

LC.15 Solvants

Maria Ubero Gonzalez

June 29, 2020

Contents

1	Dissolution d'un soluté	3
1.1	Approche qualitative	3
1.2	Dissolution	3
2	Caractéristiques d'un solvant	4
2.1	Classification des solvants	5
3	Miscibilité entre deux solvants	6
3.1	Approche qualitative	7
3.2	Coefficient de partage	8
4	Utilisation des solvants	9
4.1	Extraction liquide-liquide	9
4.2	Chromatographie sur couche mince (CCM)	11
4.3	Recristallisation	12
5	Annexes	13

BO MPSI ou PTSI

2. Molécules et solvants

Notions et contenus	Capacités exigibles
Description des entités chimiques moléculaires	
Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Liaison covalente localisée. Ordres de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente.	Établir un schéma de Lewis pour une entité donnée
Liaison polarisée. Molécule polaire. Moment dipolaire.	Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent. Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une molécule ou d'une liaison.
Forces intermoléculaires	
Interactions de van der Waals.	Lier qualitativement la valeur plus ou moins grande
Liaison hydrogène. Ordres de grandeur énergétiques.	des forces intermoléculaires à la polarité et la polarisabilité des molécules. Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence d'interactions de van der Waals ou de liaisons hydrogène intermoléculaires.
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.

Bibliographie :

- PCSI/MPSI/PTSI Dunod tout en un, pag 367.
- "Chimie organique expérimentale", Chavanne pag 152.

Pré-requis :

- Schème de Lewis, liaison covalente,
- tableau périodique,
- liaison polarisée, molécule polaire et moment dipolaire,
- interactions de Van der Waals, liaison hydrogène.

Objectifs :

- 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,
- interpréter la miscibilité ou non-miscibilité de deux solvants.

Introduction

Un solvant est une substance liquide ou supercritique à sa température d'utilisation dont le rôle est multiple en chimie. Il peut servir en tout premier lieu à dissoudre les réactifs intervenant dans une réaction chimique et à permettre la rencontre des molécules réagissantes. Il peut être aussi utilisé dans un objectif de purification et d'isolement d'un produit. Les solvants sont utilisés dans des secteurs très diversifiés tels que le dégraissage, les peintures, les encres, la détergence, la synthèse organique, et représentent des quantités considérables en termes de tonnage et de chiffre d'affaires.

Dans la vie courante, le solvant le plus utilisé est l'eau, du fait de son abondance et de sa non toxicité. Cependant il existe de nombreux autres solvants utilisés notamment en laboratoire. Au lycée on nous a donné le solvant à utiliser, maintenant on va essayer d'expliquer le choix de ces solvants. Nous allons essayer de les classer, de connaître leur caractéristiques concernant les mélanges et enfin quelques-unes de leurs utilisations.

1 Dissolution d'un soluté

1.1 Approche qualitative

Manip. Dissolution de chlorure de sodium NaCl dans différents solvants :

- **Cyclohexane.** Ne se dissout pas
- **Eau.** Se dissout

Manip. Dissolution des cristaux de I_2 dans différents solvants :

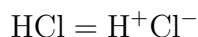
- **Cyclohexane.** Se dissout
- **Solution $K^+ + I^-$.** Formation de I_3^-
- **Eau.** Faible dissolution

Nous allons essayer d'expliquer ces observations tout au long de la leçon.

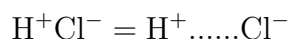
1.2 Dissolution

La dissolution d'un composé dans un solvant consiste à l'entourer de molécules de solvant avec lesquelles il va interagir pour se stabiliser. Plusieurs phénomènes peuvent intervenir alors, si les propriétés du solvant le permettent. Dans le cas de la dissolution de HCl dans l'eau, il s'effectuent les trois étapes suivantes :

- **Ionisation :** création d'une paire d'ions



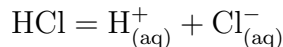
- **Dissociation ou dispersion :** séparation de la paire d'ions



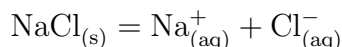
- **Solvatation :** établissement d'interactions attractives stabilisantes entre les ions et le solvant.



