

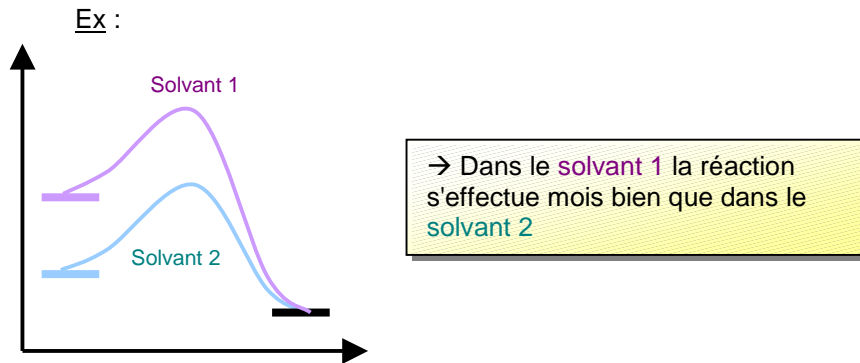
Les solvants et effets de solvant

I Effets de solvant

A. Influence d'un solvant

Le **solvant** est la matière dans laquelle s'effectue la réaction, qui est donc présente en large excès. Le solvant n'intervient pas dans la réaction, on dit qu'il est chimiquement inerte.

Cependant, le solvant n'est pas inactif pour autant, il peut stabiliser, ou déstabiliser, un état de la réaction. On l'appelle l'**effet de solvant**. La vitesse de réaction s'en trouve alors modifiée, parfois de manière très importante. La réaction peut alors n'être possible que dans certains solvants.



B. Propriétés des solvants

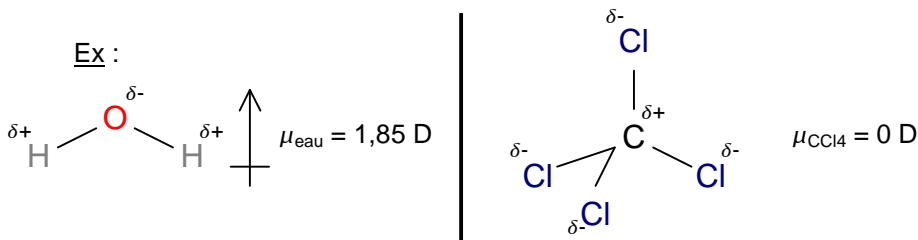
1) Moment dipolaire

Le moment dipolaire caractérise le dipôle du solvant.

On l'obtient par $\mu = q \times r$

Où **q** est la différence de charge (en **C**)

Et **r** est la distance entre les deux atomes (en **m**)



Plus le moment dipolaire des molécules du solvant est élevée, plus celui-ci favorise la formation et le maintien des charges. On dit qu'il augmente son **pouvoir ionisant**.

2) Constante diélectrique

La constante diélectrique caractérise la permittivité du solvant.

On l'obtient par : $\epsilon = \Delta V_{\text{vide}} / \Delta V_{\text{solvant}}$

Plus la constante diélectrique du solvant est élevée, plus le solvant favorise la séparation des atomes voire empêche les molécules de réagir. On dit qu'elle augmente son **pouvoir dissociant**.

3) Polarité et proticité

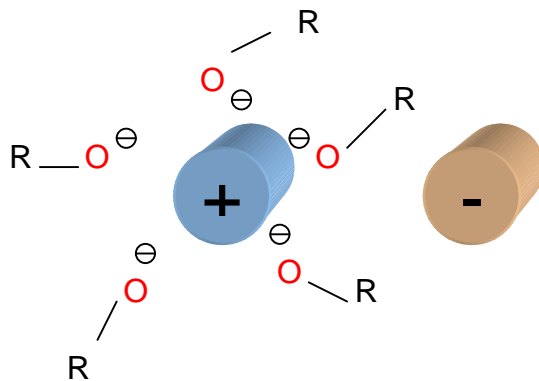
Pour classer les solvants on utilise plutôt les termes de **polarité** et de **proticité** :

- ➔ Un solvant est **polaire** s'il a un moment dipolaire et une **constante diélectrique** (sinon il est dit apolaire)
- ➔ Un solvant est **protique** s'il peut former des liaisons hydrogène (sinon il est dit aprotique)

Ex : H_2O est polaire protique tandis que CCl_4 est apolaire et aprotique

Remarque : la solvation des molécules est spécifique. L'effet du solvant varie donc selon les molécules concernées.

Ex :



→ Les alcoolates solvotent les cations, mais pas les anions.

4) Autres facteurs influençant la solvation

Lorsqu'une molécule entre dans un solvant, elle désorganise sa structure. Ce processus est endotherme, il faut donc parfois chauffer le mélange pour pouvoir solvater.

L'encombrement stérique du solvant peut avoir une influence sur la solvation, réduisant ses effets, notamment sa polarité.

