

Solvants

Niveau : CPGE

Prérequis : interactions de Van der Waals, liaisons hydrogène, moment dipolaire, constante d'équilibre, solubilité, loi de Nernst, cinétique chimique, loi de Beer-Lambert, spectrophotométrie UV-visible

Introduction

Un solvant est une substance qui permet de diluer, dissoudre ou même extraire des espèces sans les modifier ni se modifier lui-même. Dans une solution, le solvant est majoritaire. Certaines espèces changent de couleur selon le solvant dans lequel elles sont dissoutes : c'est le phénomène de solvatochromisme.

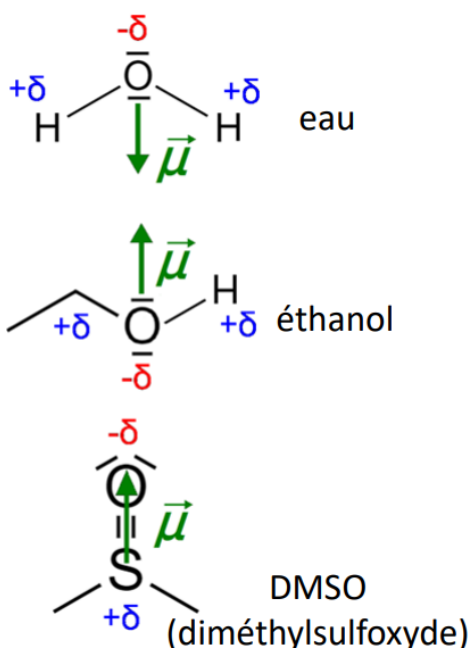
Expérience : 6-NO₂-BIPS dans différents solvants (éthanol, acétone, acétate d'éthyle) : on observe des colorations différentes pour chacun des solvants, les interactions entre le soluté et le solvant sont donc différentes selon le solvant, nous verrons pourquoi dans cette leçon.

I Propriétés des solvants

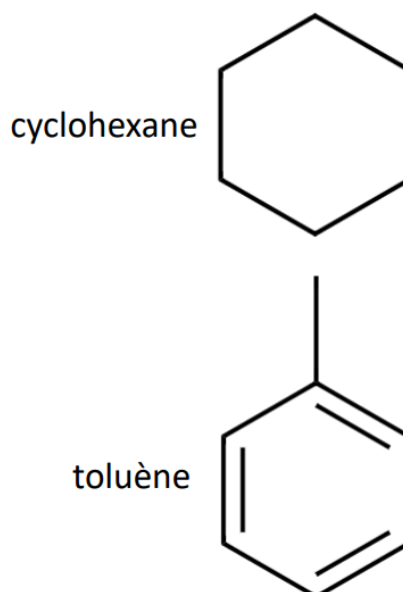
1) Polarité

Un solvant est dit polaire s'il possède un moment dipolaire non nul : $\vec{\mu} \neq \vec{0}$

Solvants polaires ($\mu \neq 0$)



Solvants apolaires ($\mu \approx 0$)



On définit le pouvoir ionisant par la capacité d'un solvant à ioniser une paire d'ions. Il augmente avec le moment dipolaire.

Ex : $\text{NaCl}_{(s)} \rightarrow (\text{Na}^+ + \text{Cl}^-)$ (ionisation)

Le caractère polaire d'un solvant dépend des atomes qui le constituent : les liaisons dont la différence d'électronégativité est grande sont dites polarisées. On parlera alors de solvants polaires/peu polaires/apolaires...

2) Dissociation

Un solvant est aussi caractérisé par sa permittivité relative, définie par la loi de Coulomb :

$$f = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r^2}$$

Ex : pour l'eau, $\epsilon_r = 80$: la force d'attraction au sein d'une paire d'ions est divisée par 80