Cette dissolution est resumée par :



Dans le cas des composés initialement ioniques comme c'est le cas du chlorure de sodium NaCl, il n'existe pas de phase d'ionisation. L'introduction en solution aqueuse est résumée par :



Cette introduction dans l'eau se limite à une phase de dissociation suivie d'une phase de solvation.

Transition. Maintenant que nous venons de voir les étapes d'une dissolution, nous allons étudier quelles sont les caractéristiques d'un solvant qui peuvent favoriser ou défavoriser ces étapes.

2 Caractéristiques d'un solvant

Pouvoir dispersant

La **permittivité relative** ϵ_r intervient dans l'expression de l'énergie d'interaction entre deux ions de charges z_1e et z_2e (z_1 et z_2 de signe quelconque) situés à une distance r dans un milieu donné :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad (1)$$

On perçoit le rôle de la constante ϵ_r d'un solvant en regardant cette expression. Plus la constante ϵ_r est élevée, plus l'interaction mutuelle entre deux ions de signe opposé est faible, et plus il est probable de rencontrer dans le solvant considéré des ions libérés de leur contre-ion, on dit que le solvant est **dissociant**. Dans le cas où ϵ_r est faible, les ions sont rencontrés sous forme de **paires d'ions**, on dit que ces solvants sont **non dissociants**.

En première approximation on admet que les solvants dont la constante ϵ_r est inférieure à 10 ne sont pas dissociants. Les solvants dont ϵ_r est compris entre 10 et 30 – 40 sont moyennement dissociants et les solvants dont ϵ_r est supérieur à 40 sont complètement dissociants.

Polarité

Un solvant constitué par des molécules possédant un important moment dipolaire est un **solvant ionisant**. Cela explique l'efficace solvation des ions (grâce à l'établissement d'interactions stabilisants ion-dipôle) ainsi qu'une efficace solvation des molécules possédant des groupements de moment dipolaire non nul (établissement d'interactions stabilisants dipôle-dipôle).

Solvant	μ/D	ϵ_r
cyclohexane	0	2,0
éther diéthylique	1,15	4,2
acétate d'éthyle	1,78	6,0
acétone	2,88	20,7
éthanol	1,69	24,8
eau	1,85	78,5

où $D = \text{debye} = C.m.$

De façon générale, **les solvants polaires ont une forte constante diélectrique (ils sont dissociants)**.

A savoir. L'ordre croissant global de polarité des solvants : **alcanes - éthers - cétones/esters - alcools - eau et acides carboxyliques.**

Proticité

Un solvant **protique** possède un ou plusieurs atomes hydrogène susceptibles de s'associer par liaison hydrogène avec le soluté. Un solvant **aprotique** ne possède pas cette propriété.

On soulignera les **propriétés particulières de l'eau** : ce solvant est fortement dissociant, fortement polaire et de surcroît, protique.

2.1 Classification des solvants

Les solvants sont généralement classés en trois types :

- **Solvants polaires protiques** : Bons solvateurs des anions (grâce aux liaisons hydrogène) ainsi que les molécules polaires. On peut citer l'eau et l'éthanol.
- **Solvants polaires aprotiques** : ils solvatent bien les cations ainsi que les molécules polaires mais moins bien les anions. On peut citer la DMSO (diméthylsulfoxyde) et la propanone (acétone).
- **Solvants apolaires aprotiques** : ils sont non dissociants et solvatent donc mal les ions et les composés polaires. Ils solvatent bien les composés apolaires via les interactions de dispersion (interactions de London). C'est le cas par exemple du cyclohexane, du toluène, du THF (tétrahydrofurane) ou benzène.

On peut établir une règle qualitative : **les semblables dissolvent bien les semblables**. Cette règle reflète le fait que les interactions intermoléculaires soluté/soluté sont remplacées par des interactions soluté/solvant. Si ces nouvelles interactions sont de même nature que les anciennes, il faut peu d'énergie pour réaliser la mise en solution et la dissolution est favorable.

On revient sur les deux expériences faites au début de la leçon :

Solvant	Cyclohexane	Eau
Dispersant/Dissociant	Non	Oui
Polaire	Non	Oui
Protique	Non	Oui

On explique pourquoi on a eu une dissolution du composé ou pas, on peut faire sur le tableau la molécule d'eau et celle du cyclohexane pour montrer qu'elles sont polaire et apolaire... pareil pour le sel et le diiode.

