

LC11 - Solvants

Mathieu Sarrat

10 mai 2019

Niveau, Pré-requis et objectifs

- **Niveau :** PTSI
- **Pré-requis :**
 - Classification périodique ;
 - Représentation de Lewis, liaison covalente ;
 - Liaison polarisée, molécule polaire et moment dipolaire.
- **Objectifs :**
 - Lier qualitativement la valeur plus ou moins grande 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 ;
 - 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.
- **Recommandations :**
 - Pas plus de 10 minutes sur la première partie (diapos, messages forts). Passer les interactions de van der Waals en rappel ;
 - Faire des schémas pour déterminer graphiquement le moment dipolaire d'un solvant comme l'eau ou l'acétone (montrer par flexcam, ou faire une diapo s'il reste du temps) ;
 - Pour l'extraction de l'acide propanoïque : que le dosage en direct. On fait déjà les gestes expérimentaux avec le diiode.

Introduction

En chimie, les solvants sont utilisés pour dissoudre, diluer extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement. Les solvants sont utilisés dans des secteurs très diversifiés tels que les peintures, les encres, le nettoyage (détergents) ou encore la synthèse organique. Le rôle d'un solvant est de permettre la rencontre des molécules réagissant dans une réaction : une réaction est très influencée par la nature du solvant dans laquelle elle se déroule. Le choix d'un solvant ne se fait donc pas au hasard, car toutes les molécules ne sont pas solvatées de la même façon par tous les solvants.

On peut expliquer microscopiquement les propriétés d'un solvant à travers les interactions que les molécules le constituant établissent avec les molécules des solutés. Ces interactions sont faibles et ne sont donc pas les liaisons covalentes et les liaisons ioniques que nous avons introduites lors du cours précédent. Elles sont néanmoins très importantes pour expliquer certaines propriétés de la matière. Deux exemples :

- elles sont responsables de la structure hélicoïdale de la molécule d'ADN,
- elles sont responsables de la non-miscibilité de certains liquides entre eux, comme l'eau et l'huile,
- elles sont à l'origine des effets de tension superficielle que l'on peut remarquer dans la vie de tous les jours, par exemple la forme des gouttes d'eau.

Nous allons répertorier et décrire ces interactions dans un premier temps, ainsi que certaines de leurs conséquences visibles. Nous utiliserons ensuite ces connaissances pour comprendre le rôle d'un solvant (constituant très largement majoritaire) dans une solution et définir un certain nombre de propriétés pour les solvants.

1 Les interactions faibles

1.1 Nécessité expérimentale

Au sein des molécules, nous avons vu que ce sont des liaisons fortes, comme la liaison covalente ou la liaison ionique qui assurent la cohésion entre les atomes. L'ordre de grandeur des énergies en jeu est quelques centaines de kJ/mol.

Contrairement aux gaz dilués, **les molécules en phase liquide ou dans les solides moléculaires** (comme la glace d'eau ou encore la glace carbonique) **ne sont pas libres** : elles interagissent entre elles, ce qui assure la cohésion de la matière : on parle de forces intermoléculaires. Lorsqu'on regarde les énergies associées aux **chaleurs latentes** de fusion et de vaporisation, on remarque qu'elles sont **bien inférieures aux énergies des liaisons covalentes**. Les forces intermoléculaires sont donc qualifiées de liaisons faibles, ou d'interactions faibles.

Liaison	Énergie (kJ/mol)	Liaison	Fusion (kJ/mol)	Ébullition (kJ/mol)
O-H	464	H ₂	0.12	0.94
C-H	414	O ₂	1.84	1.63
C-C	347	N ₂	0.71	5.44
C=C	615	H ₂ O	6.01	40.7
C-O	351	CO ₂	8.63	25.13
C=O	730	Éthanol	4.60	38.91
C-Cl	331	Acide acétique	11.72	24.27
C-N	293	NH ₃	5.65	23.35
C=N	615	F ₂	1.55	6.27
C≡N	890	Cl ₂	6.28	20.42
Br-Br	192	Br ₂	10.88	30.96
		I ₂	15.48	43.51

FIGURE 1 – Énergies de liaison (gauche) et chaleurs latentes (droite) : ordres de grandeur.

