**LC15 : Solvants**

***Niveau :*** *CPGE*

***Pré-requis :***

*- Liaisons hydrogène et interactions de Van der Waals*

*- Électronégativité*

*- Dosages*

*- Substitutions nucléophiles 1 et 2 Laisser en suspens, peut être il vaut mieux laisser ceci pour l’ouverture.*

*- Principes de la chimie verte*

*- Principe de la CCM*

***REFERENCES :***

*[1] Bruno FOSSET, Jean-Bernard BAUDIN et Frédéric LAHITETE. Chimie tout-en-un PCSI.Dunod, 2016.*

*[2] Florence DAUMARIE, Florilège de chimie pratique. Hermann.*

Affichage titre leçon sur slide 1

**Introduction :** Le rôle du solvant est multiple :

* Il permet tout d’abord de dissoudre des réactifs intervenants dans une réaction chimique et de favoriser leur rencontre (leur mise en contact).
* Il permet également d’isoler ou de purifier les produits d’intérêts

Il en existe une multitude et un des buts de cette leçon sera d’illustrer les caractéristiques que peut posséder un solvant.

**-** Illustrons le fait que tous les solvants n’ont pas les mêmes propriétés à travers une expérience qualitative :

Définition (solubilité) : La solubilité est la capacité d’un solide à se dissoudre dans un solvant donné.

|  |
| --- |
| Explication manip : (dissolution du sel de cuisine NaCl dans l’eau et dans le cyclohexane en théorie). Pas de video la deçus donc on utilise dissolution de permanganate de potassium dans le BENZENE (TRES CMR). KMNO4 est un sel ionique aussi.  <https://www.youtube.com/watch?v=JsowvWBvz74&feature=youtu.be>  rq. Ici on a complexation avec un ether couronne pour former un complexe octaedrique avec K+. Ne pas laisser la video tourner jusque là mais le garder à l’esprit.  Dissolution du permanganate das l’eau : https://www.youtube.com/watch?v=-iKpbahSJgs  (desinfectant, traitements des eaux, medicine pour traiter champignon des pieds.)  - ATTENTION, LE CYCLOHEXANE EST TOXIQUE, IL FAUT TRAVAILLER SOUS HOTTE  - On remplit deux béchers, l’un d’eau et l’autre de cyclohexane C:\Users\pooja.ramkurrun\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.MSO\CF45F1BF.tmp.  - Sous agitation on introduit un peu de sel de cuisine dans le bécher rempli d’eau. On observe que le sel se dissout dans l’eau.  - ATTENTION, ne pas dépasser les 3 g de sel pour 10 mL d’eau car la solubilité de NaCl dans l’eau est de 360 g/L.  - Sous agitation on introduit un peu de sel de cuisine dans le bécher rempli de cyclohexane. On observe que le sel reste à l’état solide. |

**EXPERIENCE 1**

- Cette expérience nous montre que le permanganate de potassium est soluble dans l’eau mais pas dans le benzène.

Transition : Ce résultat sera expliqué dans la leçon. On voit déjà qu’une idée nous parvient : classer les solvants en fonctions de la solubilité des solides dans ceux-ci.

1. **Caractéristiques des solvants**

- Dans un premier temps nous allons expliquer les différentes étapes de la dissolution des composés possédant des liaisons totalement ou partiellement ioniques.