Dans le cas de K^+I^- , on peut aussi l'expliquer :

$$I_{2(s)} = I_{2(aq)} \quad K_1 \gg 1$$

$$I_{2(aq)} + I_{(aq)}^- = I_{3(aq)}^- \quad K_2 \ll 1$$

Il y a déplacement d'équilibre, et les ions triiodure sont très solubles dans l'eau parce que c'est un composé ionique. La solubilité de I_2 est $s = [I_2] + [I_3^-]$.

Choix d'un solvant, chimie verte

Les principes de la chimie verte consistent à économiser au maximum les ressources, à minimiser les rejets, et à bannir les substances toxiques ou potentiellement néfastes pour l'environnement. La chimie verte propose de faire un maximum de réactions dans le solvant *eau* (car c'est le moins toxique) ou en absence de solvant. Certaines réactions ne pouvant pas être observées dans l'eau, la recherche consiste à trouver des solvants le moins toxiques possible, avec peu de risque de manipulation, grande réactivité, grande capacité à être recyclés et avec un coût pas très élevé. On évite les solvants chlorés (toxiques) et certains éthers-oxydes (risque de formation de peroxydes explosifs). Quelques **solvants verts** sont :

- Le 2-méthyltétrahydrofurane A (solvant apolaire aprotique) combine les propriétés chimiques du THF et du toluène. Il est issu de sources renouvelables (sucre de canne).
- Le cyclopentylméthyléther B comme alternative au THF et aux solvants de type éther-oxyde.
- Le 1,3-propanediol D issu de ressources renouvelables (maïs). Solvant polaire protique qui possède une faible toxicité et une importante biodégradabilité.

Transition. Nous venons donc de voir les caractéristiques microscopiques des solvants. Regardons les conséquences de ces grandeurs microscopiques sur les caractéristiques macroscopiques à travers les mélanges.

3 Miscibilité entre deux solvants

De la même manière : deux solvants dont les molécules possèdent des **propriétés de polarité comparables seront, en général miscibles**. Un mélange des deux conduira à l'observation

d'une seule phase liquide.

Deux solvants non-miscibles formeront des phases distinctes, séparées par une interface. C'est le cas de l'eau et du cyclohexane, par exemple.

