

Leçon Solvants (imposé : déterminer une constante de partage)

I. Contexte de la leçon et prérequis

Programme PCSI Chimie

Prérequis	Polarité d'une molécule. Interactions intermoléculaires faibles (VdW et liaisons H) Titration redox colorimétrique Conductivité. Suivi de l'évolution d'une transformation Loi de vitesse d'ordre 1. Mécanisme réactionnel substitution nucléophile Postulat de Hammond
------------------	--

FORMATION EXPERIMENTALE

2.3. Synthèses chimiques

Au cours de la première année, l'étudiant·e acquiert la maîtrise de différentes techniques mises en œuvre dans les synthèses et les fondements théoriques de ces techniques, en lien avec les propriétés physico-chimiques concernées. Progressivement, il·elle est invité·e à proposer des stratégies de transformation des réactifs, de séparation et de purification des produits synthétisés. Les différentes techniques utilisées permettent de réaliser les opérations de : - chauffage et refroidissement ; - séparation et purification : extraction liquide-liquide ou liquide-solide, filtrations, séchage d'un liquide ou d'un solide, séparation avec usage de l'évaporateur rotatif, recristallisation.

Suivi de l'évolution de la transformation.	Mettre en œuvre des méthodes permettant de suivre qualitativement ou quantitativement l'avancement de la transformation.
Séparation et purification	Choisir ou justifier un protocole de séparation ou de purification d'un produit, sur la base de données fournies ou issues d'observations et/ou de mesures.
Séparation de deux liquides non miscibles.	Réaliser une extraction liquide-liquide. Identifier la nature des phases dans une ampoule à décanter. Distinguer extraction et lavage d'une phase.
Séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.	Élaborer et mettre en œuvre un protocole de séparation de deux espèces dissoutes dans une phase liquide.
Séparation d'un soluté du solvant . Séparation d'un liquide et d'un solide.	Expliquer l'intérêt de l'évaporateur rotatif. Réaliser et mettre en œuvre une filtration simple, une filtration sous pression réduite. Choisir et justifier la méthode de filtration adaptée au système étudié.
Lavage d'un solide.	Réaliser et justifier les différentes étapes du lavage d'un solide : ajout du solvant de lavage, trituration, essorage.

Recristallisation d'un solide.	Expliquer et mettre en œuvre la technique de recristallisation. Justifier à l'aide de données pertinentes et/ou par l'observation le choix d'un solvant de recristallisation et la quantité mise en œuvre.
Séchage d'un liquide.	Utiliser un desséchant solide et estimer correctement, par l'observation, la quantité à utiliser.

2.4. Analyses qualitatives et quantitatives

Au cours de la première année, l'étudiant·e acquiert la maîtrise de différentes techniques expérimentales mises en œuvre lors des analyses qualitatives et quantitatives pour caractériser une espèce chimique, en contrôler la pureté ou la doser. L'étudiant·e sait distinguer les méthodes d'analyse destructives et non destructives et développe progressivement la capacité à proposer une stratégie de mesures de concentrations ou de quantités de matière, une méthode de caractérisation d'une espèce chimique, tenant compte des propriétés physico-chimiques du système étudié. Les techniques utilisées lors des analyses qualitatives et quantitatives sont les suivantes : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie à intensité nulle, spectrophotométrie UV-visible, polarimétrie, réfractométrie, chromatographie sur couche mince.

