

LC 15 Titre : Solvants

Présentée par : Frédéric Assemat

Correcteur : Jennifer Dupont

Date : 19/11/2020

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

Rappels de définitions, concepts à aborder lors de la leçon :

Extrait du programme de MPSI :

Depuis le collège et tout au long du lycée, les élèves ont construit successivement différents modèles pour décrire la constitution des atomes, des ions et des molécules. L'objectif de cette partie est de continuer à affiner les modèles de description des diverses entités chimiques isolées pour rendre compte des propriétés au niveau microscopique (longueur de liaison, polarité...) ou macroscopique (solubilité, température de changement d'état...). Les connaissances déjà acquises sont réactivées et complétées :

- La description des forces intermoléculaires est complétée pour développer les capacités d'interprétation ou de prévision de certaines propriétés physiques ou chimiques (température de changement d'état, miscibilité, solubilité) prenant en considération l'existence de telles forces.
- Appréhender la notion de solvant, au niveau microscopique à travers les interactions intermoléculaires et au niveau macroscopique par leur utilisation au laboratoire, dans industrie et dans la vie courante.

| 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. |

Les interactions de VdW et les liaisons H doivent figurer dans les prérequis, il ne faut pas redéfinir ces notions mais les utiliser pour justifier les différents points. Il faut parler des caractéristiques des solvants et de leur classification en première partie, en donnant des exemples (noms + formules de Lewis + caractéristiques). Introduire ces caractéristiques en suivant l'exemple la dissolution de HCl ou NaCl est une bonne idée. La deuxième partie doit présenter la miscibilité et la solubilité, en introduisant le coefficient de partage. La troisième partie doit s'attarder sur une application.

On pourrait par exemple faire une 3^e partie : « Choix d'un solvant pour l'extraction liquide-liquide » et réaliser l'extraction liquide-liquide d'un composé synthétisé, en réinvestissant ce qui a été vu précédemment. Par exemple, à la fin de la réaction de Cannizzaro, il y a dans l'eau l'ion benzoate, l'alcool benzylique et des restes de benzaldéhyde. Quel solvant doit-on choisir pour extraire l'alcool benzylique ? Il faut choisir un solvant non miscible à l'eau et un solvant dans lequel l'alcool benzylique est bien soluble. Il faut aussi choisir un solvant qui a une température d'ébullition basse pour pouvoir l'éliminer facilement et non toxique (deux principes de chimie verte). On peut faire alors une comparaison de solvants et choisir le plus approprié. De plus, l'ion benzoate reste dans l'eau, comme ce qui a été vu en partie I. Puis calcul de rendement et spectres

IR pour conclure (la CCM mériterait d'être expliquée en détail, ce qui prendrait du temps). On insiste alors sur le choix du solvant, qui figure au programme.

Avis sur le plan proposé, choix des exemples et des expériences :

Prérequis : interactions intermoléculaires (VdW, liaisons H), conductimétrie, dosage, cinétique

Intro : Solvant le plus connu est l'eau. D'autres solvants utilisés notamment en industrie. Définition du solvant. Expérience de NaCl dans eau ou cyclohexane et expérience de I₂ dans eau ou cyclohexane.

Plan proposé :

