

# LC 10 = Solvants

N°s : CPGE

Pré requis : Interactions moléculaires  
Polarité des molécules  
Conductivité  
Cinétique chimique (etc de mémoire)

Biblio : BUP 777 (1995)

Abuleya Kemom (2002)

Annuaire PCSi Chimie 5<sup>ed</sup>

Dumyphix H-André Chimie 1<sup>er</sup> année

Handbook

Bernard Technique exp en chimie Annuaire (2018)

Annuaire chimie Tout en un

PCSi-PCSi 2004

Pierre Henry (2007)

## Intérêt

Definition : Un solvant est une espèce capable de dissoudre, extraire ou séparer plusieurs substances sans se modifier lui-même

↳ il en existe des centaines (500 répertoriés dans le Handbook) ↳ mettre à l'écran des ex

Def solubilité : capacité d'un solide à se dissoudre dans un solvant donnée

△ Nonip → NaCl dans l'eau et cyclohexane → capacité des solvants à solubiliser des composés

On voit que tous les solvants ne solubilisent pas de la même façon tous les composés

Idee : classer les solvants en fonction de la solubilité des solides dans ceux-ci



# I) Caractéristiques des solvants et dissolvants

On va étudier le processus de dissolution des espèces (pratiquement sempre), comme HCl.

## 1) Moment dipolaire et ionisant

Comment expliquer le  $\neq$  de solubilité?  $\rightarrow$  on regarde la répartition des charges dans les molécules.

L'eau est polaire de moment dipolaire  $\mu = 1,85 \text{ D}$

$$\mu = \sum_i q_i \cdot r_i$$

voir wikipedia  $\rightarrow$  potentiel généré

$\mu = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C.m}$   
voir dans la de Carbons wiki potentiel électrique

$$V(r) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}_i|} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{d \cdot \vec{r}}{r^3}$$

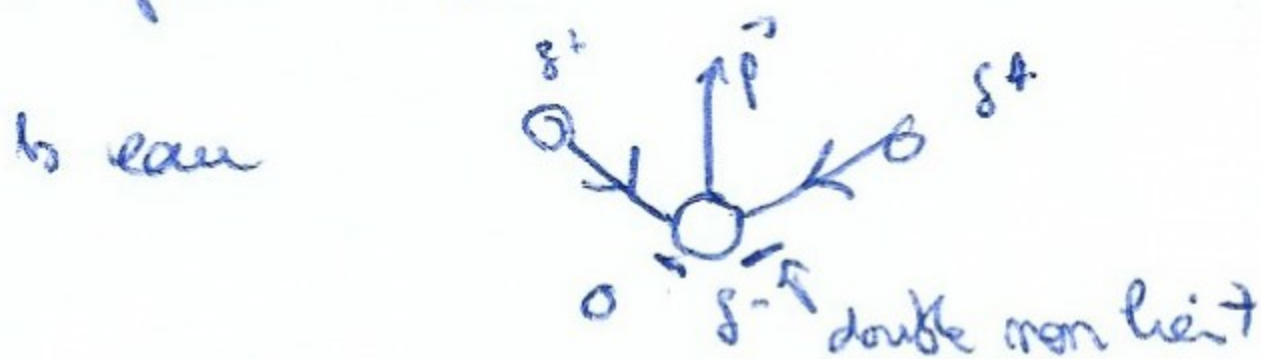
$\rightarrow$  ainsi l'eau aura des interactions favorables avec les molécules polaires

champ elec

$$\vec{E}(r) = -\vec{\nabla} V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( 3\vec{r} \frac{d \cdot \vec{r}}{r^5} - \frac{\vec{d}}{r^3} \right)$$

On classe donc les solvants en 2 catégories : solvants polaires et apolaires

solvant polaire : c'est un solvant constitué de molécules possédant un moment dipolaire



$$\chi(O) > \chi(H)$$

solvant apolaire : solvant  $\rightarrow \mu$  est nul

Eau : donner ordre de grandeur de moment dipolaire p379 Dunod PC81 Chimie

Un solvant avec une polarité importante sera capable de créer un champ électrique suffisant en son voisinage pour ioniser les molécules polarisables comme HCl : on aura formation d'une paire d'ions ( $H^+$ ,  $Cl^-$ ).