Dosages par titrage Titrages directs, indirects. Équivalence. Titrages simples, successifs, simultanés. Méthodes expérimentales de suivi d'un titrage : pH-métrie, conductimétrie, potentiométrie à intensité nulle, indicateurs de fin de titrage.	Identifier et exploiter la réaction support du titrage (recenser les espèces présentes dans le milieu au cours du titrage, repérer l'équivalence, justifier qualitativement l'allure de la courbe ou le changement de couleur ou d'aspect observé). Proposer ou justifier le protocole d'un titrage à l'aide de données fournies ou à rechercher. Mettre en œuvre un protocole expérimental correspondant à un titrage direct ou indirect. Choisir et utiliser un indicateur de fin de titrage.
Méthodes d'exploitation des courbes expérimentales.	Exploiter une courbe de titrage pour déterminer la quantité de matière, masse ou concentration de l'espèce titrée. Exploiter une courbe de titrage pour déterminer une valeur expérimentale d'une constante thermodynamique d'équilibre. Utiliser un logiciel de simulation pour tracer des courbes de distribution et confronter la courbe de titrage simulée à la courbe expérimentale. Justifier la nécessité d'effectuer un titrage indirect. Distinguer équivalence et repérage de fin de titrage.

CONTENUS THEMATIQUES

1.2. Évolution temporelle d'un système, siège d'une transformation chimique

L'étude de l'évolution temporelle d'un système chimique permet, dans un premier temps, de dégager expérimentalement les facteurs cinétiques concentration et température et de les mettre en œuvre en stratégie de synthèse et d'analyse. Cette mise en évidence est prolongée par les premières modélisations macroscopiques d'évolution des concentrations avec des lois de vitesse d'ordre simple et d'influence de la température avec la loi d'Arrhenius. Les déterminations d'ordre global ou apparent mettent en œuvre la méthode différentielle ou intégrale, et peuvent s'effectuer à l'aide de logiciels dédiés ou d'un langage de programmation, pour l'exploitation des mesures dans le cadre d'un réacteur fermé parfaitement agité. La modélisation microscopique par le biais des mécanismes réactionnels est présentée lors des premières synthèses en chimie organique (paragraphe 2.3). Elle est approfondie ultérieurement avec une approche plus exhaustive des mécanismes et leur validation par confrontation des lois de vitesse issues du modèle et des résultats expérimentaux (en partie 3).

Notions et contenus	Capacités exigibles
Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme Vitesses volumiques de consommation d'un réactif et de formation d'un produit. Vitesse de réaction pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique (supposée sans accumulation d'intermédiaires).	Relier la vitesse de réaction, dans les cas où elle est définie, à la vitesse volumique de consommation d'un réactif ou de formation d'un produit.
Lois de vitesse : réactions sans ordre, réactions avec ordre simple (0, 1, 2), ordre global, ordre apparent. Temps de demi-vie d'un réactif, temps de demi-réaction.	Etablir une loi de vitesse à partir du suivi temporel d'une grandeur physique. Exprimer, pour une transformation modélisée par une seule réaction chimique, la loi de vitesse si la réaction chimique admet un ordre et déterminer la valeur de la constante de vitesse à une température donnée. Déterminer la vitesse de réaction à différentes dates en utilisant une méthode numérique ou graphique. Déterminer un ordre de réaction à l'aide de la méthode différentielle ou à l'aide des temps de demi-réaction. Confirmer la valeur d'un ordre par la méthode intégrale, en se limitant strictement à une décomposition d'ordre 0, 1 ou 2 d'un unique réactif, ou se ramenant à un tel cas par dégénérescence de l'ordre ou conditions initiales stœchiométriques. Capacité numérique : à l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée.

2.2. Relations entre structure des entités et propriétés physiques macroscopiques

L'étude des interactions entre entités a pour objectif d'interpréter, de prévoir ou de comparer certaines propriétés physiques : température de changement d'état, miscibilité, solubilité, formation de micelles, d'émulsions. De nombreuses illustrations et applications dans la vie courante ou au niveau du laboratoire (choix de solvant pour les synthèses ou les extractions) ou dans le domaine du vivant (double couche et solubilisation des médicaments) peuvent être proposées.

Solubilité, miscibilité Grandeurs caractéristiques et propriétés de solvants moléculaires : moment dipolaire, permittivité relative, caractère protogène. Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.	Associer une propriété d'un solvant moléculaire à une ou des grandeurs caractéristiques. Interpréter la miscibilité totale, partielle ou nulle de deux solvants. Interpréter la solubilité d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.
Séparation d'espèces d'un mélange : extraction par solvant, dissolution, précipitation, lavage. Constante de partage, log P.	Déterminer une constante de partage. Réaliser une extraction, un lavage et les interpréter en termes de solubilité, miscibilité, constante de partage, ou log P.