C. Classification des solvants

▶ **Solvants aprotiques apolaires :**

Ces solvants n'influencent pas, ou très peu, la réaction. Ils sont souvent insolubles à l'eau.

On retrouve : *hexane, benzène, toluène, CCl_4*

▶ **Solvants protiques polaires :**

Ces solvants peuvent former des liaisons hydrogène, possèdent un fort pouvoir ionisant et un pouvoir séparateur élevé. Ils sont souvent solubles à l'eau.

On retrouve : *H_2O , alcools, acides carboxyliques*

▶ **Solvant aprotiques dipolaires :**

Ces solvants ne peuvent pas former de liaison hydrogène, mais leurs molécules agissent comme des dipôles. On observe que des charges opposées

apparaissent par mésomérie. Ils possèdent un fort moment dipolaire et une constante diélectrique élevée.

On retrouve : *DMF, DMSO, CH₃CN, NMP*

► Solvants aprotiques peu polaires :

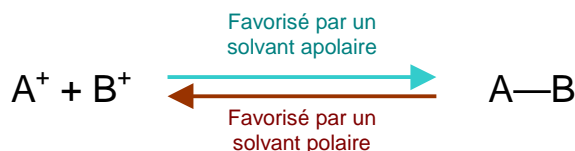
Ces solvants possèdent un moment dipolaire faible. Ils ne peuvent pas former de liaison hydrogène.

On retrouve : *éthers, thioéthers, THF*

II Influence sur les réactions

A. Processus simples

Lorsqu'un processus fait intervenir des molécules chargées, la réaction est favorisée ou défavorisée selon que le solvant est polaire ou pas. Un *solvant polaire favorisera la formation et la séparation des charges*, tandis qu'un *solvant apolaire favorisera la disparition des charges*.



Lorsqu'un processus fait intervenir des molécules de *charges neutres*, la polarité du *solvant n'a aucune influence*.



Le solvant peut aussi influencer la réaction au niveau de l'état de transition, bloquant ou accélérant la réaction.

B. Influence des différents solvants

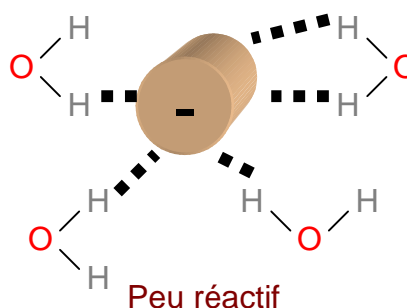
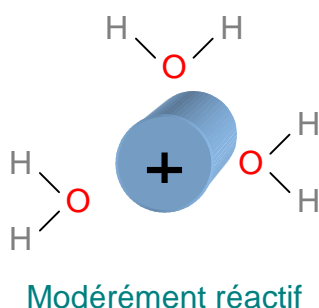
1) Solvants aprotiques apolaires

Les solvants aprotiques apolaires constituent les solvants de référence. Ils ne solvatent pas les molécules en fonction des charges portées par celles-ci.

2) Solvants protiques polaires

Les solvants protiques polaires solvatent les molécules chargées. Ils *solvatent très fortement les anions* grâce à des liaisons hydrogènes. Ceux-ci deviennent isolés et donc sont peu réactifs dans ce type de solvant.

Les *cations sont aussi solvatés* par le pôle électronégatif du solvant. Cette solvatation est moins forte qu'avec une liaison hydrogène. Les cations sont modérément réactifs.



La force avec laquelle un solvant polaire solvate les ions dépend principalement de deux paramètres :

- ➔ Le nombre de liaisons hydrogènes possibles
- ➔ La gène stérique du solvant

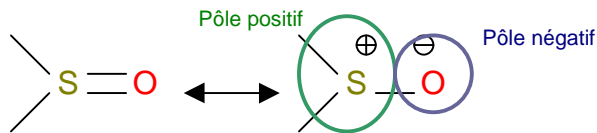
Ex :

Solvant	Liaisons hydrogènes	Gène stérique	Solubilité du sel
Eau	2	Très faible	900 g/L
Méthanol	1	Faible	160 g/L
Éthanol	1	Modérée	60 g/L