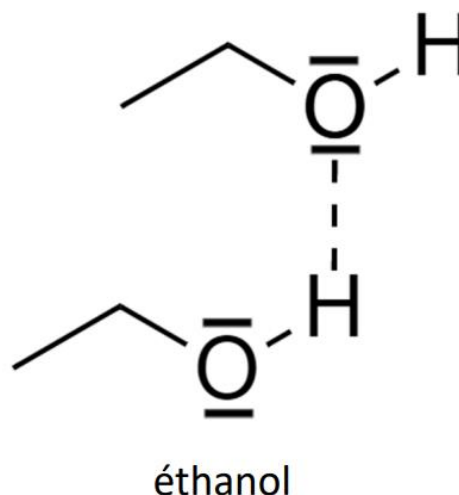
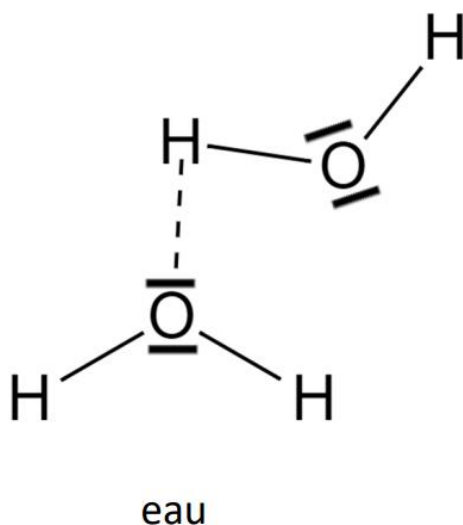
On définit alors le pouvoir dispersant comme la capacité d'un solvant à dissocier une paire d'ions. Il augmente avec ϵ_r .

Ex : $(\text{Na}^+ + \text{Cl}^-) \rightarrow \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$ (dissociation)

Solvants	eau	éthanol	DMSO	cyclohexane	toluène
ϵ_r	78,4	24,5	46,7	2,02	2,38

3) Proticité

Un solvant est dit protique s'il possède des protons H susceptibles de former des liaisons hydrogène.



Solvatation : les molécules de solvant s'arrangent autour des espèces à solvater en formant des interactions (interactions de Van der Waals, liaisons hydrogène)

Les solvants solvatent bien les espèces qui leur ressemblent, c'est-à-dire que les interactions solvant-solvant et solvant-soluté sont semblables. Il en va de même pour la miscibilité de deux solvants.

La solvatation revêt un caractère microscopique : un soluté va bien pouvoir s'insérer dans la matrice du solvant s'il forme avec lui des interactions microscopiques semblables à celles solvant-solvant. De fait, la cohésion de l'ensemble solvant-soluté sera similaire à celle du solvant seul.

Récapitulatif : classification des solvants

Solvants	Caractères	Moment dipolaire μ (en D)	Permittivité relative (à 25°C)
eau	Polaire et protique	1,80	78,4
éthanol	Polaire et protique	1,74	24,5
DMSO	Polaire et aprotique	3,90	46,7
cyclohexane	Apolaire et aprotique	0,00	2,02
toluène	Apolaire et aprotique	0,43	2,38

Ex : l'eau et l'éthanol sont miscibles. L'eau et le cyclohexane ne sont pas miscibles.

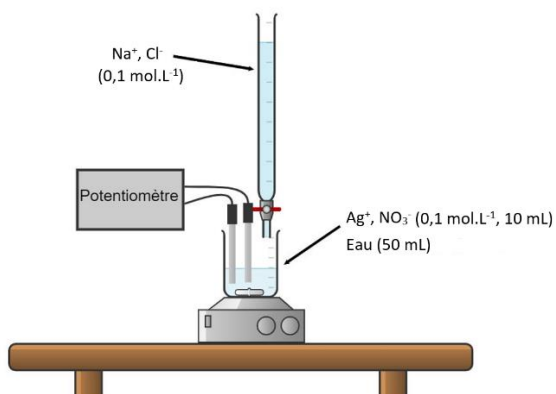
On va maintenant vérifier si les propriétés qu'on a considérées pour décrire les solvants sont pertinentes pour expliquer nos observations expérimentales.

II Influence du solvant

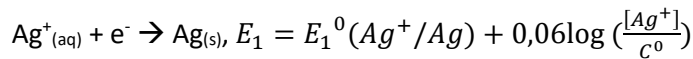
1) Solubilité

NaCl

Expérience : on veut déterminer le K_s de NaCl par potentiométrie. On dose deux solutions saturées en sel (une d'eau et une d'éthanol pur) par du nitrate d'argent, on obtient $[Cl^-]$.



Le sel est plus soluble dans l'eau que dans l'éthanol.



$$\Delta E = E_1 - E_2 = E_1^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log \left(\frac{[\text{Ag}^+]}{C^0} \right) - E_{\text{réf}}$$

Tableau d'avancement, $K_s = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{C^{02}}$

$$\frac{E_1^0 - \Delta E - E_{\text{réf}}}{0,06} = pK_s + \log \left(\frac{C(V - V_{\text{eq}})}{C^0(V_{\text{eau}} + V_0 + V)} \right)$$

