

Solvants

16 juin 2021

Document en construction.

Leçon de niveau prépa. On prendra la classe de MPSI.

Prérequis Schéma de Lewis, moment dipolaire, électronégativité, force de Coulomb, liaison hydrogène

Notions à développer. Moment dipolaire, permittivité relative, solvants protogènes, mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique. Extraction liquide-liquide et coefficient de partage. Manip détaillée dans *Florilège de Chimie Pratique* de Daumarie *et al.* Principes de la chimie verte. Miscibilité ou non des solvants. Chromatographies sur couche mince : interpréter l'ordre d'éluion en fonction des caractéristiques des composés étudiés, de la phase stationnaire et de l'éluant.

Manip-support. Détermination d'un coefficient de partage. Dissolution d'un solide ionique dans l'eau et le cyclohexane.

1 Introduction

Le rôle des solvants. Le solvant est l'espèce majoritaire d'un mélange, il permet la rencontre des molécules des autres espèces en solution par dissolution, il a également des usages à des fins de purification ou d'isolation de certains composés chimiques. Il peut même permettre, via la CCM, l'identification des espèces chimiques.

2 Caractéristiques des solvants

On commence par donner certaines caractéristiques qui permettent de définir les qualités d'un solvant. Ceci peut permettre de choisir le meilleur solvant pour réaliser un protocole en chimie.

2.1 Polarité

Un solvant *polaire* est un solvant dont les molécules présentent un *moment dipolaire*. Par exemple, l'eau est un solvant polaire (1,83 Debye) alors que le cyclohexane est une molécule apolaire (symétrie) (on présentera les schémas de Lexis des molécules pour le comprendre). Les molécules de solvants polaires engendrent, à leur voisinage, un champ électrique. Les solvants polaires sont notamment capables de solvater les solides ioniques en raison des interactions électrostatiques qu'ils peuvent produire avec des espèces chargées.

Un solvant *polaire* est notamment capable de créer des interactions de van der Waals avec les composés en solution (notamment forces de Keesom et Debye) qui peuvent être stabilisantes. Un solvant polaire peut créer dans son voisinage un champ électrique permettant d'ioniser les molécules polarisables comme HCl. C'est l'étape de formation de la paire d'ions qui est facilitée quand la polarité de la molécule est élevée ($H - Cl$ devient une paire d'ions $H^+ - Cl^-$). Noter que l'étape de formation de la paire d'ions n'intervient pas dans la dissolution d'un solide ionique.

2.2 Permittivité relative

Lorsqu'on utilise un solvant pour dissoudre des composés ioniques, une caractéristique du solvant à laquelle on peut s'intéresser est la permittivité diélectrique relative. En effet, des ions en solution exercent l'un sur l'autre une force électrostatique (force de Coulomb), que l'on modélise par le potentiel suivant :

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

avec r la distance entre les ions, z_1 et z_2 les charges des ions (entiers relatifs), e la charge élémentaire, ϵ_0 la permittivité du vide. La conséquence est qu'un solvant de permittivité diélectrique relative élevée affaiblit les interactions entre les ions.

Dans un solvant de faible permittivité diélectrique relative, les ions peuvent être rencontrés sous forme de *paires d'ions* en raison des interactions attractives entre cations et anions.

Exemple : chlorure de potassium K^+Cl^- à 0,1 mol/L dans l'acide acétique ($\epsilon_r = 6,2$) : 99,9 % de paires d'ions, dans le méthanol ($\epsilon_r = 32,7$) : 44 % de paires d'ions, dans l'eau ($\epsilon_r = 78,5$) : aucune paire d'ions. L'eau est un solvant *fortement dissociant*. Elle permet une bonne dissociation des paires d'ions (la paire $H^+ - Cl^-$ devient $H^+ + Cl^-$, deux ions séparés en solution)