2.3. Réactivité des espèces organiques et premières applications en synthèse

L'objectif de cette partie est d'aborder les premières synthèses organiques en interprétant les transformations chimiques associées à partir de la réactivité des espèces organiques mises en jeu, réactivité déduite de la structure et des propriétés des entités chimiques qui les composent ; pour ce qui concerne les propriétés acido-basiques, une table de pKa sera systématiquement fournie. Les premières modélisations, au niveau microscopique, des transformations chimiques par un mécanisme réactionnel sont établies sur des exemples simples faisant intervenir des entités nucléophiles et électrophiles, acides et basiques. Ces modélisations permettent de rendre compte de modifications de groupes caractéristiques (substitution, élimination, addition) et de chaînes carbonées, ainsi que de propriétés cinétiques ou stéréochimiques. Les modèles mécanistiques et le modèle du complexe activé sont introduits sur des exemples de transformations s'appuyant, dans un premier temps, sur les halogénoalcanes, mais dans le but d'une maîtrise permettant un réinvestissement à d'autres groupes caractéristiques. L'approche mécanistique est privilégiée à l'approche fonctionnelle pour favoriser le raisonnement et la transférabilité dans des situations analogues et pour commencer à engager la réflexion sur les stratégies de synthèse.

Modifications de groupe caractéristique : exemple des halogénoalcanes Substitution nucléophile aliphatique : mécanismes limites S_N2 et S_N1 ; propriétés cinétiques et stéréochimiques.	Justifier le choix d'un mécanisme limite S_N2 ou S_N1 par des facteurs structuraux des réactifs et par des résultats expérimentaux sur la stéréochimie des produits ou sur la loi de vitesse de la réaction. Prévoir ou analyser la stéréosélectivité ou la stéréospécificité éventuelle d'une substitution nucléophile. Interpréter des différences de réactivité en termes de polarisabilité. Utiliser le postulat de Hammond pour interpréter l'influence de la stabilité du carbocation sur la vitesse d'une S_N1 .
---	--

II. Leçon

Introduction Définition solvant

Un solvant est un fluide (liquide ou supercritique) permettant d'obtenir une solution par dissolution d'un composé chimique, le soluté. C'est l'espèce ultra-majoritaire d'un mélange qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire sans provoquer de modification chimique de ces substances et sans lui-même se modifier.

Comment fonctionne un solvant ?

La dissolution d'un composé dans un solvant consiste à disperser ce soluté tout en créant à son voisinage une couche de solvation. Plusieurs phénomènes interviennent donc :

- dissociation (rupture liaison intermoléculaire)
- solvation (formation de liaisons intermoléculaires entre le soluté et le solvant)
- dispersion du soluté solvaté (agitation thermique)

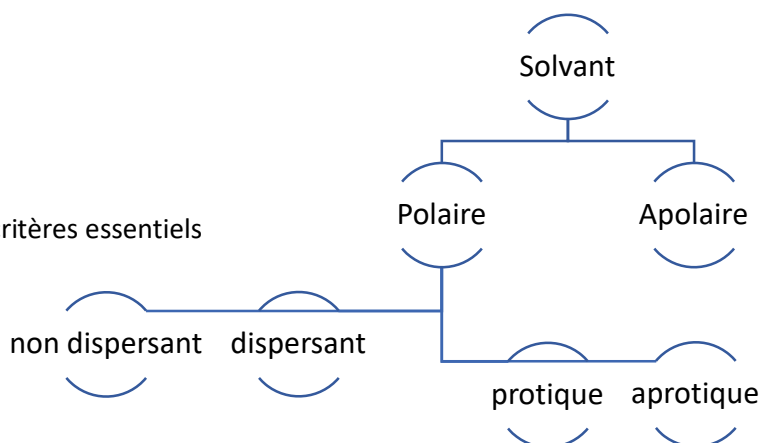
Comment choisir un solvant ?