Regardons de plus près une même famille de composés chimiques : les dihalogènes. À température et pression ambiantes, le difluor et le dichlore sont des gaz, le dibrome est liquide et le diiode est solide. Si on regarde les chaleurs latente de fusion et de vaporisation de ces composés, on remarque qu'elles augmentent avec la taille des molécules.

Fluor		Gaz jaune verdâtre	Du latin <i>fluere</i> , s'écouler
Chlore		Gaz vert	Du grec <i>khlôros</i> , vert
Brome		Liquide rouge orangé (surmonté d'une vapeur orange de dibrome)	Du grec <i>bromos</i> , fétide
Iode		Solide violet foncé présentant un certain éclat	Du grec <i>iôdos</i> , violet

FIGURE 2 – Les dihalogènes sous les conditions standard de température et de pression.

1.2 Les liaisons de van der Waals

Nous avons vu que certaines molécules, comme l'eau, possédaient un moment dipolaire : le barycentre des charges positive et celui des charges négative ne coïncident pas, du fait des différences d'électronégativité entre les atomes constituant la molécule. Ces **molécules se comportent comme des dipôles électrostatiques**. En conséquence :

- elles produisent un champ électrique dans leur voisinage,
- elles sont capables d'interagir avec un champ électrique extérieur, par exemple celui généré par une autre molécule dipolaire.

Les molécules vont donc pouvoir interagir entre elles du fait de leur moment dipolaire. On associe une énergie à ces interactions, et on admettra qu'elle est une fonction de la distance séparant les deux dipôles. On dénombre **trois types d'interaction dipolaire attractives**.

Interaction de Keesom

Deux dipôles permanents peuvent interagir entre eux à travers l'interaction de Keesom. On retrouvera donc cette interaction en présence de deux molécules d'eau, ces molécules ayant un moment dipolaire permanent du fait de leur géométrie. L'énergie potentielle associée à l'interaction de Keesom a la forme suivante

$$E_K = -\frac{C_K}{r^6}. \quad (1)$$

Elle décroît donc très vite par rapport à l'interaction coulombienne entre deux charges ponctuelles (qui est en $1/r^2$). **Le signe moins implique une interaction attractive**.

Interaction de Debye

Un dipôle permanent lorsqu'il s'approche d'une molécule apolaire (pas de moment dipolaire permanent) est capable d'induire un dipôle grâce au champ électrique qu'elle émet. Le moment dipolaire créé est proportionnel au champ électrique

$$\mu = \alpha \mathbf{E}, \quad (2)$$

avec α la **polarisabilité** de la molécule. Le dipôle induit sera d'autant plus important que la molécule est facile à polariser (α importante). La **polarisabilité** d'une molécule dépend notamment de sa taille : les électrons des couches externes d'atomes volumineux sont moins fortement liés au noyau que ceux de plus petits atomes, et donc plus faciles à déplacer. La molécule de diiode aura une polarisabilité plus importante que celle de dibrome, elle même plus polarisable que le dichlore.

On appelle interaction de Debye, l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit. L'énergie potentielle associée à cette interaction **attractive** s'écrit

$$E_D = -\frac{C_D}{r^6}. \quad (3)$$

Interaction de London

Il est possible de liquéfier des gaz constitués de molécules apolaires, comme H_2 ou He ou encore N_2 . Nous avons également vu que le diiode était un solide et le dibrome un liquide à température ambiante. Il est donc possible d'observer des phases condensées constituées de molécules apolaires, donc incapables d'établir des interactions de type Keesom ou Debye.

Du fait de la faible masse des électrons vis à vis des noyaux, les électrons sont toujours en mouvement : à chaque instant, toute molécule apolaire présente un moment dipolaire instantané, bien que la moyenne temporelle de ce moment soit nulle. La **moyenne des interactions entre dipôles instantanés** d'une molécule avec ses voisines est appelée **interaction de London** ou encore **interaction de dispersion** :

$$E_L = -\frac{C_L}{r^6}. \quad (4)$$

Cette interaction est attractive et **augmente avec la polarisabilité des molécules**.