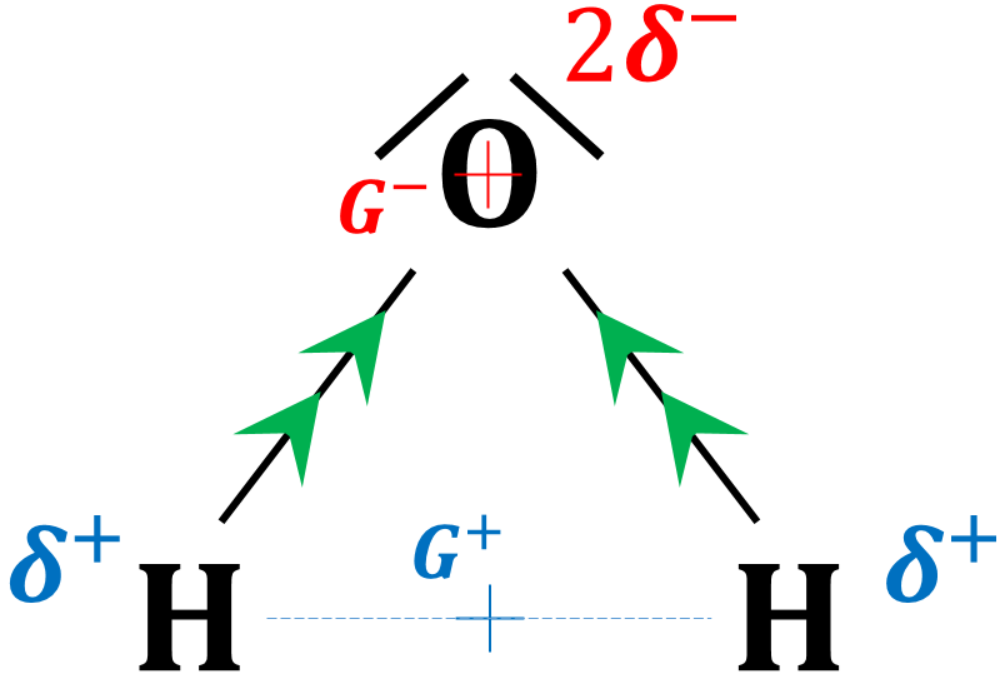
1. **Polarité**

- Du fait de la différence d’électronégativité entre les éléments, il se peut qu’une liaison chimique soit polarisée, c’est-à-dire que les électrons soient plus localisés sur un atome que sur un autre.

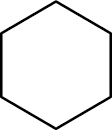
Définition (polarité) : On dit qu’une molécule qu’elle est polaire lorsque les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus.

- Illustrons cette notion à travers quelques exemples :

* Molécule d’eau :

moment dipolaire de 1,85 D (refaire ce dessin au tableau et dessiner le vecteur) (normalement des rappels de lycée !)

* Molécule de cyclohexane :

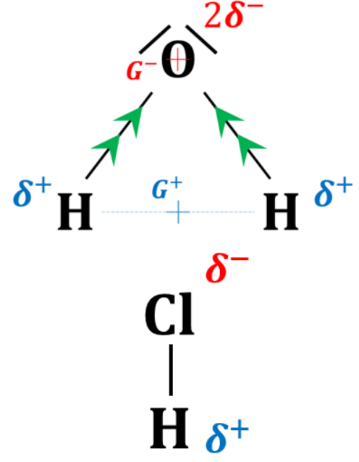
la dessiner et montrer que barycentres sont confondus (moment dipolaire nul)

*- L’acide chlorhydrique est un composée possédant une liaison partiellement ionique puisque la grand électronégativité du chlore impose un polarisation de la liaison H-Cl. (semble inutile de dire ceci)*

*-*Le sel de cuisine de formule NaCl est une molécule polaire car CL plus éléctroégatif que Na. Que se passe t’il quad on rajoute du sel dans l’eau ?

- Considérons une molécule de NaCl en présence d’une molécule d’eau. Le moment dipolaire de la molécule d’eau va avoir pour effet d’accentuer encore plus la polariré de la liaison Na-Cl jusqu’à former la paire d’ions . Cette étape de séparation de la paire d’ions est appelée **dissociation**. (illustrer ceci avec le dessin suivant). C’est la polarité du solvant qui favorise cette première étape. À l’ocurrance c’est aussi ce qui arrive dans la molécule de permanganate de potassium qui se ionise en ions permanganate et ions potassium.