Le choix du solvant est crucial pour l'extraction et/ou la purification d'espèces chimiques. Il affecte également le rendement, la sélectivité et les vitesses de réactions.

Un choix vigilant et attentif du solvant peut réduire la production de déchets et/ou l'énergie utilisée au cours d'un procédé. Pour concevoir une synthèse la plus « verte » possible, la prise en compte de ces considérations multifactorielles est donc essentielle.

1. La Classification des solvants

On peut classer les solvants en fonction de 2 (3) critères essentiels



1. Le pouvoir ionisant (polarité)

La polarité d'un solvant est définie par l'existence d'un moment dipolaire μ permanent.



Expérience qualitative burette cyclohexane / éthanol / eau avec baguette PVC frottée avec de la laine – déviation du filet de solvant

Plus un solvant est polaire, plus il favorise la dispersion des charges partielles dans des molécules polarisables, ou polarisées : on parle de **pouvoir ionisant**

2. Pouvoir dispersant (stabilisation des ions en solution)

On caractérise aussi les solvants par leur constante diélectrique : Plus ϵ_r est élevé, plus la force électrique entre les ions (loi de Coulomb $F = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_r r^2}$) est faible et plus les ions peuvent se séparer. Dans un solvant de faible permittivité ($\epsilon_r < 20$), les ions restent associés sous forme de paires d'ions ou d'agréats d'ions (Na^+Cl^-). Ainsi, la permittivité traduit le **pouvoir dissociant**.

La proticité est liée à l'existence d'un hydrogène mobile $\text{H}^{\delta+}$, c'est-à-dire à son caractère protogène. Un solvant protique stabilise les anions (de petite taille) par liaisons hydrogène. **Pouvoir solvatant**



2. Choisir son solvant pour ...

Lancer la cinétique du tertio butyle

1. Dissoudre une espèce chimique



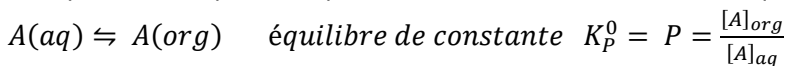
Expérience qualitative : 2 séries de 2 tubes à essais : cyclohexane / eau

Y dissoudre soit un petit cristal ionique (permanganate par exemple), soit un petit cristal de diiode

Qualitativement, la règle qui prédomine est : « Les semblables dissolvent les semblables ». Cette règle reflète que les interactions intermoléculaires soluté/soluté dans le soluté sont remplacées par des interactions soluté/solvant. Si les nouvelles interactions sont de même nature que les anciennes, il faut peu d'énergie pour former la solution et la dissolution est possible.

2. Séparer des espèces chimiques (extraction du diiode de la bétadine)

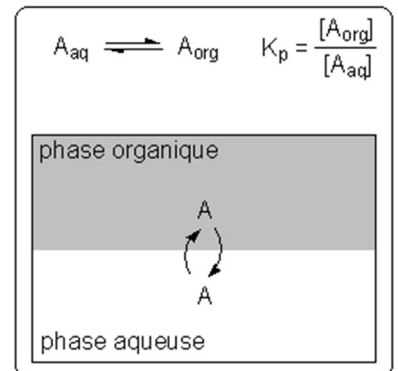
L'extraction liquide-liquide est fondée sur l'affinité différentielle d'un soluté A entre deux solvants non miscibles (souvent une phase aqueuse et une phase organique). Lorsque les deux phases liquides sont en contact, il s'établit l'équilibre de partage :



Expérience qualitative : Prélever la moitié de la phase aqueuse du tube à essai avec le diiode et ajouter du cyclohexane : agiter . → Le peu de diiode dissout dans l'eau est passé dans le cyclo



Expérience quantitative : Extraction du diiode de la bétadine et constante de partage du diiode (eau/cyclohexane) .