Pour comprendre, il faut comparer l'énergie d'interaction entre ions au contact avec l'énergie thermique $k_B T$: un ion Na^+ de rayon 0,24nm au contact avec un ion Cl^- de rayon 0,18nm : $r = 0,42nm$ et l'énergie d'interaction dans l'eau vaut :

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} = -\frac{(1,6 \times 10^{-19})^2}{4\pi \times (8,854 \times 10^{-12}) \times 78,5 \times (0,42 \times 10^{-9})} = -7,0 \times 10^{-21} J$$

Sachant que $k_B T \approx 4,1 \times 10^{-21} J$ à 298K, les énergies sont du même ordre de grandeur et il suffit de chocs avec le solvant pour dissocier les ions.

2.3 Proticité

Solvant protogène : se dit d'un solvant capable de céder des protons à une espèce dissoute : par extension, donneur de liaisons hydrogène. Le contraire est aprotogène. On emploie parfois le terme « protique » qui selon l'IUPAC en est un synonyme, mais l'IUPAC recommande d'employer le terme « protogène »

Solvant protophile : se dit d'un solvant capable d'accepter des protons venant d'une espèce dissoute : par extension, accepteur de liaisons hydrogène.

Les solvants protogènes sont davantage capables de dissoudre des solutés anioniques par exemple, car il y aura création de liaisons hydrogène (rappel : liaison hydrogène entre un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif, et un atome porteur d'un doublet non-liant).

Exemple : l'eau est un solvant protogène.

2.4 Déroulement d'une solvation

On montrera pour NaCl ce qu'il se passe (paire d'ions déjà formée ; les paires d'ions sont dissociés en raison de la haute permittivité relative de l'eau ; des interactions stabilisantes ont lieu (interactions électrostatiques entre l'eau et l'ion chlorure, entre l'eau et l'ion H^+ , dues à leur moment dipolaire).

2.5 Miscibilité des solvants.

Certains solvants ont une bonne miscibilité (par exemple l'eau et l'éthanol) alors que la mise en contact d'autres solvants (par exemple cyclohexane et eau) donne lieu à deux phases (solvants non miscibles). On a reparlé des bases sur les solvants polaires, protogènes... La règle qu'on peut retenir facilement ici est *qui se ressemble s'assemble*. On peut le comprendre en considérant les interactions intermoléculaires mises en jeu entre les deux solvants : un solvant polaire aura une bonne miscibilité dans un solvant lui aussi polaire et inversement.

3 Utilisation des solvants

Les solvants ont donc, on l'a dit, plusieurs usages (mise en solution d'espèces pour permettre des réactions chimiques), ici on va essayer d'en détailler quelques-unes.

3.1 Utilisation d'un solvant pour extraction

Le caractère dipolaire / apolaire, protogène / aprotogène d'un solvant, etc. Fait que certains composés ont plus d'affinités avec ce solvant qu'avec d'autres. C'est ce phénomène qui est exploité lors de l'extraction liquide-liquide. Cette technique permet de traiter le brut réactionnel afin de séparer l'espèce chimique

désirée d'éventuels réactifs en excès ou d'impuretés, ou pour la faire passer dans un solvant qui sera plus simple à éliminer par exemple.

Cette manipulation ne peut être faite que si les deux solvants ne sont pas miscibles.

On présentera une classification de quelques solvants habituels (on peut en trouver une sur Wikipédia).

Coefficient de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane. Préparer une solution à environ 0,05 mol/L de diiode dans du cyclohexane. Mettre au contact 20mL de cette solution et 200mL d'eau permutée.

Doser 50mL de la phase aqueuse avec du thiosulfate de sodium à $1,00 \cdot 10^{-2}$ mol/L. L'équivalence est révélée avec de l'empois d'amidon.

Calculer le coefficient de partage $K^{\circ} = \frac{[I_2]_{(aq)}}{[I_2]_{(org)}}$. On s'attend à $1,8 \cdot 10^{-2}$. C'est très bas car le diiode, apolaire aprotogène, a plus d'affinité avec le cyclohexane, apolaire aprotogène, qu'avec l'eau, polaire protogène.