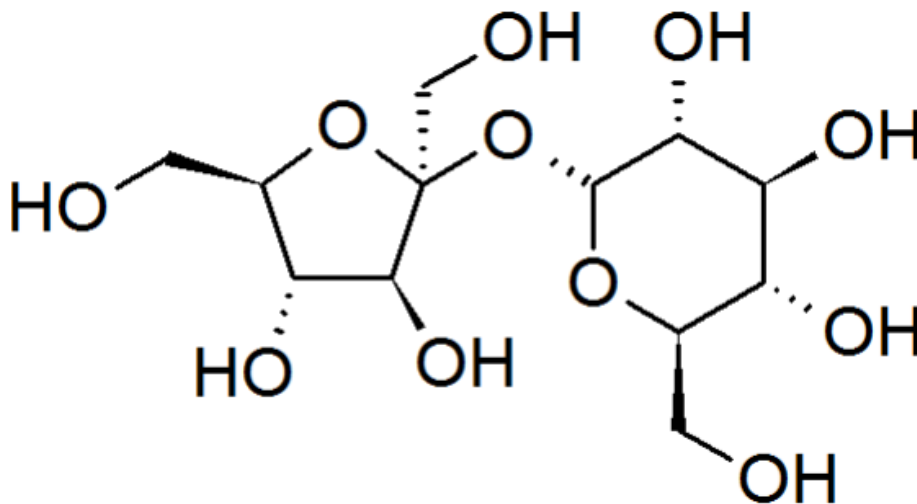
Solvants	Caractères	Moment dipolaire μ (en D)	Permittivité relative (à 25°C)
eau	Polaire et protique	1,80	78,4
éthanol	Polaire et protique	1,74	24,5

$$s_{\text{eau}} = 360 \text{ g/L} \gg s_{\text{éthanol}} = 0,65 \text{ g/L à } 25^\circ\text{C}$$

Saccharose

Expérience :

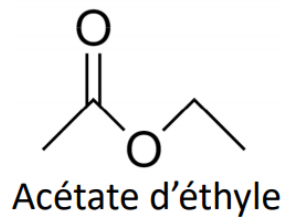
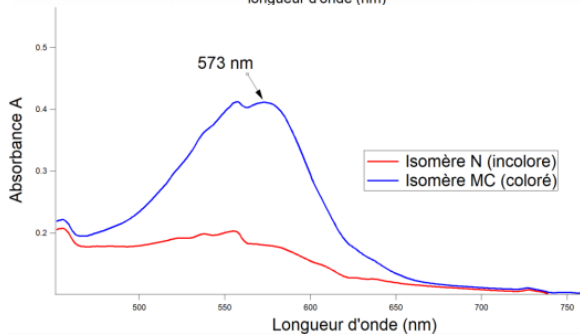
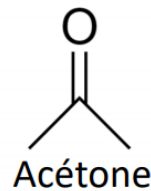
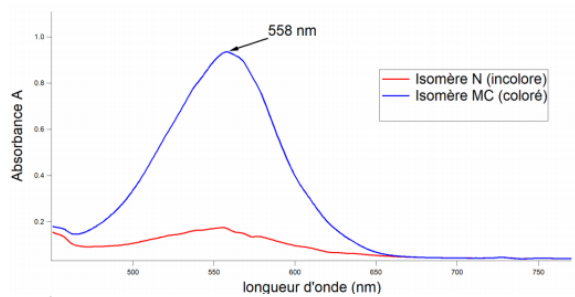
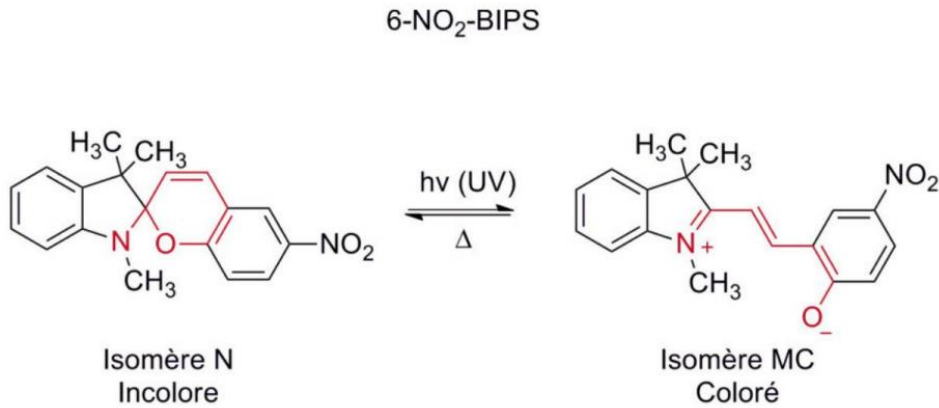
Le saccharose est lui aussi plus soluble dans l'eau que dans l'éthanol.



$$s_{\text{eau}} = 2000 \text{ g/L} \gg s_{\text{éthanol}} = 6 \text{ g/L à } 25^\circ\text{C}$$

2) Cinétique

Si on reprend la réaction de solvatochromisme vue en introduction, on constate que la solution d'acétone s'est décolorée moins vite que celle d'acétate d'éthyle : le solvant influence sur la cinétique de décoloration.