*Rq. Pourquoi le permanganate ne se ionese pas en Mn et 4O ? Si on s’interesse à la forme de l’ion il est tétragonal et possède 3 doubles liaisons et une liaison simple qui est délocalisée. Les liaisons de ce ion polyatomique sont alors peu sensibles aux charges partielles des molécules d’eau !*



Remplacer H par Na

Les molécules d’eau entourent les ions par intéraction entre charges. On apelle cette **deuxième étape la solvatation**. (*rq plus l’ion est petit à même charge plus il est solvaté*). Monter slide 2

1. **Permittivité relative**

- Les ions provenant de la molécule qui vient d’être ionisée interagissent à distance du fait de leurs charges opposées. Ils restent donc proches l’un de l’autre à priori et la liaison ionique pourrais se reformer !

- On comprend qu’un solvant capable d’atténuer cette interaction attractive facilitera la dissolution de l’espèce en question puisque la paire d’ion sera moins sujette à se reformer.

- Les solvants peuvent être vus comme des milieux diélectriques et en tant que tels possèdent une **permittivité relative qui leur est propre**.

Rq. (diéléctrique c.a.d milieu polarisable par l’application d’un champ éléctrique)

- En effet considérons une paire d’ions chargés respectivement et . L’énergie potentielle d’interaction entre ces deux ions distants de est . A une distance fixée, on voit que lorsque la permittivité relative augmente, alors l’interaction attractive est moins stabilisante (moins favorable énergétiquement). On dit que le solvant **écrante** les potentiels générés par les ions et réduit alors leur interaction.

- Si on s’intéresse à la dissolution de NaCl dans l’eau , on prend et nm (somme des rayons de et de entourés de leurs sphères de solvatation) et . On trouve en valeur absolue que J. A température ambiante, l’énergie thermique vaut J. Ainsi on voit que l’on peut séparer les ions rien qu’avec l’énergie associée à l’agitation thermique. (bien mais a simplifier).

- Cette troisième étape de la dissolution est appelée **(dispersion)**.

- La donnée du moment polaire et de la permittivité relative du solvant constitue ce que l’on appelle communément le caractère **polaire** du solvant.

Slide 3 montrant différents solvants possédant différents moments dipolaires. Bien préciser que l’acétone a un moment dipolaire plus grand que l’eau mais une permittivité relative plus faible. Expliquer que l’on comprend maintenant le résultat de la première expérience.

Pour le benzene epsilon r est de 2.27 (à T ambiante), moment dipolaire nul. [online library]

Remarque

* solvant peu dissociant
* solvant dissociant
* solvant très dissociant

Transition : Nous avons vu précedement que l’eau était un liquide particulier à cause des liaison H. Quel role jouent ces liaisons lors de la dissolution ?

1. **Proticité**

Définition (proticité) : Un solvant protique est un solvant constitué de molécules possédant un atome d’hydrogène polarisé positivement. Ces molécules sont alors susceptibles d’être impliqués dans des liaisons hydrogène.

- Exemple de solvatation des ions fluorure dans l’eau ou c’est les liaisons hydrogènes qui sont les plus stabilisantes. Le dessiner ? Non, se limiter à dire que si un solvant peut faire des liaisons Hydrogène avec la molécule/ion solvaté, alors cette molecule/ion sera d’autant plus solubilisé dans ce solvant.

L’eau est un solvant protique par exemple. Un acide aussi.

- Un solvant qui n’a pas cette faculté est dit **aprotique**.

(Remarque 1 : Les solvants apolaires protiques existent mais ne sont pas très utiles car ils ne solubilisent bien que les composés apolaires receveurs de liaisons hydrogène, qui sont très rares. Acide hexanoique par exemple) Garder ceci pour nous.

Avec ses informations nous pouvons établir une classification des solvants.

1. **Classification des solvants**

Slide 4 montrant la classification des solvants avec des exemples.

- Les différentes notions que nous venons d’exposer sont suffisantes pour donner une classification des solvants. Expliciter les différentes classes avec des exemples.

