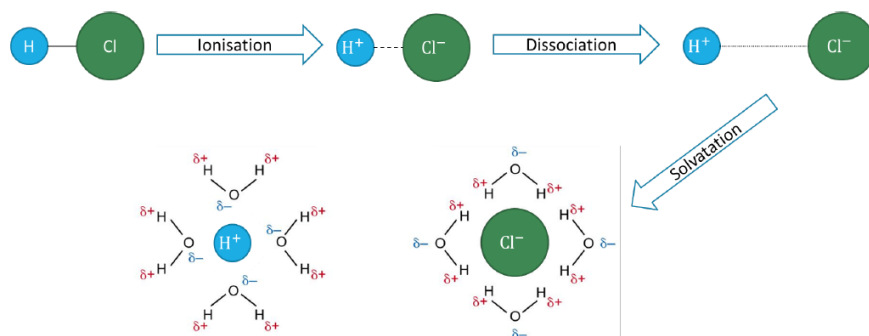






















FIGURE 1.1 – Schéma du processus de solvation de HCl dans l'eau

1.2 Classification des solvants

Ainsi en fonction du soluté, on privilégiera certains types de solvants (c'est l'objet de la deuxième partie). Il faut donc s'amuser à les regrouper en fonction de leur propriétés (y a le DMSO en polaire aprotique) :

Solvant	$\mu(D)$	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	

On précise que apolaire ça veut dire apolaire et aprotique.

■ C'est un peu relou, la plupart des solvants n'ont pas l'air très friendly...

1.3 Solvants et chimie verte

Effectivement, les solvants sont souvent volatils (solvants organiques), inflammables, nocifs... Surtout que les solvants ne participent même pas à la réaction, donc c'est d'énormes quantités de composés que l'on doit jeter. On estime qu'entre 80% et 90% des déchets de l'industrie pharmaceutique sont des solvants! J'ai horreur de balancer des chiffres sans source mais bon... J'ai trouvé ça dans la leçon de 2017.

Autre chiffre : 56% des déchets en industrie pharmaceutique sont des solvants 🚩 *Augé, chimie verte* .

Il est donc crucial de trouver un moyen de trouver des solvants propres ou de les valoriser :

- Meilleur solvant : pas de solvant ! cf. Synthèse d'une chalcone
- Aucun déchet : CO₂ supercritique (mais nécessite beaucoup d'énergie pour l'obtenir)
- Les liquides ioniques, chargés et point de fusion < 100°
- les EMAG (Esters Méthylliques d'Acides Gras) 🚩 *LC03*
- Le 2-méthyltétrahydrofurane issu de la canne à sucre est une bonne alternative au toluène ou au THF
- 1,3-propanediol est biodégradable et faiblement toxique

| Donc les solvants c'est important dans une synthèse pour mettre en contact les réactifs... Mais pas que !

2 Choix d'un solvant

But

On espère montrer que le choix du solvant est important à chaque étape de synthèse et post-synthèse (isolement, purification, caractérisation)! On peut aussi le montrer sur la réaction de Cannizzaro.

2.1 Synthèse du produit

Évidemment c'est là qu'est la première utilité du solvant : il faut solubiliser les réactifs (et éventuels catalyseurs, mais rentrons pas trop dans les détails, j'y connais rien ^^) afin de faciliter leur rencontre.

2.2 Coefficient de partage (isolement du produit)

Il est courant en synthèse de vouloir extraire une ou isoler espèce solvatée. Une des méthodes d'extraction repose sur la différence de solubilité de l'espèce en questions dans deux solvants : c'est **l'extraction liquide/liquide**.

Son principe peut être facilement compris avec les explications de la partie I. Supposons, au hasard, que l'on veuille extraire du diiode solubilisé en phase aqueuse. Pour que l'extraction soit efficace, il faut un solvant dans lequel le diiode soit plus soluble que dans l'eau.