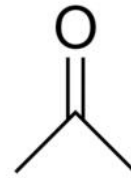
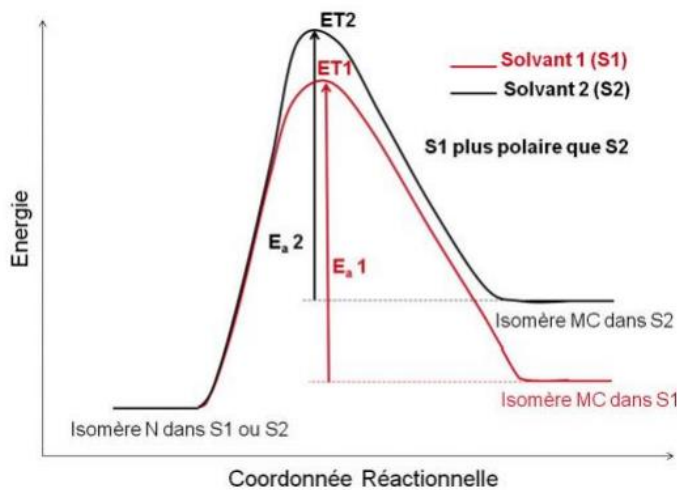


- L'isomère MC est la seule espèce absorbante, donc d'après la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon_{max} l [MC]$
- Loi de vitesse d'ordre 1: $v = k [MC]$, on trace :

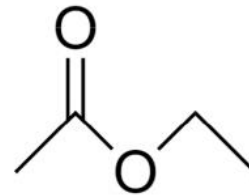
$$\ln(A) = f(t)$$
 et on obtient une droite de pente $-k$

Expérience : mettre 5 mg de 6-NO₂-BIPS dans des cuves de spectro en quartz (sinon les solvants organiques rongent les cuves en plastique), compléter avec le solvant, faire le blanc avec l'isomère non coloré, puis irradier à la lampe UV pendant 30 secondes, homogénéiser, faire l'acquisition.

Loi d'Arrhénius : $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$



Acétone (S1) : $\mu = 2,88D$



Acétate d'éthyle (S2):
 $\mu = 1.78 D$

la stabilisation de la forme colorée augmente l'énergie d'activation de la réaction de décoloration et diminue donc sa constante de vitesse. L'acétone, plus polaire que l'acétate, stabilise mieux l'isomère coloré.

Conclusion

La plupart des solvants sont dangereux, toxiques, polluants...Il faut donc prendre en compte l'aspect environnemental dans le choix d'un solvant. On essaie par exemple en chimie organique de mettre en place des stratégies de synthèse qui font intervenir des solvants moins dangereux, ou permettant de les réutiliser, ou encore n'en utilisant pas du tout.

Bibliographie

- Florilège de chimie pratique
- Chimie PCSI – nouveau programme, prépas sciences, ellipses

Questions

- Pourquoi y a-t-il coloration lors de l'irradiation UV ?
- ➔ Système d'électrons π conjuguées qui décale la transition dans le visible (l'énergie de la transition diminue car des OM vides se rapprochent, et donc λ augmente)

- Peut-on avoir une réaction entre deux réactifs qui ne sont pas solubles dans un même solvant ?
- Catalyse par transfert de phase, réaction à l'interface
- Ordre de grandeur énergie des forces de Van der Waals et liaisons hydrogène ?
- De l'ordre de 10 kJ.mol^{-1} et 100 kJ.mol^{-1}
- Différentes interactions de Van der Waals ? Laquelle est la plus intense ?
- Keesom (entre deux dipôles permanents), Debye (entre un dipôle permanent et un dipôle induit) et London (entre deux dipôles induits). London est la plus intense
- De quels paramètres dépend la solubilité ?
- La solubilité augmente avec la température, excepté le calcaire par exemple
- Autres types de miscibilité ?
- Miscibilité partielle
- Quel phénomène observe-t-on lorsqu'on agite deux solvants non miscibles ?
- Émulsion : formation de gouttes d'un solvant dans l'autre. On peut ajouter un tensioactif pour stabiliser les gouttes