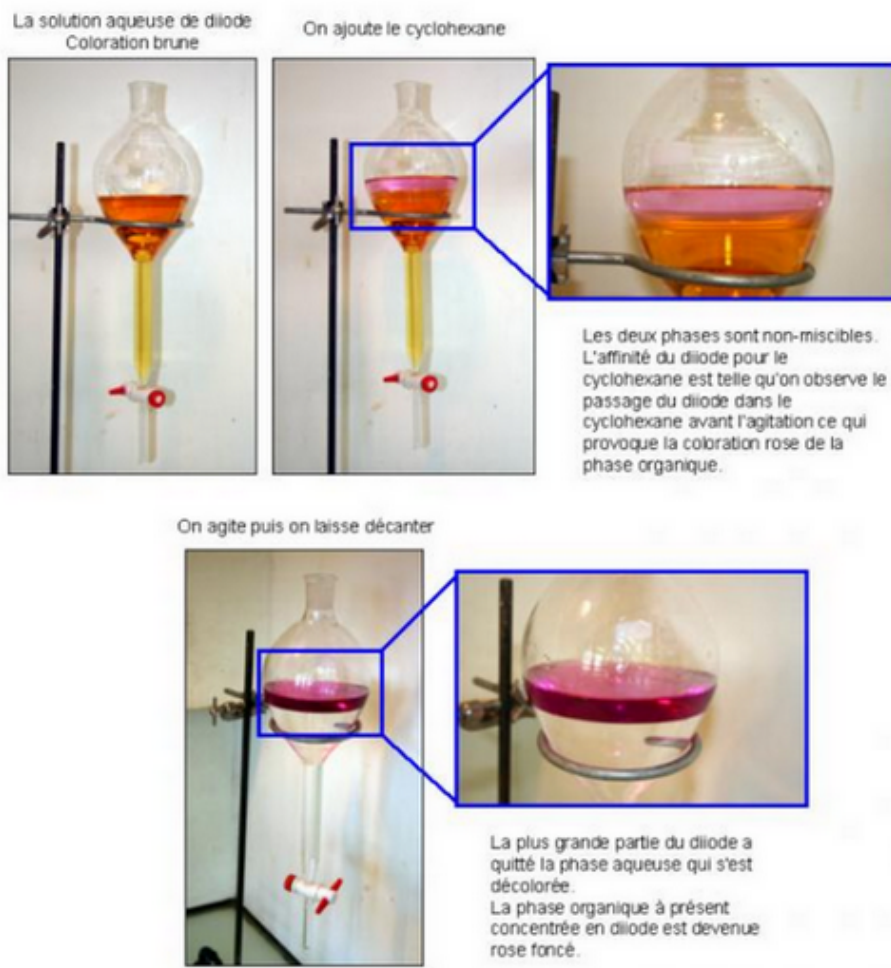
3.1 Approche qualitative

Manip. Extraction du diiode de la bétadine dans une ampoule à décanter. Faire tout en direct.

L'expérience qualitative faite précédemment sert de témoin pour les couleurs.

Le diiode est le principe actif de la bétadine, complexé par la povidone. Le diiode est une molécule apolaire, donc peu soluble dans l'eau, mais bien plus soluble dans le cyclohexane, comme nous avons vu dans l'expérience précédente. On introduit quelques gouttes de bétadine dans de l'eau contenue dans une ampoule à décanter. L'eau prend une coloration orangée. On introduit ensuite un volume de cyclohexane, moins dense que l'eau. L'interface entre les deux solvants se forme, et rapidement le cyclohexane prend une teinte violette, signe que le diiode passe en phase organique (on a les échantillons de l'expérience précédente donc on peut se baser sur celle-ci pour vérifier les couleurs). On agite l'ampoule à décanter, robinet ouvert vers le haut, puis on referme le robinet et on laisse décanter. Si on a introduit suffisamment peu de diiode, l'eau redevient incolore et la phase organique devient violette, traduisant la préférence du diiode pour un solvant apolaire.

Figure 4. Les étapes de l'extraction du diiode d'une solution aqueuse par le cyclohexane



La plus grande partie du diiode a migré de la phase aqueuse vers la phase organique. Si on rajoute de la bétadine dans l'ampoule, on remarque qu'il arrive un moment où la coloration orangée de la phase aqueuse persiste : **le soluté se répartit entre les deux phases.**

3.2 Coefficient de partage

Lorsqu'on introduit un soluté A dans un milieu contenant deux phases liquides non miscibles S et S' en contact, il s'établit un **équilibre de partage** :



Le soluté se répartit dans les deux phases, en proportions compatibles avec le coefficient de partage (constante thermodynamique de l'équilibre de partage, fonction de la température T) :

$$K^{\circ}(T) = \frac{[A]_{S'}^{\text{eq}}}{[A]_S^{\text{eq}}} \quad (3)$$

avec $[A]_{S'}^{\text{eq}}$ et $[A]_S^{\text{eq}}$ les concentrations en A à l'équilibre dans les solvants S et S' .

4 Utilisation des solvants

4.1 Extraction liquide-liquide

Elle consiste à transférer une substance A présente dans un solvant S qui contient plusieurs solutés vers un solvant S' non miscible à S et dans lequel A est le seul (ou presque le seul) soluté.

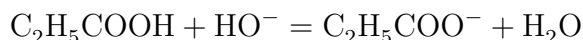
Manip. Extraction de l'acide propanoïque par l'éther diéthylique. Chavanne, p152.

- **Matériel**

- Ampoule à décanter de 125 mL;
- Solution d'acide propanoïque à 1 mol/L ($M = 74.08$ g/mol ; $pK_a = 4.87$ à 25°C ; 18.5g dans 250 mL d'eau);
- Solution d'hydroxyde de sodium à 0.5 mol/L **titrée**;
- Phénophtaléine, remplacer par bleu de thymol.