$\Rightarrow$  Il s'agit de la phase d'ionisation.

$\Delta$  Cette phase n'a pas lieu pour les composés ioniques (NaCl par ex)

Une fois les ions formés il y aura une interaction Coulombienne entre eux.

Voilà l'effet du solvant sur cette interaction.



## d) Permittivité relative et dissociation

Énergie d'interaction entre 2 ions en fonction de leurs charges ( $z_1, z_2 e$ ) et de la permittivité relative  $\epsilon_r$  du solvant.

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

Un solvant dissociant permet séparer une paire d'ions

→ prix de dissociation



Def : Solvant dissociant

p378  
Dunod  
PCSI

Les solvants dans lesquels existent des paires d'ions non séparés sont dits non dissociants, les solvants pour lesquels les ions ont gagné leur autonomie compte tenu de la faible interaction d'attraction mutuelle sont dits dissociants.

- En général  $\epsilon_r$  varie entre 1 et 80

dissocient  $> 40$

non dissociant  $< 40$

↳ Penker a l'écrit les  $\neq$  valeurs de  $\epsilon_r$

ordre de grandeur pour d'électrolyte

PCSI Dunod p378

KCl 0,1 mol/L

$\epsilon_r = 5,2 \dots$

→ dû à la permittivité

caractère souvent corrélé avec le moment dipolaire

Dernière étape de la dissolution → la solvation

↳ Def : création d'interactions interactives entre le solvant et les ions

△ Restes cycle complet



→ p381



### 3) Solvatation

Durood p 381

Processus de solvat<sup>n</sup> → importance du moment dipolaire

Les liaisons hydrogène constituent aussi des interactions favorables : cela nous amène à une nette caractérisation des solvants

↳ Déf solvants protiques = c'est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de proton  $H^+$  (possèdent un atome d'hydrogène lié polairement).

Un solvant aprotique (ou apotogène) ne possède pas cette propriété

ex = alcools, acides carboxyliques, eau

⚠ Remonter au tableau le processus de solvatation

## II Solvants et affinités entre espèces chimiques

### 1) Classification des solvants

Retour sur la solubilité pour les composés non polairement ioniques

→ pas d'étapes d'ionisation et de dissociation  
↳ voir électrolyte fort/faible

Cas des solvants non aqueux : au moins la solvatation

↳ les autres étapes dépendent de  $\rho$  et  $\epsilon_r$  du solvant

⚠ Namip SUP 777 (1995) et Durood p 408

Comparaison de la solubilité des acides maléiques et fumarique dans l'eau et le cyclohexane (pour voir si le même principe se dissout mieux)

Ne pas parler de l'effet des liaisons hydrogène

↳ voir liaisons hydrogène

force de Van der Waals (Keesom, Debye, London)

Attention les liaisons hydrogène et le moment dipolaire vont dans des sens  $\neq$



Un solide qui forme des liaisons hydrogène intermoléculaires aura tendance à avoir une grande cohésion et à se dissoudre difficilement.

→ Montre que l'acide fumarique est apolaire tandis que l'acide maléique est polaire.  
Explique l'observation expérimentale

On a vu plein de propriétés : on peut en fait classer les solvants en 2 catégories, polaire / apolaire et polaire / apolaire

Un solvant polaire / polaire solubilise bien les composés polaires et récepteurs de liaisons hydrogène, etc... On se fait plus de distinction entre les composés partiellement ioniques ou non !

△ Montre à l'écran la classification complète des solvants

Rq = Les solvants apolaires / polaire existent mais ne sont pas très utiles, car ils ne solubilisent bien que les composés apolaires récepteurs de liaisons hydrogène, qui sont très rares.

### e) Miscibilité entre solvants

△ Remip = Mélange éthanol-eau, cyclohexane + eau

Def mélange homogène : constitué de 2 liquides miscibles

" hétérogène : constitué de 2 liquides non miscibles. On distingue nettement 2 phases et une interface.

→ 2 solvants miscibles possèdent des caractéristiques similaires. En fait c'est exactement comme la solubilité d'un composé solide. → Durand p 383

Les des manips en labo, le choix du solvant est important : on doit avoir un solvant qui solubilise bien les réactifs, tout en rendant facile l'obtention des produits d'intérêt (il faut donc avoir une  $\neq$  de solubilité entre le produit d'intérêt et les autres, dans un sens ou dans l'autre). Le solvant a aussi une grande importance pour de nombreuses autres étapes des react chimiques.