I. Caractéristiques des solvants et dissolution

1. Moment dipolaire et ionisation
2. Permittivité relative et dissociation
3. Solvatation et proticité

II. Mélanges et solvants

1. Miscibilité
2. Coefficient de partage

III. Applications

1. Extraction liquide-liquide
2. Impact sur la cinétique

Conclusion : dangerosité des solvants, solvants verts

La structure du plan est assez classique et convient mais attention aux titres. C'est une bonne idée de parler de la dissolution de HCl ou NaCl. Cependant, solvatation et proticité ne sont pas à mettre au même niveau : la proticité est une autre caractéristique du solvant mais ce n'est pas parce que un solvant est protique qu'il va bien solvater un ion, mais plutôt parce qu'il est polaire (interactions ion-dipôle). Cependant, un solvant polaire protique va fortement solvater les anions car il va y avoir établissement de liaisons hydrogène, et un solvant polaire aprotique va fortement solvater les cations. Il faudrait aussi plus insister (pourquoi pas une autre sous-partie) sur la classification des solvants en polaire protique, polaire aprotique, et apolaire aprotique, avec des exemples (noms + formules de Lewis). Transition : On a vu dans la partie I. la dissolution de composés ioniques ou partiellement ioniques, on va s'intéresser maintenant à d'autres composés. Le titre de la partie II est à revoir : il faudrait plutôt mettre « Miscibilité et solubilité ». Cette partie est l'occasion de parler des interactions qui participent à la miscibilité (dipôle-dipôle et liaisons H pour éthanol + eau) et à la solubilité (interactions de London pour I₂ + cyclohexane) en insistant sur le « Qui se ressemble s'assemble ». La troisième partie sur les applications est indispensable, mais parler de deux applications est sûrement trop ambitieux pour la durée de la leçon (rapport de jury : « Une leçon ne peut pas être exhaustive dans le domaine proposé : il est donc conseillé de faire des choix et de les annoncer, plutôt que de tout traiter superficiellement »). Parler des solvants verts en conclusion avec quelques exemples est une bonne idée.

Les expériences sont classiques et bien choisies. Cependant, parler de l'influence sur la cinétique sans parler du pourquoi et comment paraît superficiel de mon point de vue. Il vaut mieux

s'attarder sur l'extraction liquide-liquide et le choix du solvant, qui fait suite au coefficient de partage et figure au programme (cf proposition de 3^e partie).

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

- Il faut connaître plusieurs solvants ainsi que leurs formules de Lewis, et connaître la toxicité des solvants utilisés.

Discussion sur les manipulations présentées au cours du montage (objectifs de l'expérience, phases de manipulations intéressantes, difficultés théoriques et techniques) :

Expérience 1 : NaCl dans eau et dans cyclohexane, I₂ dans eau et dans cyclohexane, en tubes à essai.

Bonne manip introductive qui permet de contextualiser la leçon. On peut écrire les résultats obtenus sur le tableau puis on explique les résultats de cette expérience à la fin du I.

Expérience 2 : eau + éthanol miscibles et eau + cyclohexane immiscibles

Expérience classique et adaptée pour parler de la miscibilité. Il faut détailler proprement les interactions mises en jeu puis tirer la conclusion. Pour d'éventuelles questions, penser à la contraction des volumes dans le cas éthanol + eau.

Expérience 3 : Constante de partage de I₂ entre le cyclohexane et l'eau (Daumarie p 125)

Manipulation montrée : prélèvement de 50,0 mL à la pipette jaugée et titrage du I₂ dans la phase aqueuse par les ions thiosulfate

Cette expérience est classique et très pertinente pour cette leçon, pour introduire le coefficient de partage et expliquer pourquoi I₂ est plus soluble dans le cyclohexane. Il s'agit d'une manip quantitative. Attention cependant, il faut mettre le thiodène juste avant l'équivalence, mais il ne faut pas dire : « je l'ai déjà fait en préparation donc je sais où est le volume équivalent donc je vais rajouter le thiodène à ce moment ». On regarde quand la solution commence à se décolorer, et on ajoute le thiodène (il ne faut pas en mettre trop sinon on ne verra pas bien le changement de couleur). Les erlenmeyers (titration flask en anglais) sont plus adaptés que les béchers pour les titrages colorimétriques (pour éviter les projections). De plus, mettre une feuille blanche sous l'erlen aide à voir le changement de couleur. Dans cette expérience, les sources d'erreur sont nombreuses et il est apprécié de les présenter, comme écrit sur le rapport de jury 2019 : « L'analyse des sources d'erreurs potentielles et une évaluation de l'incertitude sur le résultat doivent être plus souvent présentées. »

Expérience 4 : Hydrolyse du chlorure de tertibutyle (Daumarie p 71)

L'expérience a été lancée à la fin du I.3.

Manipulation montrée : Mesure des volumes à l'éprouvette et lancement de la cinétique

Il faut rincer et sécher la cellule conductimétrique avant usage, sinon ça peut diluer le mélange à étudier. Expérience qui montre l'influence du solvant sur la cinétique. Cette expérience est intéressante dans le cadre de cette leçon mais seulement si on parle des interactions expliquant la cinétique, c'est-à-dire qu'un solvant polaire protique va bien stabiliser l'intermédiaire réactionnel carbocationique. Si on ne l'explique pas, ça devient assez superficiel.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté : Au cours de l'année, vous remarquez un changement de comportement chez un ou une élève (baisse des résultats, baisse de la participation, comportement violent...). Comment aborderiez-vous la situation ?

