

Forces intermoléculaires

(2^{ème} partie)

III - Les solvants moléculaires

III.1 Caractéristiques principales des solvants

a) Introduction

Les solvants sont très souvent incontournables en chimie :

- pour réaliser l'extraction d'espèces chimiques pour les séparer de leur milieu originel (isoler un principe actif d'une plante, récupérer un produit en fin de réaction, dissoudre certains ions d'un minerai...)

- pour y réaliser des réactions, des synthèses, en phase liquide.

Intérêts d'une réaction menée dans un solvant par rapport à une réaction « en masse » (sans solvant) :

Le solvant universel est l'eau, pour des raisons évidentes liées aux critères de la « chimie verte » (renouvelable, non toxique, non inflammable, abondant...) : on privilégie le choix du solvant **eau** à chaque fois que c'est possible.

Mais il existe de nombreux cas où l'eau ne peut pas être utilisée : soit les espèces chimiques dont on a besoin n'y sont pas solubles, soit l'eau interfère avec la réaction de synthèse souhaitée (cf. synthèse magnésienne), soit les conditions cinétiques ou thermodynamiques des réactions souhaitées ne sont pas adaptées...

Il faut donc faire un **choix de solvant** quand on met au point un protocole.

Pour cela, on doit prendre en compte de nombreux critères :

- la nocivité du solvant, pour la santé et pour l'environnement ;
- sa dangerosité spécifique (inflammabilité, risque d'explosion...)

Rappel : toujours consulter sa fiche de sécurité avant d'utiliser un solvant !

- son coût ;

- et, bien sûr, ses caractéristiques physiques.

Il existe des tables qui rassemblent les principales caractéristiques des solvants : **polarité**, caractère **protogène** ou « protique », **permittivité relative** (ou « constante diélectrique »).

Document 17 : Caractéristiques des principaux solvants

Solvants protogènes (ou protiques)		
Solvants	ϵ	μ (D)
Acide acétique	6,15	1,68
Éthanol	24,5	1,74
Méthanol	32,7	1,71
Éthane-1,2-diol (glycol)	37,7	2,28
Eau	78,4	1,80

Solvants non protogènes (ou aprotiques)		
Solvants non protogènes apolaires ou peu polaires		
	ϵ	μ (D)
Hexane	1,88	0,00
CCl ₄	2,24	0,00
Benzène	2,28	0,00
Et ₂ O (éther)	4,34	1,30
CHCl ₃ (chloroforme)	4,81	1,15
CH ₃ CO ₂ Et (acétate d'éthyle)	6,02	1,88
THF	7,58	1,75
CH ₂ Cl ₂ (dichlorométhane)	8,93	1,55
Solvants non protogènes très polaires		
	ϵ	μ (D)
Pyridine	12,4	2,37
Acétone	20,7	2,86
HMPA	29,6	5,55
DMF	37,0	3,87
DMSO	46,7	3,90

b) La polarité, caractérisée par le moment dipolaire μ

Exemples de solvant apolaires (CCl_4), moyennement polaires (l'eau), très polaires (l'acétone) :

La valeur de μ permet de prévoir l'intensité des forces de Van der Waals de type Keesom (**interactions « dipôle »/ « dipôle»**) et des **interactions « ion » / « dipôle »** qui peuvent s'établir avec une molécule de solvant.

Exemples de l'eau avec elle-même ou avec l'acétone ; de l'eau solvatant des ions Na^+ et Cl^-

Ces interactions sont essentielles pour interpréter la plus ou moins bonne solubilité d'une espèce dans un solvant, ou la miscibilité de solvants entre eux.

c) Caractère protogène ou « protique »

Définition :

Exemples :

III.2 Miscibilité totale, partielle ou nulle

Définition :

Deux solvants sont dits miscibles s'ils donnent lieu à une unique phase homogène lorsqu'on les mélange.

Expérience en tubes à essais :

eau + éthanol

eau + cyclohexane

eau + acétate d'éthyle

Miscibilité totale = miscibilité en toutes proportions

(quels que soient les volumes de S1 et S2 apportés, on a toujours une seule phase !)

Exemple : eau + éthanol, eau + acétone

Miscibilité nulle = on ne peut dissoudre que des traces d'un solvant dans l'autre

(les quantités qui se mélangent sont imperceptibles dans les situations courantes)

Exemple : eau + cyclohexane, eau + huile...

Remarque : montrer qu'une miscibilité rigoureusement nulle est impossible...