Extraction de l'acide benzoïque (choisir ça ou le diiode). On réalise la séparation de l'acide benzoïque entre l'eau et l'huile de tournesol. On préfère ce solvant au dichlorométhane et à l'éther diéthylique car eux-ci sont volatils et dangereux. L'huile de tournesol nous permettra tout-de-même de mener à bien une extraction puisqu'elle possède certaines propriétés intéressantes. Les solvants ne sont pas miscibles car l'huile de tournesol contient en majorité des molécules peu polaires, contrairement à l'eau. Voir en bibliographie.

3.2 CCM.

Cette application met en jeu les propriétés des solvants pour identifier un composé. Les composés déposés sur une phase stationnaire peuvent être entraînés par l'éluant, la phase mobile remontant par capillarité le long de la plaque. La plaque peut créer des liaisons hydrogène avec les composés (groupements silanols en surface). La plaque est polaire et protogène. donc un composé apolaire monte plus haut (peu attiré par la plaque).

Succession d'équilibres adsorption-désorption des composés sur la phase stationnaire et solubilisation dans la phase mobile. Voir les techniques expérimentales en chimie chez Dunod pour détails.

On peut réaliser la CCM de l'acide benzoïque et du benzaldéhyde ; l'éluant peut être des mélanges d'acétate d'éthyle et de cyclohexane en proportions (0,1), (1,0) ou (1,1). Le cyclohexane est aprotique apolaire, l'acétate d'éthyle est aprotique mais polaire.

Composé polaire :

Eluant polaire : le composé peut migrer, il est solubilisé et poussé.

Eluant apolaire : le composé ne migre pas, il est fixé à la plaque.

Composé apolaire :

Eluant polaire : le composé migre car il est poussé.

Eluant apolaire : le composé migre car il est solubilisé.

4 Conclusion

Connaître les propriétés des solvants est important pour savoir quelles manipulations il est possible de réaliser avec (dissolution de composés ioniques, miscibilités, densité pour repérer les différentes phases...) Des techniques importantes sont à connaître (extraction liquide-liquide), et on peut choisir le meilleur solvant pour extraire un composé au moyen des coefficients de partage. Il faut également de plus en plus prendre en compte l'impact environnemental de l'utilisation des solvants, c'est pourquoi certains solvants CMR sont aujourd'hui remplacés (par exemple le toluène par le dioxyde de carbone supercritique pour extraire la caféine, ou le dichlorométhane très toxique auquel on substitue souvent l'acétate d'éthyle).

Cinétique chimique : ouverture sur la catalyse par transfert de phase (permet la réaction entre un réactif soluble en phase orga mais pas en phase aqueuse, et un autre dans la situation inverse), les domaines d'électroactivité pour électrolyse ?

Alternatives : réactions en phase gazeuse et catalyse solide

Remarques

On peut remonter à la permittivité relative des solvants par réfractométrie ($n = \sqrt{\varepsilon_r}$).

London (induit-induit), Keesom (permanent - permanent), Debye (permanent - induit).

Bibliographie

- <http://dlecorgnechimie.fr/wp-content/uploads/2014/06/tp.constantededepartage.pdf>
- <https://goldbook.iupac.org>
- <https://chimie-psi-jds.net/polycopies/tp06.pdf>
- <http://jlamerenx.fr/wp-content/uploads/2019/09/Corrige%CC%81-TP2-Coefficient-de-partage.pdf>
- Fosset, B. *et al.* (2017). *Chimie MPSI Tout-en-un*. Dunod, collection J'intègre.
- https://uhincelin.pagesperso-orange.fr/lecon_chimie/LC15_solvants/LC15%20-%20Les%20solvants.pdf
- <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-organique/methodes-et-outils/solvants-et-chimie-verte-33-des-solvants>