Énergie totale d'interaction

On somme les contributions des trois interactions que nous venons de décrire :

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{C_K + C_D + C_L}{r^6} = -\frac{C}{r^6}. \quad (5)$$

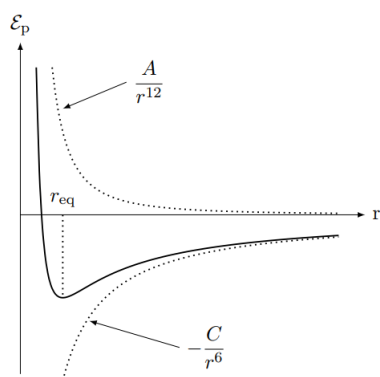
Pour la plupart des corps purs, ce sont les **interactions de London qui dominent**. L'eau est une exception : petite molécule possédant un très fort moment dipolaire permanent, ce sont les interactions de Keesom qui prédominent dans son cas. Les interactions de Keesom ne sont pas non plus négligeables dans le cas de l'ammoniac (CF. **Tableau en Figure 3**). Le poids des interactions de London est plus élevé pour HI que pour HCl, la molécule étant plus polarisable du fait de la présence de l'atome d'iode, plus volumineux que celui de chlore.

À cette énergie potentielle attractive s'ajoute une dernière contribution, cette fois-ci de nature répulsive : à très courte distance, les molécules se repoussent, du fait de l'impénétrabilité des nuages électroniques. On retient souvent un potentiel répulsif de la forme

$$E_{\text{Rep}} = \frac{A}{r^{12}} \quad (6)$$

pour modéliser cet effet, d'où l'expression et la forme de l'**énergie potentielle totale d'interaction entre deux molécules** :

$$E_p = E_{\text{vdW}} + E_{\text{Rep}} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{C}{r^6}. \quad (7)$$



Corps pur	% 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 3 – Gauche : forme de l'énergie potentielle associée aux liaisons faibles. Droite : contributions relatives des interactions de Van der Waals pour plusieurs corps purs

Le **minimum** de cette fonction correspond à la **position d'équilibre** et donne la longueur typique d'une liaison faible. La profondeur maximale du puits de potentiel donne un ordre de grandeur de l'énergie qu'il faut fournir pour briser ces liaisons : **de 1 à 10 kJ/mol**. La distance typique séparant deux molécules reliées par une liaison faible est de 300 à 500 pm.

Conséquences des liaisons de Van der Waals

- **Chaleurs latentes et températures de fusion et de vaporisation des corps purs** : plus les molécules d'un corps pur sont volumineuses, plus elles sont polarisables, plus les interactions de van der Waals sont fortes, plus la cohésion des molécules en phase condensée est importante. Ceci implique des chaleurs latentes de fusion et d'ébullition de plus en plus élevées ainsi que des températures de fusion et d'ébullition plus importantes.

Composé	$T_{fus}(K)$	$T_b(K)$
He	3	4
Ne	24	27
Ar	84	87
Kr	117	120
Xe	161	165

Composé	$T_{éb}(K)$
CH ₄	111.7
C ₂ H ₆	184.6
C ₃ H ₈	231.1

Corps pur	CH ₄	SiH ₄	GeH ₄	SnH ₄
$T_{éb}(^{\circ}C)$	-161.6	-111.4	-88.5	-52.0

Corps pur	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃
$T_{éb}(^{\circ}C)$	-33.5	-87.8	-62.5	-17.0

Corps pur	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
$T_{éb}(^{\circ}C)$	100.0	-60.2	-41.4	-2.2

Corps pur	HF	HCl	HBr	HI
$T_{éb}(^{\circ}C)$	19.5	-85.1	-66.8	-35.4

FIGURE 4 – Températures de changement d'état de plusieurs corps purs, classés par familles : en haut à gauche, gaz nobles ; en haut à droite colonne du carbone, de l'azote, de l'oxygène et du fluor ; en bas à gauche, alcanes.