Faisons un petit point sur les caractéristiques du diiode. Le diiode est une molécule apolaire et aprotique, elle aura donc beaucoup plus d'affinité avec un solvant apolaire et aprotique qu'avec un solvant polaire protique.

Liaisons (a)polaires-(a)polaires

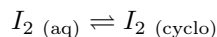
Cette différence d'affinité vient de la différence des énergies mises en jeu lors des interactions de VdW :

Type d'interaction	Énergie de liaison	Exemples
Polaire-polaire	5-25 kJ·mol ⁻¹	HCl - HCl
Polaire-apolaire	2-10 kJ·mol ⁻¹	HCl - I ₂
Apolaire-apolaire	0.05-40 kJ·mol ⁻¹	I ₂ -I ₂

On peut résumer ce tableau par "qui se ressemble s'assemble".

Le diiode sera donc plus soluble dans un solvant apolaire aprotique (tiens comme le cyclohexane c'est marrant) que dans un solvant polaire protique (comme l'eau). Ainsi, si on met en contact la solution d'iode solvaté avec du cyclohexane, le diiode va préférentiellement aller dans la phase organique et le tour est joué. On comprend alors bien le rôle crucial du solvant dans cette étape aussi appelée extraction par solvant.

Pour quantifier cette extraction et savoir précisément quelle proportion de diiode initialement en phase aqueuse est passé en phase organique, on s'intéresse à la réaction :



et on définit le coefficient de partage $K = \frac{[I_2]_{\text{eq (cyclo)}}}{[I_2]_{\text{eq (aq)}}}$. Plus ce coefficient est grand plus l'extraction aura été efficace et tend vers $+\infty$ pour une extraction parfaite.

cette vidéo

On se propose de calculer ce coefficient de partage expérimentalement.

Expérience : Détermination d'un coefficient de partage

🔪 Chimie Tout-en-un MPSI p.274 ou Daumarie

⌚ 10 min

- Dissoudre 1 g (essayer avec moins ?) de diiode solide dans 200 mL . On voit qu'on ne peut pas tout dissoudre. Peut servir $M_{I_2} = 253.80 \text{ g/mol}$
- Rajouter alors 20 mL de cyclohexane, la phase aqueuse jaune pâle se décolore et la phase orga devient fushia
- Introduire ce mélange dans une ampoule à décanter à l'aide d'un entonnoir en verre et procéder à l'extraction liquide-liquide (🔪 *Techniques expérimentales en Chimie, p.97*) :
- 1. Boucher l'ampoule (en haut) et la tenir par une main au niveau du bouchon et une main au niveau du robinet.
- 2. Retourner l'ampoule lentement et ouvrir le robinet pour effectuer un premier dégazage. Le robinet doit être tourné vers une zone innocuée.
- 3. Fermer ensuite le robinet, agiter vigoureusement l'ampoule et dégazer de nouveau. Cette opération est renouvelée plusieurs fois jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de gaz libéré.
- 4. Replacer l'ampoule sur son support et retirer le bouchon
- 5. Attendre que les deux phases se séparent par décantation
- 6. Récupérer la phase aqueuse plus dense et effectuer un titrage colorimétrique par une solution de thiosulfate de sodium à 0.01 mol/L en rajoutant de l'empois d'amidon quand la solution devient jaune pâle.
- On a donc la concentration en diiode dans l'eau donc on en déduit K !

2.3 Recristallisation (purification du produit)

Passage à 30 min

Plutôt privilégier la CCM que la recrist.

Lors d'une recristallisation, on cherche tout d'abord à solubiliser le produit (solide!) en chauffant. Cette première étape a pour but de libérer les impuretés dans le solvant. Ensuite il faut recristalliser le solide en refroidissant. On espère lors de cette deuxième étape que les impuretés restent solubilisées afin d'obtenir un produit plus pur. On sait que pour un solide la solubilité augmente avec T (🔥 LC27)

Il est donc nécessaire de faire le bon choix de solvant :

- Le produit doit être soluble à chaud mais pas à froid
- Les impuretés doivent être plus solubles à froid que le produit d'intérêt (sinon on recristallise aussi les impuretés et c'est useless)

De plus, il vaut mieux en général mettre un minimum de solvant, sinon le solide va avoir plus de mal à recristalliser (la concentration sera plus facilement en dessous de la solubilité) et le rendement de la recristallisation sera pas ouf!

