

LC 15 : Solvants

Armél JOUAN, Fabien BAUDRIBOS - B01

5 janvier 2021

Dans la suite, la version initiale de la leçon (ce que j'ai écrit au tableau) sera notée de manière normale, les références aux transparents en bleu, les expériences en rouge, les remarques du correcteur en gras, et mes remarques personnelles en italique.

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Interactions intermoléculaires (Van der Waals, liaisons hydrogène)
- Moment dipolaire
- Loi de Coulomb
- Constante d'équilibre thermodynamique
- Solubilité
- Cinétique chimique, loi de Beer-Lambert
- Spectrophotométrie UV-visible
- Extraction liquide-liquide

Introduction

Définition : Un solvant est une substance qui permet de diluer, dissoudre, ou extraire des espèces sans les modifier ni se modifier lui-même.

Mentionner également le caractère ultra-majoritaire du solvant par rapport aux autres espèces en solution.

Manipulation : Phénomène de solvatochromisme du 6-NO₂-PIBS dans différents solvants (éthanol, acétone, acétate d'éthyle) : on observe des colorations différentes pour chacun des solvants : les interactions solvant-soluté sont donc différentes d'un solvant à l'autre. Dans cette leçon, on va s'efforcer de comprendre pourquoi.

1 Propriétés des solvants

1.1 Polarité

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

Diapo : Exemples de solvants polaires et apolaires.

Pouvoir ionisant : capacité d'un solvant à ioniser une paire d'ions. Il augmente avec μ .

Exemple : $NaCl_{(s)} \xrightarrow[\text{ionisation}]{} (Na^+ + Cl^-)$

Être capable de nuancer le caractère polaire/apolaire: parler de peu polaire, caractériser les parties apolaire/polaires d'une molécule. *Voir plus loin avec la discussion sur eau/éthanol.*

1.2 Permittivité relative ϵ_r

On définit ϵ_r à partir de la loi de Coulomb dans le solvant :

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

Exemple : pour l'eau $\epsilon_r \simeq 80$: la force d'attraction au sein d'une paire d'ions est divisée par 80.

Pouvoir dispersant : capacité d'un solvant à dissocier une paire d'ions. Il augmente avec ϵ_r .

Exemple : $(Na^+ + Cl^-) \xrightarrow[\text{dissociation}]{} Na^+ + Cl^-$

1.3 Proticité

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

Diapo : Liaisons hydrogène dans l'eau et l'éthanol.

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

Vidéo (lien dans le diapo) : Solvatation de NaCl par l'eau.

Bilan :

- Les solvants solvatent bien les espèces qui leur ressemblent, ie. les interactions solvant-solvant et solvant-soluté sont semblables.
- Il en va de même pour la miscibilité de deux solvants.

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

Diapo : Classification de différents solvants en fonction de leur propriétés.

Exemple :

- eau et éthanol sont miscibles ;
- eau et cyclohexane sont non miscibles.

Transition didactique : On va à présent vérifier si les propriétés qu'on a considérées pour décrire les solvants sont pertinentes pour expliquer nos observations expérimentales.

2 Influence du solvant sur la solubilité

On compare la solubilité de deux solutés dans l'eau et l'éthanol.

2.1 Solubilité d'un solide ionique : NaCl

Manipulation :

- 1 g de sel dans 25 mL d'eau : bien solubilisé
- 1 g de sel dans 25 mL d'eau : mal solubilisé, il reste du sel solide dans le fond du tube à essai

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

Diapo : Comparaison des propriétés des deux solvants : μ , ϵ_r , proticité, et surtout la chaîne carbonée apolaire de l'éthanol qui interagit peu avec les ions, là où l'eau est complètement polaire.

2.2 Solubilité d'un solide moléculaire : le saccharose

Diapo : Formule topologique du saccharose. Possibilité de former de nombreuses liaisons hydrogène, donc mieux solvato par l'eau : à 25°C, $s_{eau} = 2000g/L \gg s_{ethanol} = g/L$

Même conclusion que pour le sel.

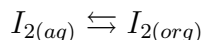
Sous-partie qu'on pourrait se permettre d'enlever pour gagner du temps (non pas qu'elle ne soit pas pertinente). *On pourrait alors transformer le 2. en 1.4., et de toute façon, la discussion sur la solubilité d'un solide moléculaire est abordée dans la suite avec le cas du diiode.*

Transition didactique : On a bien vérifié que les propriétés qu'on a considérées pour décrire les solvants sont pertinentes, on va désormais pouvoir les utiliser pour justifier le choix d'un solvant en chimie expérimentale

3 Utilisation des solvants en chimie expérimentale

3.1 Extraction liquide-liquide du diiode

Diapo : Principe de l'extraction, schéma de l'ampoule à décanter, détails du protocole. Le diiode est polaire aprotique comme le cyclohexane, il y est donc a priori plus soluble que dans l'eau. On va chercher à le quantifier ici.



On définit la constante de partage de cet équilibre :

$$K_p = \frac{[I_{2(org)}]}{[I_{2(aq)}]}$$

Diapo : Schéma du titrage

Manipulation : Titrage colorimétrique du diiode dans la phase aqueuse par le thio-sulfate de sodium

$$\begin{aligned} V_e &= 7,7 \pm 0,1 mL \\ [I_{2(aq)}] &= 3,8 \cdot 10^{-4} mol/L \\ [I_{2(org)}] &= 1,6 \cdot 10^{-2} mol/L \\ K_p &= 41 \pm 2 \end{aligned}$$

Diapo : Détails des calculs

Le cyclohexane solvate 41 mieux le diiode que l'eau : c'est donc un choix judicieux de solvant pour l'extraction liquide-liquide du diiode.