Il faut séparer les cas : on aborde différemment une baisse des résultats ou de la participation et un comportement violent. Dans le cas d'un comportement violent en classe, il faut essayer de se protéger, de protéger l'élève considéré et de protéger les autres élèves. Dans tous les cas, il faut essayer d'engager une conversation avec l'élève en fin d'heure, et demander au reste de l'équipe pédagogique s'ils ont aussi constaté ce changement de comportement et s'il s'est confié à eux. Selon ce que l'élève dit, on peut engager un dialogue avec sa famille. On peut aussi demander de l'aide au conseiller d'orientation psychologue du lycée.

Propositions de manipulations – Bibliographie :

- Solubilité et coefficient de partage du diiode dans le dichlorométhane et l'eau, Chimie physique expérimentale, Fosset p 115 (autre version)
- Réaction de Cannizzaro, Blanchard p 301
- Site culturesciences-chimie : dossier Solvants et chimie verte, en 3 parties
- Chimie tout-en-un, Dunod

LC 15 Titre : Solvant

Présentée par : ASSEMAT Frédéric

Correcteur : Jennifer Dupont

date : 19/11/2020

Compte rendu leçon élève

| Bibliographie de la leçon : | | | |
|----------------------------------|-------------------------------|-----------------|------|
| Titre | Auteurs | Editeur (année) | ISBN |
| Florilège de chimie pratique | Daumarie et al. | | |
| Tout en un PCSI | | Dunod | |
| Chapitre 4 cours A. Bailly | A. Bailly | | |
| Solvants et chimie verte 1,2,3/3 | culturesciences.chimie.ens.fr | | |
| | | | |
| | | | |

| Plan détaillé |
|---|
| <p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : (CPGE)</p> <p><u>Prérequis</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> • Interaction intermoléculaire • Conductimétrie • Dosage • Cinétique <p><u>Intro</u> : Utilisation en TP, dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique.</p> <p>Définition.</p> <p>Manip 1</p> <p>I) <u>Caractéristiques du solvant et dissolution</u></p> <p>Que se passe-t-il quand on ajoute NaCl dans de l'eau ? Slides pendant tout le I pour représenter les étapes de la dissolution.</p> <p>I.1. <u>Moment dipolaire et ionisation.</u></p> <p>Présentation du moment dipolaire de l'eau et du chlorure d'hydrogène. Formation d'une paire d'ions.</p> <p>I.2. <u>Permittivité relative et dissociation</u></p> <p>$U(r) = (Z_1 Z_2 e^2) / (4 \pi \epsilon_0 \epsilon_r r)$ donc plus ϵ_r augmente plus $U(r)$ diminue. Donc $\{H^+ \dots Cl^-\}$ se dissocie en $H^+ \dots Cl^-$</p> |

I.3. Proticité et Solvation

Ions s'entourent des molécules de solvant.

Définition d'un solvant protique.

Sur slide, classification des solvants par polarité/proticité.

Manip 2.

II) Mélanges et solvants

II.1. Miscibilité.

Définition : c'est la capacité de deux liquides à se mélanger.

Pour 2 liquides : mélangés homogène si on a une seule phase (éthanol + eau)

Hétérogène (cyclohexane + eau)

Manip 3.

II.2. Coefficient de partage.

Exemple: mélanger {cyclohexane+ I_2 } et {eau+ I_2 }

Définition, le coefficient K de partage est la constante d'équilibre associée à la réaction: I_2 (cyclohexane) donne I_2 (aq). Pour quantifier la différence d'affinité entre deux solvants.

Manip 4.

Calcul des incertitudes.

III) Application

III.1. Extraction liquide-liquide.

Sur slide. Application directe de ce qui précède. On utilise un solvant dans lequel un composé est très soluble afin d'extraire ledit composé.

III.2. Influence sur la cinétique

Choix du solvant influe sur la réaction. Ici SN1.

Manip 5.