- (THF utilisé avec organomagnésiens)

- (Toluène CCM, solvant d’extraction)

- (DMSO : RMN, fotre T ebullition 190, chromatographie sur colonne, réactif ?)

- (DMF, haut point d’ébullition grande plage de T ou il est liquide, solvant synthèse de plastiques)

- (HMPT, solvant pour polymères, inhibiteur de dégradation thermique des polystyrène, organomagnésien)

Transition : Que ce passe-t’il quand on mélange différent types de solvants ?

1. **Mélange et solvants**
2. **Solubilité, miscibilité**

- On réalise l’expérience suivante :

|  |
| --- |
| Explication manip : (Miscibilité de deux solvants)  - ATTENTION, LE CYCLOHEXANE EST TOXIQUE, IL FAUT TRAVAILLER SOUS HOTTE  - Dans un premier tube à essai on ajoute 5 mL d’eau et 5 mL d’éthanol : on constate qu’il n’y a qu’une phase. L’eau et l’éthanol sont deux solvants miscibles.  https://www.youtube.com/watch?v=Dyw1OvYUKL0  (experience rapide avec colorants pour montrer que la miscbilité marche bien, s’arreter rapidement pour pas rentrer dans le detail des melanges idéaux/non idéaux)  - Dans un second tube à essai on ajoute 5 mL d’eau et 5 mL de cyclohexane : on constate l’apparition de deux phases. L’eau et le cyclohexane ne sont pas miscibles .  <https://www.youtube.com/watch?v=B2rERtD0pKo>  (mélange eau cyclohexane à 2 :00, on observe phases dans 2 :21) (cyclohexane moins dense que l’eau donc au dessus.)  **Rq. Dire que il faudrait faire cette experience sous hotte car le cyclohexane est toxique et volatile**. |

**Solvant polaire et solvant apolaire ne se mélangent pas, solvant polaires se melangent (pareil pour apolaires).**

**EXPERIENCE 2**

- Dans l’expérience précédente on remarque que l’eau et l’éthanol, tous deux polaires sont miscibles alors que l’eau (polaire) et le cyclohexane (apolaire) ne se mélangent pas.

On peut alors s’en douter que plus un solvant est polaire, moins bien il va solubiliser les molécules apolaires. Et ce type de molécules est très courant en chimie organique !.

Comment alors solubiliser les molécules organiques ?

- On réalise maintenant l’expérience suivante :

|  |
| --- |
| Explication manip :  - ATTENTION, LE CYCLOHEXANE EST TOXIQUE, IL FAUT TRAVAILLER SOUS HOTTE  - On prend le tube à essai numéro deux (cyclohexane+eau) et on ajoute 0,02g de diiode (équivalent d’une bille solide). On agite le tout avec un bouchon, on attend un peu et on remarque de la phase organique est violette (complexe de diiode dans phase organique) alors que la phase aqueuse n’a pas changé de couleur (devrait être jaune). On peut donc en conclure que le diiode est plus soluble dans le cyclohexane que dans l’eau.  <https://www.youtube.com/watch?v=B2rERtD0pKo> 4 :15 et 4 :30. On ne voie pas torp ce qui ce passe dans la phase aqueuse mais on dit quand même que le diode ne traverse pas dans l’eau, même si on agitait. |

**EXPERIENCE 2 bis**

- De cette seconde expérience, on remarque que le diiode (apolaire) est plus soluble dans le cyclohexane (apolaire) que dans l’eau (polaire).

Règle : Ces deux expériences qualitatives illustrent une propriété remarquable des solvants : **« qui se ressemble s’assemble ». Ainsi deux solvants seront d’autant plus miscibles qu’ils auront des propriétés proches et une espèce chimique sera d’autant plus soluble dans un solvant que leurs propriétés sont similaires.**

Transition : Il y a quand même un peu de diode qui est solubilisé dans l’eau. Afin de comparer la solubilité d’un composé dans deux solvants différents on peut utiliser la notion de coefficient de partage.