Miscibilité partielle = on peut mélanger une quantité limitée d'un solvant dans un autre

Exemple : Dans 100 mL d'eau, on peut mélanger jusqu'à 9 mL du butan-1-ol... au-delà, on obtient deux phases.

Comment interpréter pourquoi certains solvants sont miscibles et pas d'autres ?

Ceci est lié à la **nature des interactions** qu'ils font entre eux

- 1) Influence de la polarité
- 2) Influence des liaisons hydrogène, uniquement dans le cas des solvants protiques

1) Idée générale : les solvants polaires sont souvent miscibles entre eux, les apolaires également... mais pas les polaires avec les apolaires !

On retiendra : « qui se ressemble s'assemble » !

Interprétation schématique : schématiser pourquoi un solvant polaire S1 se mélange a priori facilement avec un solvant polaire S2 mais pas avec un solvant apolaire S3

2) Lorsque l'un des solvants est l'eau, ou un solvant protique comme l'éthanol, l'acide éthanoïque... le principe est le même que précédemment, mais la possibilité d'établissement de liaisons hydrogène est encore plus important que la polarité :

- interpréter pourquoi l'eau et l'éthanol sont miscibles en toutes proportions... mais pas l'eau et l'acétate d'éthyle...

Comment qualifie-t-on l'éther vis-à-vis de l'eau ?

- interpréter l'évolution de la solubilité dans l'eau des alcools :

Méthanol, éthanol, propan-1-ol : miscibles en toutes proportions

Butan-1-ol : $s = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Pentan-1-ol : $s = 0,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Hexan-1-ol : $s = 0,06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Définir les termes : partie hydrophile, partie hydrophobe (ou lipophile)

Comment qualifie-t-on un alcool à chaîne longue ?..

III.3 Mise en solution d'un corps moléculaire

a) Rappels et exemples

Expérience : on essaie de dissoudre un cristal d'iode :

- dans quelques mL d'eau ;
- dans quelques mL de cyclohexane

Rappeler l'équation d'une dissolution (sur l'exemple du diiode) :

Rappeler la définition de la solubilité

Interpréter le résultat suivant (expérience réalisée en tube à essais) :

Solvant	Eau	Cyclohexane
Solubilité du diiode I_2	$330 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$28 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

N.B. Le raisonnement est le même que pour la miscibilité des solvants !

Autre expérience : acide benzoïque, 2g dans 200mL d'eau à température ambiante, on agite longuement, que constate-t-on ? Qu'en déduit-on ? Que pouvait-on prévoir d'après la structure de l'acide benzoïque ?

On ajoute 1 mL d'acétate d'éthyle sous agitation... Que constate-t-on ? Comment l'interpréter ?

b) Application : l'extraction L/L d'un corps moléculaire (fiche de TP)

On apprendra la Fiche figurant dans le TP n°5 :

Fiche : L'extraction liquide/liquide

...

On rappelle uniquement ici la définition fondamentale de la notion de constante de partage :

Lien avec les solubilités

Montrer que $P = \frac{S_{A,aq}}{S_{A,org}}$

Application : mesure de la constante de partage et du rendement d'extraction de l'acide benzoïque initialement dissous dans l'eau par l'huile de tournesol, TP n°5.

III.4 Mise en solution d'un solide ionique

a) Le pouvoir ionisant ou dissociant : permittivité relative (ou constante diélectrique)

Comparer la dissociation d'un cristal NaCl :

- dans le vide :

Les ions s'attirent par la force de Coulomb, d'intensité :

(on note $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ la permittivité du vide)

- dans un solvant :

Les ions s'attirent par la force de Coulomb, d'intensité :

On constate que, pour tout milieu, $\epsilon_S > \epsilon_0$

La permittivité *relative* d'un solvant est définie par $\epsilon = \frac{\epsilon_S}{\epsilon_0}$.

On l'appelle aussi la « constante diélectrique » du solvant.

En pratique, on la retiendra ainsi :

Dans un solvant S, un anion et un cation s'attirent avec une force de Coulomb telle que :

$$F_S = \frac{F_0}{\epsilon}$$

Autrement dit : « ϵ est le facteur d'atténuation de la force de Coulomb dans le solvant par rapport au vide. »

Commenter les valeurs de ϵ des solvants du tableau du document 17 et identifier le solvant courant le plus « dissociant » pour les ions.

b) Exemple d'application : principe de l'extraction acido-basique

Dans un becher contenant de l'eau saturée en acide benzoïque, avec un grand excès d'acide benzoïque, on ajoute progressivement de la soude...

Décrire le phénomène observé et l'interpréter...