2.4 Chromatographie sur couche mince (caractérisation du produit)

La chromatographie est une technique de caractérisation, mais aussi d'extraction (sur colonne). Elle utilise une phase stationnaire (silice, alumine, cellulose : solides **polaires**) et un solvant liquide (appelé **éluant**). L'éluant entraîne les composants en montant, mais si ces derniers sont polaires, leur plus grande affinité avec la phase stationnaire va remplir leur montée. On observe ainsi des rapports frontaux différents, d'autant plus grands que le composé a une grande affinité avec l'éluant et moins avec la phase stationnaire.

Expérience : Comparaison des CCM du jaune de tartrazine

🔥 Chavanne p.271

⌚ 5 min

On effectue deux dépôts de jaune de tartrazine sur deux plaques différentes. On utilise deux éluants : éther de pétrole (apolaire) et acétone (polaire). **Le jaune de tartrazine ça a l'air plutôt polaire, donc logiquement ça monte plus haut avec l'acétone...**

Questions

Éther diéthylique, quel nom officiel ?

éthoxy-éthane (peroxyde)

DMSO, sa forme respecte la formule de Lewis ? Autre possibilité qui respecte plus la polarité ?

3 doublets non liants sur O et un sur S (forme zwitterionique avec les charges partielles séparées)

La dispersion c'est quoi ?

Si la ionisation c'est "arracher un ion à un cristal" c'est ok mais on arrache les ions 1 par 1 ou paires par paires ?

Différence entre le machin et le machin-méthyl (machin = tétrahydrofurane)

Surtout bio-sourcé et c'est pas CMR (et le vrai nom c'est Methoxycyclohexane)

Deux autres exemples de solvants verts ?

EMAG, CO₂, liquides ioniques

Précision solvant lors de la synthèse (SN1/SN2) / lors du traitement (purification, contrôle de pureté)

Impuretés insolubles à chaud ?

Büchner à chaud ! Mais déconseillé de le faire expérimentalement

Couleur du diiode dans les deux phases ?

Acqueux : brune, orga : violet

Liaison covalente / ionique ?

Covalente : partage d'électron pour former un doublet, ionique : interaction entre deux charges opposées

HCl c'est covalent ou ionique ?

Normalement c'est un gaz donc covalent, mais existe aussi en solide ionique.

Le solvant fait passer d'une liaison covalente à une liaison ionique ?

Ça dépend si la liaison est déjà ionique (genre pour NaCl)

Noms des interactions de VdW ?

Keesom, London, Debye

Interactions polaire / polaire prédominant ?

Comparer les interactions de l'éthane et de l'acide hexanoïque.

Éthane apolaire donc se fout du côté apolaire de l'acide.

Stratégie de choix du solvant vis-à-vis de la réactivité ?

Exemple de la substitution nucléophile ou transestérification

CO₂ comment il solubilise ?

Port de gants pour le diiode ? Autres précautions ?

Cyclohexane sous hotte.

D'autres solvants organiques ?

Toluène

Qu'est-ce que tu fais après extraction (décrire protocole)

Phase acqueuse en dessous et patatati et patata, prendre un volume connu précisément à la pipette.

Comment ça marche l'empois d'amidon ?

Amidon a une structure en hélice. Le diiode peut s'y introduire.

Comment justifier les changements de couleurs, quelle théorie décrit ça ?

Niveaux d'énergies (chimie orbitale), théorie du champ cristallin (champ fort et compagnie)

Thiodène ?

De l'empois d'amidon mélangé à de l'urée.

Pourquoi une ampoule de coulée pour recri ?