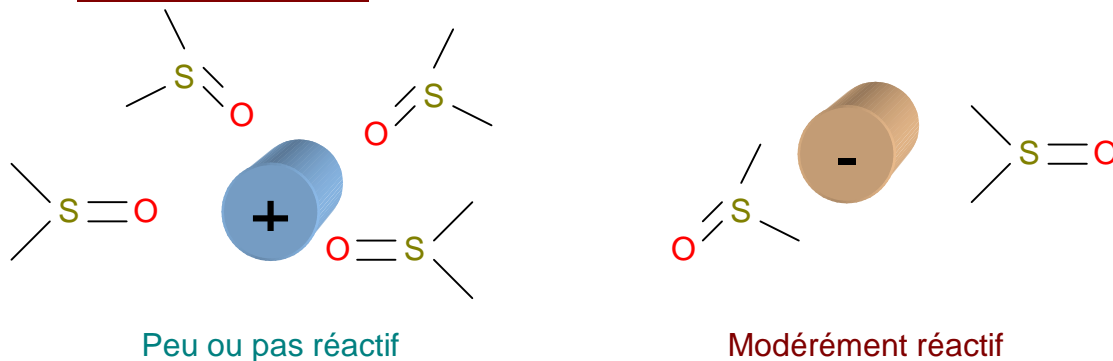
3) Solvants aprotiques dipolaires

Les molécules de ce type de solvant présentent l'apparition de charges par effet mésomère. On observe que la charge positive est diffuse, tandis que la charge négative est concentrée sur un seul atome.

Ex :



Les solvants aprotiques dipolaires *solvatent donc fortement les cations*, les rendant *peu ou pas réactifs*. Quant aux *anions*, *ils sont solvatés plus faiblement*, ils restent *modérément réactifs*.

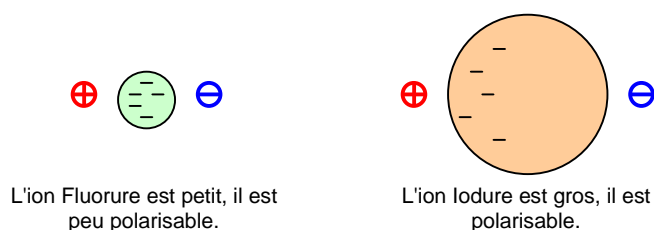


C. Notions de polarisabilité et de densité de charge

La **polarisabilité** d'un atome ou d'un groupe d'atomes est le fait que sous l'action d'un champ magnétique, cet atome ou ce groupe d'atomes voient leurs charges se déplacer en fonction du champ magnétique.

Cette notion est liée à la **densité de charge**. Plus la charge est concentrée sur un point précis, moins elle est polarisable, contrairement à une charge diffuse.

Ex :



III Réactivité des molécules

A. Basicité et nucléophilie

En chimie organique, une **base** a un doublet d'électrons qui attaque un atome d'hydrogène, tandis qu'un **nucléophile** a un doublet d'électrons qui attaque un autre atome.

Une molécule peut être à la fois basique et nucléophile. Sa réactivité est modifiée par les conditions du milieu et la gène stérique des constituants. On détermine alors la **basicité** et la **nucléophilie** d'une molécule, en fonction des conditions (solvant, température, etc ...).

De manière générale, plus la charge négative est concentrée, plus la molécule aura plutôt un caractère basique, tandis qu'une charge diffuse sera nucléophile.

B. Théorie HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)

On peut identifier sur des molécules des **sites mous** et des **sites durs**. On les définit tels que :

- ➔ Une charge dense, petite et peu polarisable est un site **dur**
- ➔ Une charge dispersée, étendue et polarisable est un site **mou**

Un site dur réagira en priorité avec un autre site dur, tandis qu'un site mou réagira avec un autre site mou. En général, les réactions entre sites durs sont des *réactions acide/base*, et les réactions entre sites mous sont des *réactions nucléophile/électrophile*.

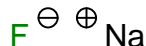
Ex : OH^- est plus dur que H_2O

$\text{R}-\text{O}^-$ est plus dur de OH^- qui est plus dur que $\text{Ph}-\text{O}^-$, plus dur que RCOO^- .

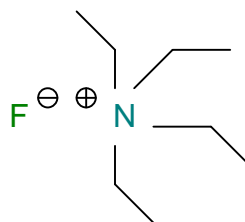
C. Influence du solvant et du contre-ion

1) Influence du contre-ion

Un ion est plus réactif, s'il est moins lié fortement à son contre-ion, et inversement. Ainsi pour l'ion Fluorure :



Ces deux ions ont des charges fortes et concentrées, ce sont deux sites durs.
Ils sont donc **fortement liés**,
 F^- est **peu réactif**.



Le fluorure est un site dur,
l'ammonium est un site mou.
Ils sont donc **faiblement liés**,
 F^- est **très réactif**.

2) Influence du solvant

► **Solvant protique polaire**

Dans un solvant protique polaire, l'anion est solvaté fortement par des liaisons hydrogènes. Plus l'anion est dur, plus la liaison hydrogène est efficace, plus il est

solvaté et donc moins il est réactif. Ainsi, dans ce type de solvant, pour l'ordre de solvation et de réactivité des les halogénures, on trouve :

Solvation : $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

Réactivité : $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

► **Solvant aprotique dipolaire**

L'anion est faiblement solvaté par le solvant aprotique dipolaire. Ce qui varie ici est sa liaison avec le cation, qui est lui fortement solvaté. L'ordre de réactivité ne change pas, même si l'halogénure est quand même moins réactif que dans un solvant aprotique apolaire :

Solvation : $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$

Réactivité : $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$