Couleurs du bleu de thymol	<i>forme acide</i> rouge	<i>zone de virage 1</i> pH 1.2 à pH 2.8	<i>forme acide</i> jaune	<i>zone de virage 2</i> pH 8.0 à pH 9.6	<i>forme basique</i> bleu
----------------------------	-----------------------------	--	-----------------------------	--	------------------------------

- Burette graduée (25 ou 30 mL), agitateur magnétique
- **Préparation : dosage de S_0** Prélever 10 mL de solution S_0 , doser par la soude en présence de phénophtaléine. Réaction (acide propanoïque, ion propanoate $pK_a = 4,87$) :



Réaction totale, le pH à la demi équivalence est égal au pK_a du couple acide/base.

Indication :

$$V_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}. \quad (4)$$

EXTRACTION SIMPLE

- **Préparation : extraction liquide-liquide**

- Introduire $V_{\text{eau}} = 25$ mL de solution d'acide propanoïque, puis $V_{\text{org}} = 45$ mL d'éther diéthylique. Agiter vigoureusement 5 minutes, en dégazant de temps en temps (évacuation de la surpression générée par l'agitation).
- Laisser reposer.

- **Préparation : séparation**

- Séparer la phase aqueuse de la phase organique (qui surnage, éther moins dense).

- **Direct : dosage de la phase aqueuse**

- Prélever 10, 15 voire 20 mL de phase aqueuse.
- Doser par la soude, en présence de bleu de thymol.
- Indication : $V_{\text{eq}} = 3.52 \text{ mL}$ pour 10 mL prélevés.

- **Direct : exploitation**

- Remonter à la concentration $[\text{Acide}]_{(\text{aq})}$ grâce au volume équivalent.
- Calculer la quantité de matière dans la phase organique :

$$C_0 V_{\text{eau}} = n(A)_{\text{org}} + [\text{Acide}]_{(\text{aq})} V_{\text{eau}}. \quad (5)$$

- Remonter à la concentration en phase organique $n(A)_{\text{org}}/V_{\text{org}}$ puis à la constante de partage ([mesurer la température](#)) à la température ambiante.
- Calculer le rendement de l'extraction : concentration dans la phase organique sur concentration initiale en phase aqueuse.

EXTRACTION MULTIPLE

- **Préparation : extraction liquide-liquide**

- Introduire $V_{\text{eau}} = 25 \text{ mL}$ de solution d'acide propanoïque,
- puis procéder à trois extractions avec $V_{\text{org}} = 15 \text{ mL}$ d'éther diéthylique. Agiter vigoureusement 5 minutes, en dégazant de temps en temps (évacuation de la surpression générée par l'agitation).
- Laisser reposer.

- **Préparation : séparation et dosage**

- Séparer la phase aqueuse de la phase organique (qui surnage, éther moins dense).
- Doser l'acide restant dans 10, 15 ou 20 mL de la phase aqueuse.

- **Exploitation**

- Calculer le rendement.
- Comparer le résultat avec celui de l'extraction simple.

- **Remarques à faire**

- On néglige la dissociation de l'acide dans l'eau (c'est un acide faible);
- On néglige la miscibilité de l'éther avec l'eau, qui n'est pas si négligeable que ça.
- Dans le cas d'une extraction multiple on ne peut pas calculer la constante de partage car les deux solvants n'ont pas été entièrement en contact.

- La constante de partage ne dépend que de la température, pas du rapport entre le volume de phase aqueuse et le volume de phase organique qu'on prend (même si quand on regarde l'équation il paraît que c'est comme ça).
- Le rendement, par contre, dépend du rapport entre le volume de phase aqueuse et phase organique qu'on prend.

4.2 Chromatographie sur couche mince (CCM)

Fondée sur la différence d'affinité entre les constituants d'un mélange.

Manip. CCM. Identification et séparation.

Produits :

Du doliprane 500 mg, du claradol 500 mg, de la caféine et du paracétamol bruts, 50 mL d'éthanol, de l'eau distillée.