Partir d'une solution de bétadine® à 10% (10g de polyvidone iodée pour 101 mL - d(Bétadine) 1,01)

masse molaire de la polyvidone iodée : $M = 2362,8 \text{ g.mol}^{-1}$ - → Concentration en diiode $I_2 \approx 4,2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Dosages colorimétrique redox par thiosulfate (+thiodène) : $I_{2(aq)} + 2 S_2O_3^{2-}(aq) = S_4O_6^{2-}(aq) + 2 I^-(aq)$

$$n(I_{2aq}) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2}$$

→ Préparer 250 mL de bétadine diluée d'un facteur 10 (25mL).

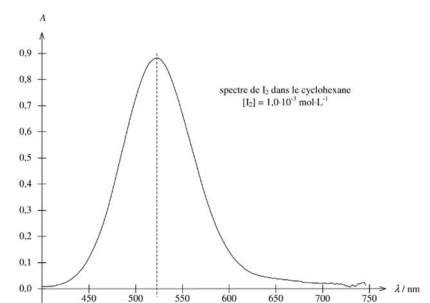
→ Vérifier la concentration initiale par dosage redox de $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ de solution diluée par thiosulfate à $C = 10^{-2} \text{ M}$:

$$V_{eq,1} \approx 8 \text{ mL} \quad \text{soit} \quad [I_2]_0 \approx 4.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

→ Verser $V_{aq} = 100 \text{ mL}$ (éprouvette) de solution diluée ($n_0 = 4.10^{-4} \text{ mol}$) + $V_{org} = 10,0 \text{ mL}$ cyclohexane (pipette jaugée) dans erlenmeyer. Agiter 20 min sous hotte

→ Verser le mélange dans l'ampoule à décanter. Séparer les phases.

→ **Dosage de la phase organique par spectro à 520 nm**



Solution mère	S0 0,040 M	S1 16 E-4 M	S1 16 E-4 M	S2 8 E-4 M	S3 6,4 E-4 M	S4 4 E-4 M
Volume à prélever	2,0 mL	25 mL	20 mL	25 mL	20 mL	25 mL
Compléter à 50 mL avec cyclo	48	25	30	25	30	25
Solution fille	S1 16 E-4 M	S2 8 E-4 M	S3 6,4 E-4 M	S4 4 E-4 M	S5 3,2 E-4 M	S4 2 E-4 M

Prélever 1mL à verser dans fiole 50 mL (dilution par 50 - $[I_2]'_{org} \approx 7.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$). Dosage spectrophotométrique à 520 nm dans cuves en verre (courbe étalonnage à construire à 520 nm pour solutions 2.10^{-4} à 10.10^{-4} mol/L).

$$[I_2]_{org} = [I_2]'_{org} \times 50 \approx 3,5.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

→ Dosage de la phase aqueuse par titrage redox :

Avec $V_2 = 50 \text{ mL}$ de solution aqueuse dosée par thiosulfate de concentration 10^{-2} M , on obtient un volume à l'équivalence autour de 5 mL

$$\text{On trouve } V_{eq,2} \approx 5 \text{ mL} \quad \text{soit} \quad [I_2]_{aq} \approx 4,8.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exploitation : en déduit K_p (Résultat théorique : $K_p = 66$)

$$K_p = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}} =$$

Pourcentage d'extraction avec ce protocole

$$n_{org} + n_{aq} = n_0 \Rightarrow K_p = \frac{n_{org}/V_{org}}{n_{aq}/V_{aq}} = \frac{n_{org}}{(n_0 - n_{org})} \times \frac{V_{aq}}{V_{org}}$$