1. **Coefficient de partage**

Expliquer la manip *via* slide 5

- Le **coefficient de partage** est la constante de réaction de la réaction :

- On a = 55,5

(devant le jury on réalise le dosage)

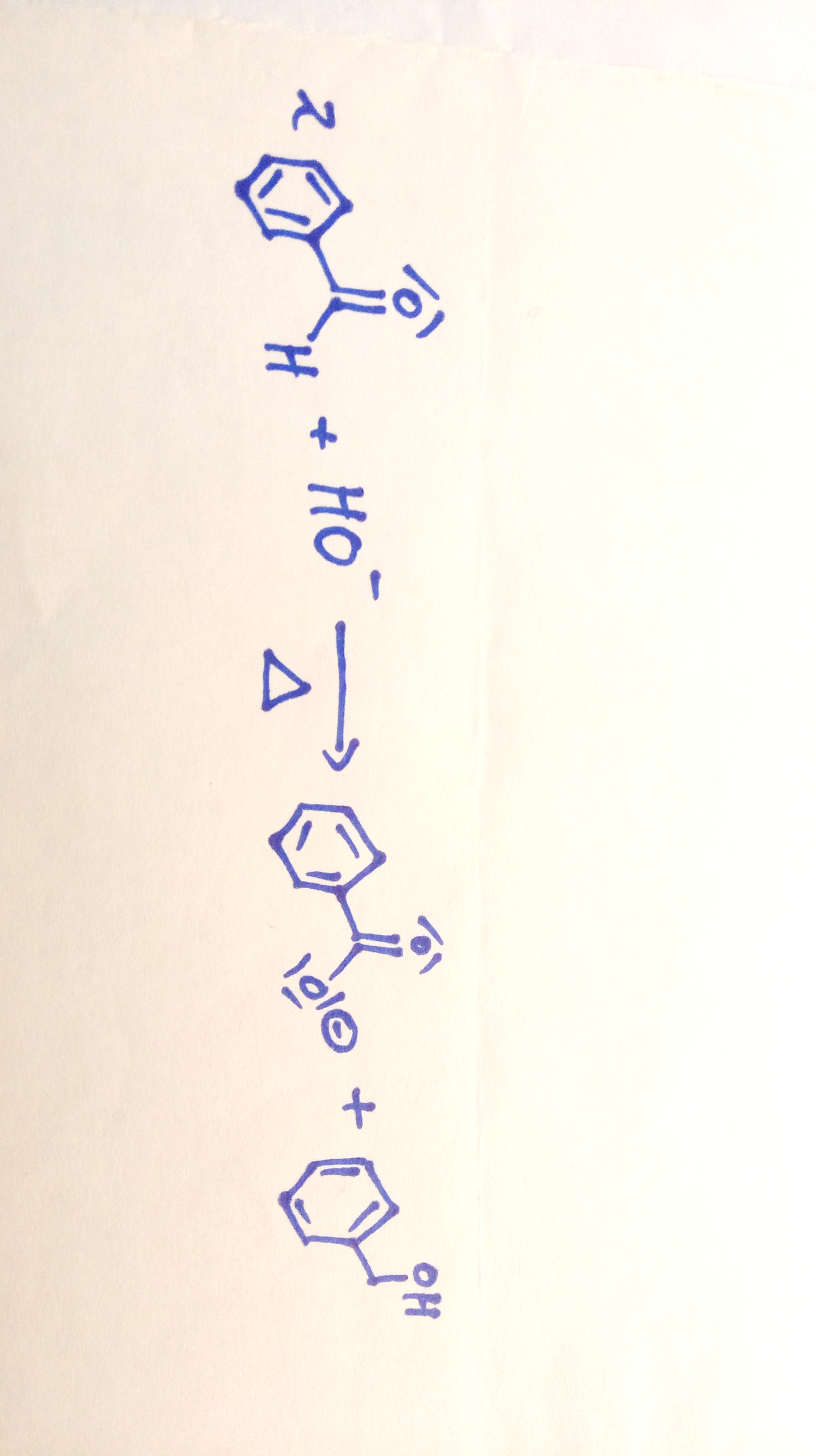
|  |
| --- |
| Explication manip : (Détermination du coefficient de partage du diiode entre l’eau et le cyclohexane ; voir Florilège p.125 ou images capturées dans dossier)  Lire corrigé coefficient de partage pour expliquer cette partie proprement.  - ATTENTION, LE CYCLOHEXANE EST TOXIQUE, IL FAUT TRAVAILLER SOUS HOTTE  - On prépare une solution de à 0,040 mol/L en dissolvant m=1,0 g de diiode dans une fiole jaugée de 100 mL que l’on complète jusqu’au trait de jauge **avec du cyclohexane** C:\Users\pooja.ramkurrun\AppData\Local\Microsoft\Windows\INetCache\Content.MSO\CF45F1BF.tmp.  - On prépare une solution de à  **mol/L** en dissolvant 0,375 g de thiosulfate de sodium dans une fiole jaugée de 500 mL que l’on complète jusqu’au trait de jauge avec de l’**eau distillée**.  - Dans un grand bécher on introduit 20 mL de la solution de diiode préalablement préparée et 200 mL d’eau distillée. Sous hotte, agiter pendant **30 minutes**. Transvaser le tout dans une ampoule à décanter sans bouchon pendant **15 minutes**. Le cyclohexane est moins dense que l’eau, la phase aqueuse se situe donc en dessous.  - Transvaser une grande partie de la phase aqueuse dans un bécher. Prélever à la pipette  **mL** de la phase aqueuse dans un bécher de 100 mL. Doser alors par la solution de thiosulfate de sodium à mol/L. Il s’agit d’un dosage colorimétrique. En se rapprochant de l’équivalence (qui se situe autour de 8 mL) la solution prend une couleur jaune pâle ; on ajoute alors 5 gouttes d’empois d’amidon et la solution devient bleu (il se forme un complexe amidon-diiode de couleur bleu). On ajoute alors quelques gouttes de la solution titrante et la solution devrait devenir transparente. On note le volume équivalent **avec l’incertitude associée**.  - On remarque que l’on a prélevé un quart de la solution aqueuse. Ainsi on, s’intéresse à la solubilisation dans l’eau et le cyclohexane d’**un quart de la quantité de matière initiale introduite**.  , avec mL  - Ainsi comme la réaction support du dosage est :  Alors on a et donc  - Le coefficient de partage a donc l’expression :  - Il y a une incertitude sur . Probablement que c’est la première source d’incertitude et qu’on peut négliger les autres ? A voir le jour J.  - Propageant les incertitudes :   * Données : mol/L   Le I2 dans la phase aqueuse est colorée, tout comme I3- qui réagit de manière identique. On observe alors la décoloration de la solution au fur et à mesue du tritrage. On ajoute l’empois d’amidon vers la fin en très petite quantité pour réperer mieux l’équivalence. C’est I- ion qui est incolore. |