3.2 Cinétique de décoloration du 6-NO₂-PIBS

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

Diapo :

- spectres en absorbance des deux isomères dans les deux solvants
- rappels de cinétique : loi d'ordre 1, obtention de la constante de vitesse
- loi d'Arrhénius : 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 (analogue NaCl finalement !)

On trouve $k_{\text{acetone}} = 1,47.10^{-3} \text{s}^{-1} < k_{\text{acetate}} = 4,40.10^{-3} \text{s}^{-1}$.

Conclusion de la leçon

Ouverture vers la chimie verte : la plupart des solvants à part l'eau sont dangereux, toxiques, polluants ... Il faut donc prendre en compte le caractère 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.

Critique des choix pédagogiques de la leçon

- J'ai choisi comme expériences l'extraction liquide-liquide et la cinétique, il y en a d'autres : CCM, recristallisation, etc. L'important est de toute façon de bien mener à chaque fois la discussion sur l'influence du choix du solvant, en se référant aux propriétés introduites dans la première partie.
- Dans le déroulé de la leçon, j'ai voulu tout d'abord donner les propriétés des solvants, puis valider la pertinence du fait de considérer ces propriétés pour expliquer nos observations expérimentales (solubilité du sel dans eau/éthanol). Après quoi, on peut appliquer ces notions au choix d'un solvant en chimie expérimentale.

Manipulations

- Solubilité du sel dans l'éthanol (qualitatif, en direct)
- Calcul de la constante de partage à partir du titrage (quantitatif, en direct) de la phase aqueuse de l'extraction (faite en préparation : commencer par cette expérience là !). Pour le protocole, cf *Florilège de Chimie Pratique*. **Attention : ne pas mettre autant de diiode qu'indiqué : 0,25 g au lieu de 1 g dans 100 mL de cyclohexane, sinon quoi la dissolution prend du temps.**

- Calcul des constantes de vitesse de la décoloration du 6-N02-PIBS (quantitatif, en préparation, à lancer pendant la manip d'extraction): mettre 5 mg de solide dans des cuves de spectro en **quartz** (sinon les solvants organiques rongent les cuves en plastique), compléter avec le solvant, bien penser à faire le blanc avec l'isomère non coloré, puis irradier à la lampe UV 30 secondes, homogénéiser, et faire l'acquisition.

Questions/remarques des correcteurs

J'ai déjà intégré plusieurs remarques/questions dans le développement de mon plan, le reste est donc répertorié ici.

- *Pourquoi y a t-il coloration lors de l'irradiation UV ?* Système d'électrons π conjugués 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.
- *La force de Coulomb est divisée par 80 par rapport à quoi ?* Par rapport au vide.
- *Ordre de grandeur des énergies des forces de VdW, des liaisons hydrogène ?*
- *Différentes interactions de VdW ? Laquelle est la plus intense ?* Keesom, Debye, London. London est la plus intense (pas très intuitif, à retenir donc).
- *De quels autres paramètres dépend la solubilité ?* La température (en générale augmente avec T, contre-exemple du calcaire).
- *Intérêt du thiodène dans le titrage ?* Permet de mieux repérer l'équivalence : au lieu d'une décoloration progressive, on a une décoloration brusque. Le diiode "libre" est d'abord consommé, puis celui complexé avec l'empois d'amidon. C'est pour cela qu'il ne faut pas trop mettre de thiodène : on consomme ainsi le diiode complexé avec le thiodène à l'aide d'une goutte de titrant, et la décoloration se fait donc à la goutte près.
- *Caractéristiques d'une réaction de titrage ?* Quantitative, rapide, et univoque (prépondérante par rapport à d'autres éventuelles réactions). Bien calculer le K associé !
- *Définition de l'équivalence d'un dosage ? Différentes sources d'incertitudes du titrage ?*
- *Précision sur la dangerosité de certains solvants ?*
- *La force de Coulomb est divisée par 80 par rapport à quoi ?* Par rapport au vide.

- *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 l'observe dans la manip de calcul de la constante de partage). On peut ajouter un tensioactif pour stabiliser les gouttes.

Bibliographie + BO MPSI-PTSI

- **Florilège de Chimie Pratique** : pour l'extraction liquide-liquide. D'autres expériences intéressantes pour cette leçon y sont aussi décrites !
- **Chimie PCSI - nouveau programme, collection prépas sciences, édition ellipses** : pour les définitions.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Description des entités chimiques moléculaires	
Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique Liaison covalente localisée Ordre de grandeur de l'énergie et de la longueur d'une liaison covalente Liaison polarisée, molécule polaire, moment dipolaire	Etablir un schéma de Lewis pour une entité donnée Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence d'un moment dipolaire ou non Déterminer sens et direction du moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule
Forces intermoléculaires	
Interactions de Van der Waals Liaisons hydrogène Ordres de grandeur énergétiques	Lier qualitativement la valeur plus ou moins grande des forces intermoléculaires à la polarité et à la polarisabilité des molécules Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence de force de Van der Waals ou de liaisons hydrogène intermoléculaires
Les solvants moléculaires	
Grandeurs caractéristiques : moment dipolaire, permittivité relative Solvants protogènes (protiques) Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique	Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants Justifier ou proposer le choix d'un solvant adapté à la dissolution d'une espèce donnée, à la réalisation d'une extraction, et aux principes de la chimie verte