$$n_{org} = \frac{K_p}{\frac{V_{aq}}{V_{org}} + K_p} \times n_0 = \dots n_0$$

3. Synthétiser une espèce chimique (influencer la cinétique)

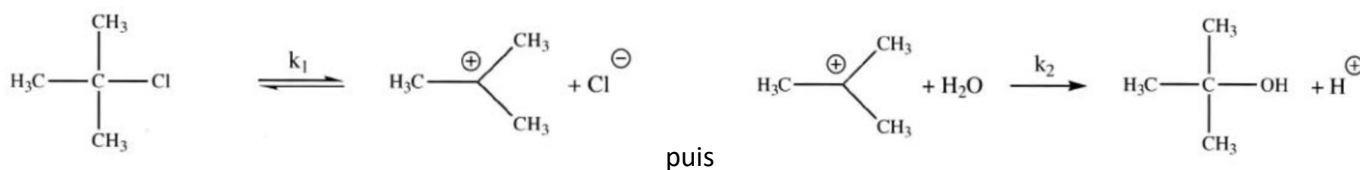


Expérience quantitative : Etude de la cinétique de l'hydrolyse du chlorure de tertiobutyle (SN1)

Equation	$Cl - C - (CH_3)_3 + H_2O \rightleftharpoons HO - C - (CH_3)_3 + H^+ + Cl^-$					σ
Initial	n_0	excès	0	0	0	σ_0
interm	$n_0 - x$	excès	x	x	x	σ_t
final	0	excès	n_0	n_0	n_0	σ_∞

$$v = -\frac{d[Cl - tBut]}{dt} = \frac{dx}{dt} \quad (1)$$

Le mécanisme réactionnel est une substitution nucléophile d'ordre 1, passant par un intermédiaire réactionnel chargé : un carbocation.



L'étape cinétiquement déterminante est la première (intermédiaire réactionnel C^+ instable réagissant très vite), cette étape impose sa vitesse à la réaction : $v = k_1[Cl - tBut] = k_1(n_0 - x) \quad (2)$

$$(1) = (2) \Rightarrow k_1(n_0 - x) = \frac{dx}{dt} \Rightarrow \ln\left(\frac{n_0}{n_0 - x}\right) = k_1 \cdot t$$

$$\left[\begin{array}{l} \sigma = (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot x - \sigma_0 \\ \sigma_\infty = (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{Cl^-}^0) \cdot n_0 - \sigma_0 \end{array} \right. \quad \text{on obtient} \quad \ln\left(\frac{\sigma_0 - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_t}\right) = k_1 \cdot t$$

	Réactif	Solvant	T	Valeur de k_1
Réaction 1 (prépa)	1 mL chlorure de t-butyle	20 mL eau / 30 mL acétone	25°C	
Réaction 2 (lancée en début de leçon)	1 mL chlorure de t-butyle	30 mL eau / 20 mL acétone	25°C	

Conclusion : Les 2 solvants (acétone et eau) ont le même moment dipolaire mais n'ont pas la même constante diélectrique ni la même proticité (acétone aprotique / eau protique)

Le pouvoir dispersant influe sur la cinétique de réaction en stabilisant le carbocation (postulat de Hamond). Les réactifs étant neutres ont peu prédire que la formation du carbocation sera plus facile, et donc que la réaction sera plus rapide, dans un solvant polaire protique. De plus, le pouvoir solvatant de l'eau augmente le caractère « bon groupe partant » du chlore.