- Les gaz rares (cf. tableau) et les dihalogènes vérifient particulièrement bien ce comportement : on comprend ainsi pourquoi I₂ est solide, pourquoi Br₂ est liquide et pourquoi Cl₂ et le F₂ sont gazeux à température ambiante.
- De même, la température d'ébullition des alcanes augmente avec la taille des molécules. (cf. tableau).

1.3 La liaison hydrogène

Nécessité, définition, caractéristiques

- Par rapport au tableau précédent : on remarque des **anomalies avec l'eau, l'ammoniac et le fluorure d'hydrogène**, toutes trois caractérisées par des températures d'ébullition bien supérieures aux espèces de géométrie similaire. Cette anomalie n'est pas constatée avec le carbone. On s'attend à ce que les **atomes d'oxygène, d'azote et de fluor, très électronégatifs**, soient capables de participer à **un autre type de liaison faible**.
- **Définition** : on appelle **liaison hydrogène** l'interaction **attractive** qui se développe **entre l'hydrogène d'une espèce A-H et le doublet non liant d'un atome B**. **A et B doivent être des atomes fortement électronégatifs (oxygène, azote ou fluor)**.

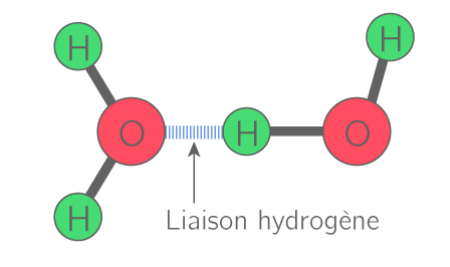


FIGURE 5 – Liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.

- La liaison est dirigée, l'angle étant égal à 180°.
- On retiendra l'ordre de grandeur de l'énergie associée à cette liaison : 10 à 40 kJ/mol, ce qui est plus important que les interactions de van der Waals, mais nettement plus faible que les énergies en jeu dans les liaisons covalentes.

Conséquences

- **Structure de la glace** : la glace, quelle que soit sa structure cristallographique, est formée d'un assemblage régulier de molécules d'eau qui utilisent, chacune, leurs possibilités d'établir des liaisons hydrogène. Chaque atome d'oxygène, pris individuellement, se trouve localisé au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène de quatre autres molécules d'eau. Il en résulte une structure rigide et lacunaire, occupant plus de volume qu'à l'état liquide : la glace est par conséquent moins dense que l'eau liquide. Lorsqu'on réchauffe de la glace, elle fond à 0°C sous pression atmosphérique. La masse volumique de l'eau liquide augmente de 0°C jusqu'à 4°C , résultant de l'effondrement progressif des liaisons hydrogène. Au delà de 4 degrés, la masse volumique diminue avec la température, comme pour la plupart des autres corps purs.