On constate que I2, bien que initiallement dans la phase organique et non polaire, est présent en faibles quantités dans la phase aqueuse. Le diode reste peu soluble dans l’eau (s = 0,33 g/L à T ambiante, cf wikip) mais il y a des situations ou une espèce, bien que soluble dans une première catégorie de solvants, l’est encore plus dans une deuxième catégorie de solvants. C’est le principe utilisé pour l’extraction liquide-liquide.

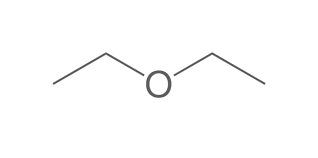
**EXPERIENCE 3**

1. **Application : Extraction liquide-liquide**

- On va parler de l’extraction liquide-liquide pour la réaction de dismutation de Cannizzaro. Les produits formés sont les ions benzoate et l’alcool benzylique (*voir leçon 1 pour avoir cannizaro en tête*) :



Donner la réaction mais ne pas la discuter : ion benzoate (de l’acide benzoique) et aclool benzylique. Ensuite parler de l’ampoule à decanter et les solvants utilisées pour la séparation.

- Ici, on peut remarquer que les ions benzoates (étant des espèces chargées), ont une très grande affinité avec l’eau. Inversement la molécule organique d’alcool benzylique (non chargée + cycle benzénique) a une très bonne affinité avec l’éther diéthylique. 

Pour choisir les solvants il faut non seulement regarder la catégorie vis-à-vis des réactifs à séparer, mais aussi la densité qui doit être différente !

-Ce qui fait qu’un extraction liquide-liquide marche est la **différence de densité entre les deux solvants (si non emulsion impossible à séparer) ainsi** que la **différence de solubilité de l’espèce d’intérêt dans les deux solvants**.

Principe : (à commenter en même temps que slide 6) On considère deux solvants non miscibles. Soit un composé chimique peu soluble dans le solvant 1 et très soluble dans le solvant 2. Une extraction liquide-liquide consiste à faire passer ce composé chimique du solvant 1 vers le solvant 2. Pour ce faire on utilise une ampoule à décanter.

- Le but de la manipulation est d’isoler le produit d’intérêt. Mais après séparation les deux produits d’intérêts sont dans leurs solvants respectifs.

1. **Choix du solvant lors des séparations et contrôles**

L’ion benzoate est soluble dans l’eau, mais sous sa forme acide il precipite. On peut récuperer facilement l’acide benzoique de la phase aqueuse en modifiant le pH. Or l’alcool benzylique dans la phase organique est liquide. Si on veut le récuperer il faut le séparer du solvant.

**III.1) Séparatiion liquide liquide**

On peut utiliser la différence de température d’ébullition entre le solvant et le produit pour les séparer. Ceci implique que le solvant et le produit doivent avoir des températures d’ébullition différentes. La température d’ébulliion de l’álccol benzyliuqye est de 205 C.

On peut comparer 3 solvants qui peuvent 6etre utilisées pour séparer l’alcool benzylique de la phase aquuquse (SLIDE 7). Éther diétilique, le dichlorométhane et le toluène.

Si on compare les points de fusion – On elimine toluène, coute trop d’énergie de l’évaporer on a d’autres solutions. Penser à la chimie verte.

Si on compare dangerossité :

On élimine le dichlorométhane. Qui necessite aussi des traitements spécifiques.

Donc éther diétilique est le meilleur choix.

**III.2) Chromatographie**

On limite la discussion à la CCM. Expliquer que dans une CCM on utilise une phase mobile, l’eluant qui monte par capilarité sur la phase statinnaire, la plaque (typiquement de silice ou oxyde d’aluminium). L’éluant joue le rôle de solvant dans une CCM.

Les molécules qu’on dépose sur la plaque vont être partiellement dissoutes dans l’éluant quand celui-ci montera sur la plaque, ce qui aura tendance à les entrainer vers le haut de la plaque. Or ces mêmes molécules seront aussi adsorbées par la plaque ce qui aura tendance à les maintenir dans leur position.

Suivant la polarité de l’éluant, nous pouvons modifier l’intéraction entre les molécules déposées et la phase mobile.

Plus l’éluant est polaire, plus les molécules polaires seront facilement entrainés par celui-ci et vice-versa.

On garde en conclusion la SN1/SN2 comme autre influence du solvant, surtout en chimie organique cette foi-ci.

**- ATTENTION, IL FAUT LANCER LA MANIP EN DEBUT DE PARTIE CAR ELLE PREND DU TEMPS**

- La réaction qui a lieu est l’hydrolyse du bromure de tertiobutyle :

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | **+** | **=** | **+** | **+** |  |
| Etat initial |  | excès | 0 | 0 | 0 |
| Etat intermédiaire (t) |  | excès |  |  |  |

- On utilise ici une méthode qui permet de s’affranchir de connaître les conductivités initiales et finales : la **méthode de Guggenheim**.