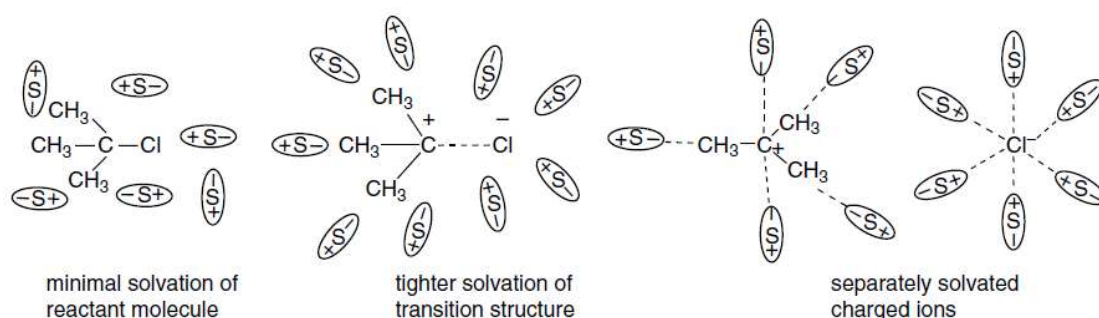
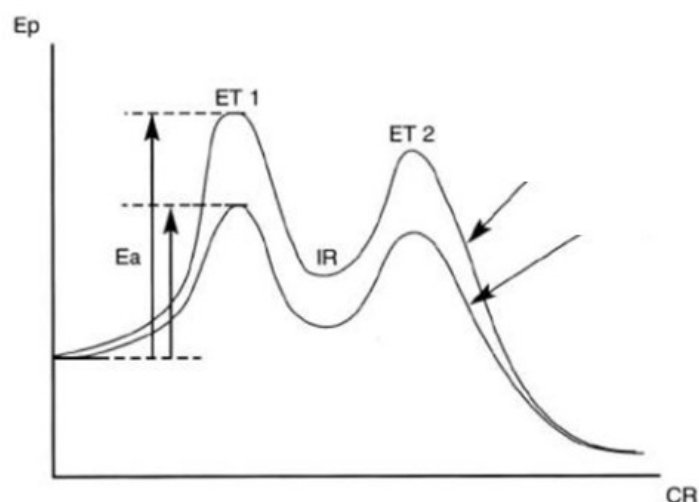


Fig. 3.33. Schematic representation of solvation changes during ionization of *t*-butyl chloride.

Produit	M (g.mol ⁻¹)	d (20 °C)	ε _r	μ (D)
Eau	18	1,0	78	1,86
Acétone	46	0,79	19	≈ 1,7
¹ BuCl	92,5	0,84		



Conclusion : Ouverture sur la chimie verte. Remplacer cyclohexane par huile. Remplacer acétone par éthanol.

Le choix du solvant en synthèse organique est le résultat d'un compromis entre nécessité expérimentale, environnementale et économique. La toxicité du solvant utilisée ne devra jamais être perdue de vue. La tendance actuelle est de promouvoir, autant que faire se peut, les synthèses sans solvant.

Notion de cycle de vie

Biblio

Florilège de chimie pratique – Daumarie, Griesmard, Salzard – Ed Hermann

100 manipulations de chimie générale et analytique – Mesplède, Randon – Ed Bréal

Chimie organique avancée – Carrey et Sundberg – Ed de Boech

Liste de matériel

- **Dissolutions**

Diode solide / permanganate solide
Eau / cyclohexane
5 Tubes à essai + Bouchons
Compte-goutte et spatules

- **Hydrolyse Cl-tBut**

Eau distillée
Acétone
Chlorure de tertibutyle
Micropipette 1 mL
Baguette en verre
Balance électronique
4 béchers 50 mL
2 béchers 100 mL
Bain thermostaté 25 °C
Sonde conductimétrique reliée à carte Sysam (ordi
LatisPro) - durée acquisition 20 minutes
Solution KCl 0,1M pour étalonnage de la sonde

Gants !

- **Déviatiion filet**

3 burettes avec eau / cyclohexane / acétone
3 béchers sous les burettes
Règle plastique + laine

- **Extraction I2 de la bétadine**

Bétadine commerciale 10%
Cyclohexane (env 250 mL)

Etalonnage (+secours) : 50 mL de solution organique de
diode dans cyclo à 0,040 M (soit 0,51 g dans 50 mL)
Cuves en verre
Spectrophotomètre

Solution thiosulfate de sodium $1,00 \cdot 10^{-2}$ M
Thiodène

Béchers 50 et 100 mL
1 Fiole 250 mL
Pipettes 2 × 10 mL, 25 mL, 50 mL
Micropipettes 1mL et 2 mL
Eprouvette 100 mL
4 Erlenmeyer 125
Agitateur magnétique sous hotte
Ampoule à décanter
Burette