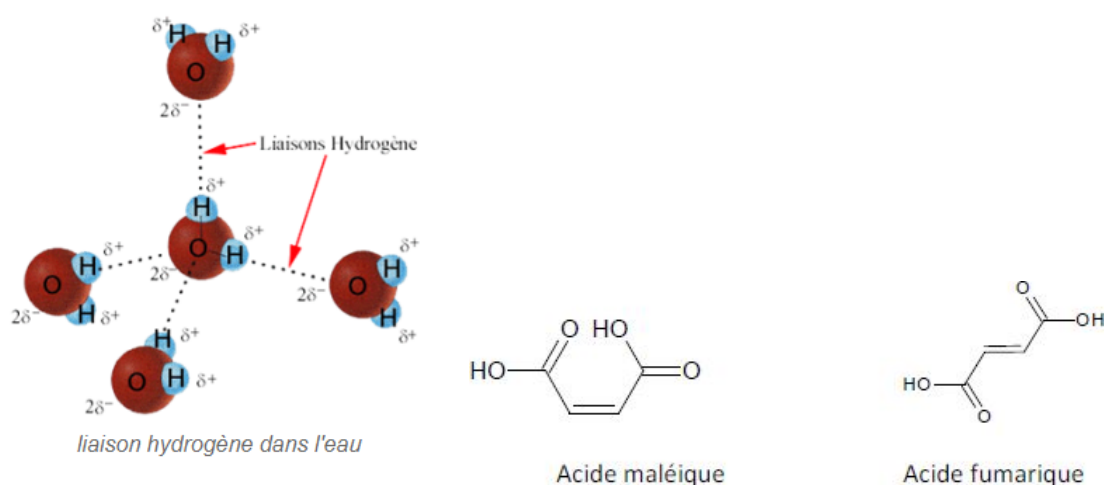


FIGURE 6 – Gauche : arrangement des molécules d'eau dans la glace ; droite : acides maléique et fumarique.

- **Températures de fusion et d'ébullition** : la liaison hydrogène, de nature attractive, est stabilisatrice et lorsque les molécules d'un corps pur peuvent établir entre elles de telles liaisons, cela élève leurs **températures de fusion et d'ébullition**. On explique ainsi les valeurs élevées observées pour l'eau, l'ammoniac et le fluorure d'hydrogène dans le second tableau de la figure 4.

Certaines molécules, comme l'**acide maléique**, peuvent former des liaisons hydrogène intramoléculaires, "consommant" la possibilité d'établir ces liaisons avec leurs voisines. Ceci explique pourquoi l'acide maléique et l'acide fumarique, stéréoisomères (même formule brute, arrangement des atomes différent), ont des températures de changement d'état différentes, celles de l'acide fumarique étant les plus élevées. Chaque molécule d'acide fumarique peut participer à davantage de liaisons hydrogène intermoléculaires que l'acide maléique.

- **Résistance de certains matériaux** : bien que la liaison hydrogène soit une liaison faible, un grand nombre de ces liaisons suffit à donner des propriétés de résistance mécanique remarquables à certains composés. On citera le Kevlar, polymère organique utilisé entre autres pour les gilets pare-balles. Ce polymère est constitué de chaînes parallèles, reliées entre elles par liaison hydrogène.

2 Les solvants

2.1 Définition

Un solvant est un **fluide** (liquide ou supercritique) permettant d'**obtenir une solution** par **dissolution** d'un composé chimique, qu'on appelle **soluté**. D'une solution, c'est l'espèce majoritaire (et de loin).

2.2 Propriétés et classification

Nous allons maintenant discuter des caractéristiques physiques des solvants, à la lumière de ce que nous avons vu au sujet des liaisons faibles.

Pouvoir dispersant

La permittivité diélectrique relative du solvant intervient dans l'énergie d'interaction entre deux ions de charge Z_1e et Z_2e situés à une distance r

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}. \quad (8)$$

Cette interaction est d'autant plus faible qu' ϵ_r est élevée : un solvant de forte permittivité diélectrique ($\epsilon_r > 40$) est dit **dispersant**. Les ions sont alors bien dispersés et interagissent peu entre eux. Dans un solvant de faible permittivité ($\epsilon_r < 20$), donc **non dissociant**, les ions restent associés sous forme de paires d'ions (ou d'agrégats d'ions).

Polarité

Un solvant possédant un fort moment dipolaire est capable de favoriser la dissolution des composés ioniques, comme le chlorure de sodium. Il stabilisera bien les ions, via des interactions ion-dipôle, ainsi que les molécules polaires, via des interactions dipôle-dipôle.

Composé	$\mu(D)$	ϵ_r
Cyclohexane	0	2.0
Éther diéthylique	1.15	4.2
Acétone	2.88	20.7
Éthanol	1.69	24.8
Eau	1.85	78.5

FIGURE 7 – Classement par ordre de polarité croissante de plusieurs solvants : **alcanes < éthers < cétones < alcools < acides carboxyliques < eau**.