### III Choix du solvant en laboratoire

#### 1) Extraction liquide-liquide

L'idée = utiliser un solvant dans lequel un composé est très soluble afin d'extraire le dit composé. C'est le principe de l'extraction liquide-liquide

Def = principe de l'extraction liquide-liquide

→ voir coeff de partage

⚠ Montre à l'écran = schéma explicatif extract° liquide-liquide

Importance du solvant lors d'une react° chimique?

#### 2) Influence de l'électrolyte sur la cinétique

⚠ Nom hydrolyse de tertio-butyle p71 du flashcard

Ajouter un électrolyte à un mélange (A et B)

avoir une courbe en proportion (A) et une autre pendant le leçon (B)

⚠ Afin d'être sûr d'avoir tous les pts (pour avoir 100) lancer l'expérience au début de la leçon

Explications possibles au changement de cinétique : l'acétate plus faible, donc il est plus dur de séparer le carbocation et le  $\text{Br}^-$ . On peut aussi parler de la stabilisation du carbocation par le solvant. (expliquez dans programme → question !  
la stabilité du carbocat°

- Effet du solvant : peut changer la cinétique de la react°

- Important dans l'industrie : on recherche des react° rapides

Une fois la react° terminée, comment le choix du solvant rentre-t-il en jeu dans l'identification des produits?



### 3) Choix d'un éluant pour une CEM

↳ à manip de tps → NOW

⚠ Manip : Comparaison de l'éluant pour l'efficacité d'une CEM

Dépôts : alcool benzylique et benzaldéhyde

Éluants : 3  
① acétate d'éthyle (100%) + cyclohexane (0%)  
② " (0%) + " (100%)  
③ " (50%) + " (50%)

Normes reports facteurs

$$R = \frac{h}{H}$$



Tester en préparant le tps que prend le manip

données	Benzaldéhyde	$R_f = 17,85$	$p = 3,00$
	Alcool benzylique	11,916	$p = 1,710$
	acétate d'éthyle	2,0243	0,0
	Cyclohexane	5,0814	1,780

Principe de la CEM

Phase stationnaire qui recouvre la plaque, phase mobile qui monte

3 interactions → éluant avec mélange  
" avec phase stationnaire  
mélange avec phase stationnaire

Si le dépôt a beaucoup d'interactions avec la phase stationnaire, il migre haut

Plaque usuelles :  $\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , donc les dépôts apolaires migrent haut et les dépôts polaires migrent peu.

Afin de contourner cet effet, on utilise un éluant <sup>±</sup> polaire : si les espèces migrent trop on prend un éluant polaire qui interagit avec la plaque, limitant les interactions des espèces.

Interpréter les résultats : le benzaldéhyde migre peu sur la plaque et il migre plus dans un éluant très polaire (acétate d'éthyle).

On a vu que les éluants jouent un rôle majeur en chimie. Comment choisir un éluant respectueux des principes de la chimie verte?



## 4) Solvant et chimie verte

Parque de lps → en faire une conclusion

• Critères de choix d'un solvant : sécurité, toxicité pour l'Homme, toxicité pour l'environnement

• Le choix d'un solvant dépend de l'utilisation que l'on veut en faire : pour l'extraction liquide-liquide, on recherche un solvant volatil, tandis que pour une réaction on ne veut pas qu'il le soit trop car on veut pouvoir chauffer.

• <sup>question Δ</sup> Nur solvants : fluides supercritiques, notamment  $\text{CO}_2$  supercritique ( $\text{CO}_2$  au delà des 31°C et 74 bar). Celui-ci est intéressant car il est naturellement abondant, non dangereux et non toxique. Il est polaire et aprotique.

Le  $\text{CO}_2$  supercritique est utile pour extraire la caféine du café à la place du dichlorométhane.

### Conclusion

Solvants = pièces principales de la chimie industrielle et en labo

Orientation sur l'importance du solvant en spectroscopie (desorb les séries, en ajoutant) ou en catalyse (possibilité de faire de la catalyse par transfert de phase, ayant bien à l'interface entre 2 solvants)