- D’après la loi de Kohlrausch :

- **On impose un intervalle de temps constant entre chaque mesure de conductivité.** On admet que la cinétique est d’ordre 1 en bromure de tertiobutyle (car , l’étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation) :

- On montre alors :

Où

- Il suffit alors de tracer en fonction de pour obtenir une droite de pente .

|  |
| --- |
| Explication manip : (Hydrolyse du bromure de tertiobutyle; voir Florilège p.71 ou images capturées dans dossier)  - En fait, le protocole a été un peu modifié. On utilise le bromure de tertiobutyle plutôt que le chlorure de tertiobutyle car la réaction est alors plus rapide. Cela est dû à la meilleure polarisabilité des halogènes lorsque l’on descend dans la classification périodique des éléments (facteur 100 sur la vitesse de réaction).  - On n’a pas besoin d’étalonner le conductimétre mais on peut tout de même le faire par acquis de conscience en utilisant une solution étalon dont on connaît le conductivité (par exemple KCl à 0,1 mol/L http://chimactiv.agroparistech.fr/resources/images/fiches/bases/conductimetrie/tab2.png). Cela permet de s’affranchir de la constante de cellule.  - On prépare alors deux solutions (on rappelle que le moment dipolaire de l’eau est de 1,85 Debye et que celui de l’acétone est plus élevé et de 2,88 Debye):   * Solution 1 : (20 mL d’eau + 30 mL d’acétone File:Acetone-structural.png - Wikimedia Commons) * Solution 2 : (30 mL d’eau + 20 mL d’acétone)   Ainsi du fait de la différence de moment dipolaire en l’eau et l’acétone, **la solution 1 est plus polaire que la solution 2)**  - En préparation **on ajoute 1 mL de bromure de tertiobutyle à la solution 2** et on mesure v*ia* Synchronie la conductivité en fonction du temps avec un pas bien choisi. Cette mesure dure **10 min**.  - Devant le jury on ajoute **1 mL de bromure de tertiobutyle à la solution 1** et fait la même chose que précédemment (**mesure dure 5 min**).  - On compare les pentes *via* la méthode de Guggenheim. En déduire les constantes de réaction avec leurs incertitudes (ne pas se tromper sur l’unité !) |

**EXPERIENCE 4**

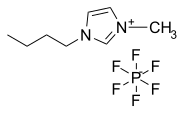
- On déduit des résultats de l’expérience que plus le solvant est polaire (plus la proportion en acétone est grande) et plus la réaction est rapide. Ceci se comprend car l’étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation et les ions sont plus facilement solubilisés dans un solvant polaire.

**Conclusion :** Autre applications : **CCM** ou **recristallisation** (voir leçon 1)

Ou utilisation **solvant verts**:

- Dans l’industrie chimique, les solvants sont souvent des composés organiques volatils (appelés **COV**). En guise d’exemple on peut penser à l’éthanol ou à l’acétone. Ces COVs posent des problèmes environnementaux et sanitaires. En effet ils sont souvent inflammables ou toxiques.

- Un des aspects de la chimie durable consiste à minimiser l’utilisation des COVs.

- On peut utiliser par exemples des liquides ioniques (sels possédant température de fusion basse, parfois en dessous de la température ambiantes). (exemple : hexafluorophosphate+butylmethyllimidazolium). Ces solvants ont plusieurs avantages, ils sont notamment non volatils et non inflammables. Seulement ils sont toxiques et chers (mais recyclables).

- On peut aussi utiliser des fluides supercritiques. On peut penser au supercritique (point critique à 31°C et 74 bar) qui a la faculté d’être ni toxique ni inflammable et qui solubilise apparemment bien les composé organiques.