De façon générale, les solvants polaires ont une importante permittivité diélectrique et un fort moment dipolaire.

Proticité

Un solvant protique possède un ou plusieurs **atomes d'hydrogène susceptibles de s'associer par liaison hydrogène** avec le soluté. Un solvant ne possédant pas cette particularité est dit **aprotique**. On soulignera les **propriétés particulières de l'eau** : ce solvant est fortement dissociant, fortement polaire et de surcroît, protique.

2.3 Dissolution

La dissolution d'un composé dans un solvant consiste à le disperser tout en créant à son voisinage une couche de solvation : il s'entoure de molécules de solvant avec qui il interagit pour se stabiliser. **Plusieurs phénomènes peuvent intervenir alors**, si les propriétés du solvant le permettent. Dans le cas de la dissolution du chlorure d'hydrogène HCl dans l'eau, nous aurons :

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



- **Dispersion** : séparation de la paire



- **Solvatation** : les ions et le solvant établissent des interactions attractives stabilisatrices (dipôle-ion dans le cas présent, mais Van der Waals et liaisons hydrogène avec d'autres solutés).



Le résultat obtenu est une solution d'acide chlorhydrique. Dans un solvant apolaire, seule la solvation aura lieu. Dans un solvant peu dissociant, il n'y aura pas de dispersion. Il n'y aura pas d'ionisation pour un composé au caractère fortement ionique, comme le chlorure de sodium NaCl.

Un solvant dissout bien un soluté si solvant et soluté ont des propriétés de polarité et de proticité semblables, ainsi on va considérer **trois grandes catégories de solvants** :

- les solvants **polaires protiques** : ils solvatent bien les anions (grâce aux liaisons hydrogène) ainsi que les molécules polaires. On peut citer l'eau, l'éthanol, le 1,3- propanediol (qui peut être produit à partir du maïs et qui est biodégradable) ;
- les solvants **polaires aprotiques** : ils solvatent bien les cations, ainsi que les molécules polaires, moins bien les anions. On peut citer la DMSO (diméthylsulfoxyde) et la propa- none (acétone) ;
- les solvants **apolaires aprotiques** : ils sont non dispersants et solvatent donc mal les ions et les composés polaires. Ils solvatent bien les composés apolaires via les interactions de dispersion. C'est le cas du cyclohexane, du toluène, du THF (tétrahydrofurane) ou du benzène (désormais proscrit en raison du risque CMR). Le 2-méthyltétrahydrofurane, produit à partir du sucre de canne, peut se substituer au THF et au toluène, d'origine pétrochimique.

On peut maintenant 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.

Pour mettre cette règle en évidence, mettons en œuvre une expérience, **celle de la dissolution du chlorure de sodium dans différents solvants** :

Solvant	Cyclohexane	Éthanol	Acétone	Eau
Dispersant	Non	Non	Oui	Oui
Polaire	Non	Oui	Oui	Oui
Protique	Non	Oui	Non	Oui
Résultat				

FIGURE 8 – Tableau des résultats de l'expérience.

2.4 Miscibilité

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.

Extraction du diiode de la bétadine dans une ampoule à décanter : 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 (lui aussi apolaire). 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 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