Protocole expérimental :

- 1) Dans la cuve, mélanger 12 mL d'éthanol et 8 mL d'eau (c'est le solvant, appelé éluant).
- 2) Avec le mortier, écraser le quart d'un comprimé de Doliprane, le mettre dans un bécher et rajouter 5 mL d'éthanol. Procéder de même avec le Claradol.
- 3) Dans un autre bécher, dissoudre une pointe de spatule de paracétamol dans 5 mL d'éthanol. Procéder de même pour la caféine.
- 4) Préparer la plaque à chromatographie
- 5) Déposer une gouttelette de chaque échantillon à l'emplacement prévu.
- 6) Placer la plaque dans la cuve, et laisser le solvant monter.
- 7) Avec le sèche-cheveux, sécher le chromatogramme.
- 8) Le placer sous la lampe à UV et entourer les taches qui apparaissent. **Ne pas oublier les lunettes contre les UV.**



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

4.3 Recristallisation

La recristallisation est une 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. Le solvant de recristallisation idéal est celui pour lequel le produit à purifier est soluble à chaud et insoluble à froid tandis que les impuretés sont solubles aussi bien à chaud et à froid. On admet qu'un solvant est envisageable pour une recristallisation lorsque la solubilité à chaud est 5 fois supérieure à la solubilité à froid.

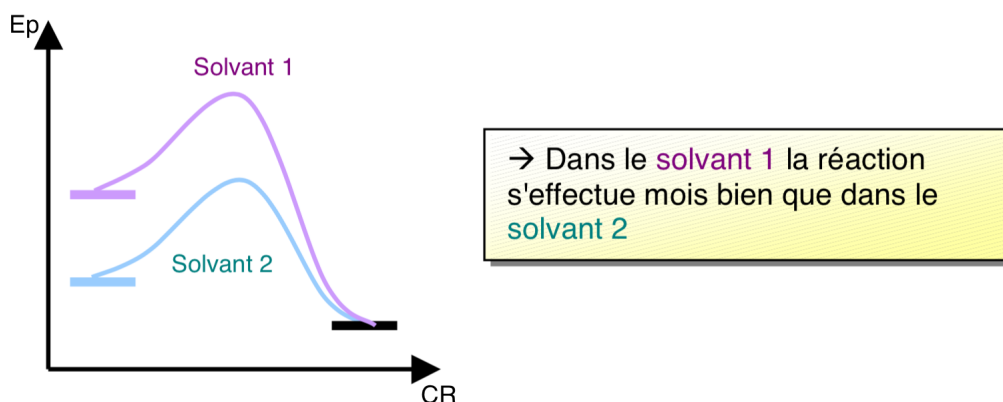
Conclusion

Résumé. Nous avons vu tout au long de cette leçon quels sont les propriétés qui nous permettent de classer les solvants et qui nous permettent de choisir le solvant adapté à la dissolution d'une espèce donnée, à la réalisation d'une extraction et aux principes de la chimie verte.

Nous avons vu que le caractère "**vert**" d'un solvant dépend de plusieurs critères : sa toxicité, les risques que l'on encourt à le manipuler, sa réactivité, sa capacité à le recycler, son coût. Les recherches actuelles étudient plusieurs pistes :

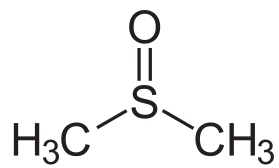
- réactions sans solvants, que l'on appelle mécano synthèse : broyage pour mettre les réactifs en commun. Les solvants ioniques aussi. <https://www.youtube.com/watch?v=Nce0gWJsYX0>
- les fluides supercritiques, notamment le CO_2 qui est totalement neutre, non toxique, non polluant et non inflammable. On l'obtient à 31° sous 74 bar.

Ouverture. Les solvants ont aussi un rôle important dans la cinétique d'une réaction, ils ne sont pas inactifs, ils peuvent stabiliser ou déstabiliser un état de la réaction. On appelle ça **effet de solvant**. La vitesse de réaction s'en trouve alors modifiée, parfois de manière très importante. La réaction peut alors n'être possible que dans certains solvants. (Avoir en tête réactions $\text{S}_\text{N}1$ et $\text{S}_\text{N}2$ chimie orga).

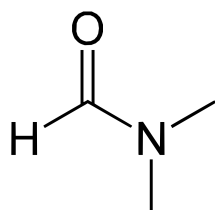


5 Annexes

DMSO



DMF



THF