Pour minimum de solvant pour pas avoir trop de pertes de solide.

Situation de la leçon, filière ? Chapitre avant, chapitre après ? Première année de prépa (MPSI,PTSI), premier semestre

Avant : forces intermoléculaires (interactions de VdW, liaisons H)

Peut-on assimiler concentration et activité dans l'eau ? Et dans le cyclohexane, la condition est plus ou moins restrictive que dans l'eau pour les concentrations à partir desquelles ce n'est plus le cas ?

Vous avez dit que les interactions de type London sont plus fortes que Keesom : pourquoi ? Dans l'expression de l'énergie d'interaction de Keesom il y a un facteur $kT/hbar$: à quoi c'est dû ? Ca explique le résultat ?

Est-ce que HCl serait autant dissocié dans l'acide éthanoïque que dans l'eau ? Est-ce que l'acide éthanoïque est amphotère ?

Vous avez parlé du THF : quelle est sa formule de Lewis ? Dans quelle catégorie de solvant on le range ? Pourquoi il n'est que peu polaire alors que l'acétone l'est ?

Quels sont les processus de solvation du sucre dans l'eau ?

Quels sont les interactions mises en jeu dans les interactions de Van der Waals ?

Détailler les interactions entre un solvant polaire et une molécule apolaire ?

Différence entre dipole instantané et induit ?

Unité SI d'un moment dipolaire, ODG.

Comment expliquer qu'une grande permittivité augmente le caractère dispersant ?

Mécanisme de Cannizzaro ?

Développer les problèmes environnementaux liés aux solvants.

Ont-ils un rôle sur la cinétique ? Exemples ?

3 types de solvant ? Donner un exemple de chaque. Pour le polaire aprotique, elle attendait le DMSO

Exemple de l'utilité des solvants dans la vie de tous les jours ?

Quelle est le nom de la réaction chimique dans la réaction de Cannizzaro ? Est-ce qu'on a la même chose avec un autre aldéhyde classique ? dismutation

Connaissez-vous un appareil pour enlever le solvant une fois l'extraction faite ? évaporateur rotatif

Quelle est la différence entre une extraction et un lavage ?

Pourquoi l'iode est de couleur différente dans l'eau et dans le cyclohexane ? Comment s'appelle ce phénomène ? Solvatochromie

Comment faire passer l'iode en phase aqueuse ? Avec du triiodure

Quels types de solutés sont solubles dans l'huile ou les corps gras ? Intérêt en cuisine ?

L'huile alimentaire (sur la paillasse) peut-elle avoir été extraite à l'aide un solvant ? C'est probable si ce n'est pas indiqué « huile vierge » sur la bouteille. Si oui, par quel type de solvant ?

Qu'est-ce qu'un liquide ionique ?

Exemple de solvant surcritique ? CO₂ surcritique est actuellement largement utilisé en agroalimentaire (extraction de caféine), ce serait bien d'avoir un peu de culture dessus. Un fluide surcritique n'est pas nécessairement à haute température (31°C pour CO₂)

Une molécule peut-elle être acide et apolaire ? Oui, exemple l'acide fumarique.

Un solvant peut-il être protique et apolaire ? Non, pas de ça au rayon solvant.

Que deviennent les solvants après usage ?

Peut-on mélanger tous les solvants organiques dans les bidons de récupération du laboratoire ? Pourquoi faut-il séparer les solvants halogénés ?

Dosage de I₂ : repérage de l'équivalence ?

Interprétation moléculaire du coefficient de partage de I₂ ?

Explications liaisons H, configuration des atomes ?

Définition proticité ?

Principes de la chimie verte ?

Commentaires

	% KEESOM	% DEBYE	% LONDON
Ne	0	0	100
HCl	9	5	86
HI	0,1	0,5	99,4
NH ₃	34	9	57
H ₂ O	69	7	24

FIGURE 2.1 – Comparaison des poids relatifs des différentes interactions