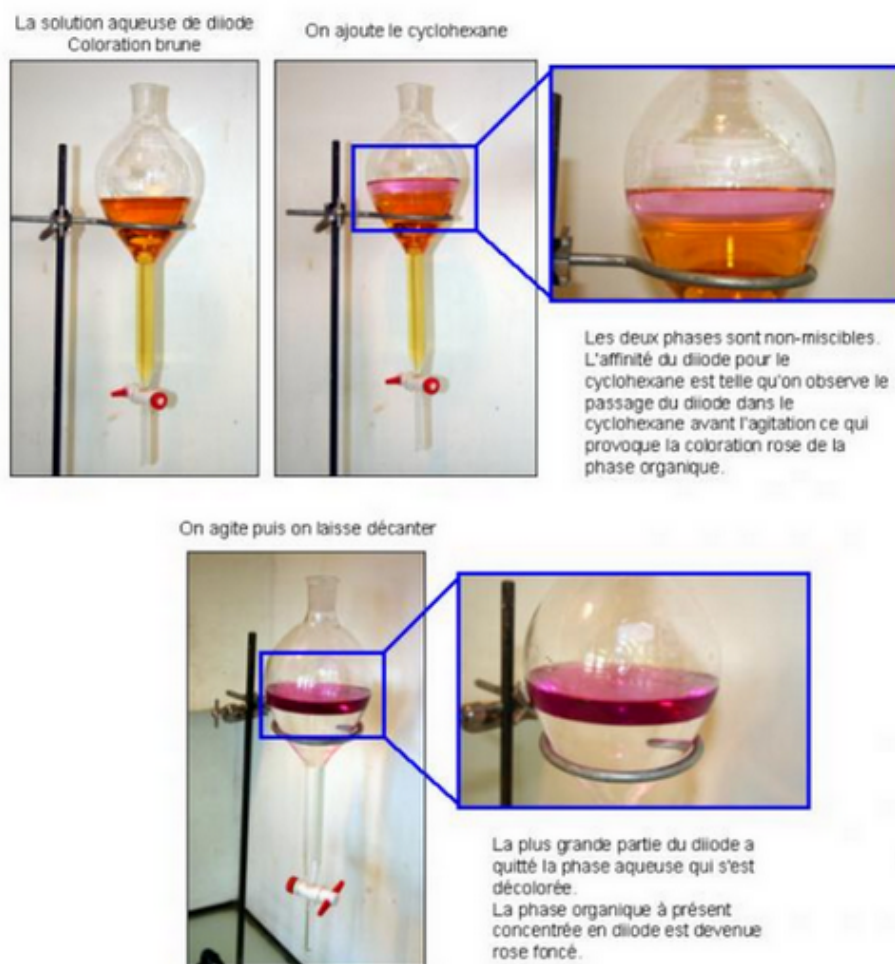


FIGURE 9 – Extraction du diiode par le cyclohexane.

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 Extraction liquide-liquide et équilibre de partage

L'opération d'extraction liquide-liquide est une technique largement utilisée en chimie. Elle intervient en général à la fin d'une synthèse pour traiter un brut réactionnel liquide, c'est à dire un mélange qui contient le produit de la réaction, les produits secondaires, les réactifs en excès et le solvant.

Le but est d'isoler le produit d'intérêt solvaté initialement dans un solvant S en le faisant passer dans une phase organique ou aqueuse (solvant S' : on fait passer la substance d'un solvant à un autre. L'extraction n'est possible que si les deux liquides ne sont pas miscibles. Bien entendu, le produit d'intérêt doit avoir la meilleure différence possible d'affinité entre les deux solvants.

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

$$A(S) \rightleftharpoons A(S'). \quad (12)$$

Le soluté se répartit dans les deux phases, en proportions compatibles avec le coefficient de partage

$$K^\circ(T) \equiv \frac{a(A(S'))}{a(A(S))} = \frac{[A]_{S'}}{[A]_S} \quad (13)$$

constante thermodynamique de l'équilibre de partage, fonction de la température T.

3.1 Extraction de l'acide benzoïque par l'huile de tournesol

Possibilité 1 : chimie verte.

Nous nous proposons de réaliser la détermination d'une constante de partage, celle de l'acide benzoïque se partageant entre une phase aqueuse et une (huile de tournesol) :

$$K^\circ(T) = \frac{[\text{PhCOOH}]_{\text{orga.}}}{[\text{PhCOOH}]_{\text{huile}}}. \quad (14)$$

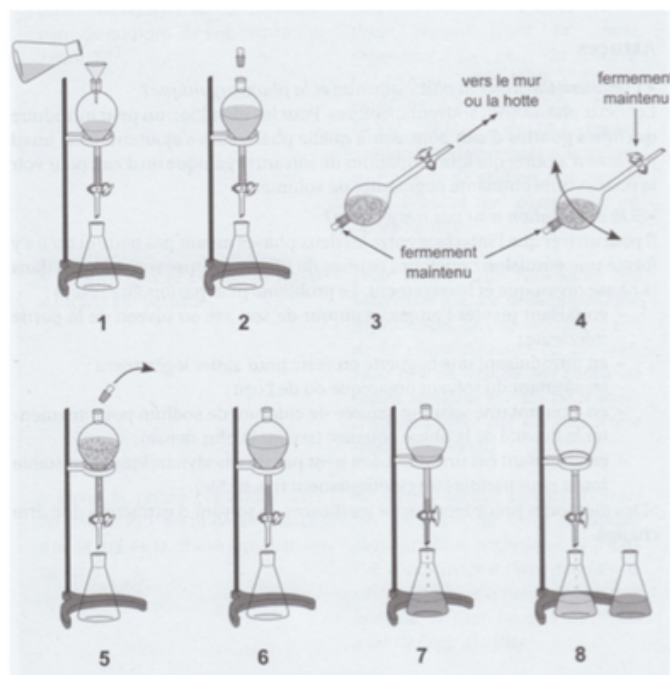


FIGURE 10 – Protocole pour l'extraction liquide-liquide suivie de la décantation.

- **Matériel :**
 - Acide benzoïque ($s = 2.9 \text{ g/L}$ à 25°C dans l'eau, $M = 122.1 \text{ g/mol}$, $\text{pKa} = 4.2$) : préparer 200 mL de solution saturée S_0 .
 - Extraction d'un volume de $V_0 = 50 \text{ mL}$ de la solution S_0 par 25 mL d'huile de colza avec ampoule à décanter. Identification des deux phases (densité, couleur). Séparation des deux phases.
 - Dosage colorimétrique de la phase aqueuse en utilisant le BBT. Calcul des concentrations dans les deux phases et obtention de K° .
- **Exploitation :**
 - Calcul de la concentration en phase aqueuse :
 - Calcul de la concentration en phase organique :
 - Calcul de la constante de partage

3.2 Extraction de l'acide propanoïque par l'éther diéthylique

Voir Chavanne, p152

- **Matériel**
 - Ampoule à décanter de 125 mL ;
 - Solution d'acide propanoïque à 1 mol/L ($M = 74.08 \text{ g/mol}$; $\text{pKa} = 4.87$ à 25°C ; 18.5g dans 250 mL d'eau) ;
 - Solution d'hydroxyde de sodium à 0.5 mol/L **titrée** ;
 - Phénophtaléine
 - 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. Indication :

$$V_{\text{eq}} = 20 \text{ mL}. \quad (15)$$

- **Préparation : extraction liquide-liquide**
 - Introduire $V_{\text{eau}} = 25 \text{ mL}$ de solution d'acide propanoïque, puis $V_{\text{org}} = 45 \text{ mL}$ d'éther diéthylique. Agiter vigoureusement 5 minutes, en dégazant de temps en temps (évaluation 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 phénophtaléine.
 - 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 :

$$C_0 V_{\text{eau}} = n(A)_{\text{org}} + [\text{Acide}]_{(\text{aq})} V_{\text{eau}}. \quad (16)$$

- 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.
- **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.

Conclusion

Une très grande majorité de solvants organiques sont des composés volatiles, pouvant se disperser dans l'atmosphère. Ils ont par ailleurs comme défaut d'être toxiques et inflammables. La chimie verte a notamment pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire voire d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses.

L'eau est le solvant renouvelable et non toxique par excellence, mais nous avons vu qu'elle n'était pas capable de solvater correctement un grand nombre de substances organiques (souvent faiblement polaires voire totalement apolaires). Le développement de solvants non toxiques à partir de ressources renouvelables (et non issues de la pétrochimie comme c'est actuellement le cas) est l'un des objectifs de la chimie verte, de même que la réduction des quantités de solvant utilisées.

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 :

- les réactions sans solvants, en phase gazeuse avec catalyse solide,
- les fluides supercritiques (notamment le dioxyde de carbone).