Comparaison des deux constantes de vitesse obtenues pour les deux mélanges différents. *Pas le temps.*

Conclusion: toxicité (pour l'homme et pour l'environnement), dangerosité (volatilité, inflammabilité) des solvants. 80 à 90% des déchets générés par l'industrie pharma proviennent des solvants utilisés. -> recherche pour solvants verts ou réactions sans solvant. CO₂ supercritique (apolaire aprotique) remplace maintenant le dichlorométhane (cancérigène et toxique) pour la décaféinisation.

Questions posées

- Donner la définition d'un solvant.
- Donner la formule topologique de la ^tBu.
- K dépend de quoi? (la température)
- Quelle réaction va solide solubiliser le cyclohexane? (dipole induite London)
- Comment ça se passe si les 2 réactifs sont un peu l'air? Pour modifier le nuage électronique de l'autre.
- Redessiner le moment dipolaire de l'eau. Redonner la formule du moment dipolaire.
- Quel est l'unité de la permittivité relative? La permittivité du vide.
- Expliquer pourquoi l'éthanol est miscible dans l'eau?
- Citer d'autres solvant. Formule topologique. (tétrachlorométhane, dichlorométhane.)
- Donner leur moment dipolaire et leur géométrie.
- Comment synthétise ton l'acétone? Donnée sa formule de Lewis.
- Dessiner un Esther
- Comment marche un indicateur coloré? Au niveau du potentiel standard entre I₂ et I⁺
- NaCl c'est quel type de liaison? Liaison ionique.
- C'est quoi là? Toxicité du cyclohexane? En quoi il est toxique?
- Comment on peut avoir une idée de la vitesse?(Température d'ébullition).
- Comment voit on la séparation de la phase organique et aqueuse? (Indice de réfraction.)
- C'est quoi le calcul pour retrouver la concentration de I₂ ? C'est quel type de réaction? (Oxydoréduction $2(S_2O_3)^{2-} + I_2 \rightarrow 2I^- + (S_4O_6)^{2-}$)
- Comment peut-on voir rapidement le équation d'oxydoréduction? (Le nombre d'oxydation)
- Donner les demi-équations pour les couples $((S_2O_3)^{2-}$ et $(S_4O_6)^{2-}$)
- C'est quoi les réducteurs?
- Quelles doivent être les caractéristiques des réactif d'un dosage ? (quantitative rapide et totale).

Commentaires

- Bonne gestion de la caméra et du tableau.
- Expérience bien choisie. (Effort de contextualisation)
- On sent que tu es sur tous les fronts. "Oh, j'ai oublié de vous montrer tout ça."
- Le plan est bien choisi.
- Il faut bien expliquer comment faire le choix du solvant aux élèves.
- Il faut expliquer pourquoi dans un solvant ça va plus vite.
- Moment dipolaire du + vers le -.
- Pour les définitions, il ne faut pas regarder les notes. On peut les regarder de manière furtive.
- Ne pas mettre la tête sous la hotte, ne pas sortir les choses. Le cyclohexane totalement sous la hotte.
- Il faudrait expliquer l'expérience de la solvation au tableau.
- $(\text{SO}_4)^{2-}$ sulfate / Il faut bien connaître le nom de vision.

Expérience 1 - Titre : Dissolution de sel dans eau et cyclohexane (qualitative rapide)

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : 10mL eau et 10mL cyclohexane dans 2 éprouvettes -> dans le premier cas le sel se dissout, dans le second non

Phase présentée au jury : tout

Durée de la manip : 20 secondes

Expérience 2 - Titre : Dissolution I₂ dans deux tubes à essai : eau et cyclohexane (qualitative rapide)

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : montrer que I₂ molécule apolaire se dissout mieux dans solvant apolaire.

Phase présentée au jury : tout

Durée de la manip : 20 secondes

Expérience 3 - Titre : Miscibilité eau/éthanol/cyclohexane (qualitative rapide)

Référence complète :

Équation chimique et but de la manip : tube à essai eau + éthanol -> une seule phase, eau+cyclohexane->2 phases

Phase présentée au jury : tout

Durée de la manip : 20 secondes

Expérience 4 - Titre : Détermination du coefficient de partage du diode entre l'eau et le cyclohexane

Référence complète : Daumarie, Hermann p.125

Équation chimique et but de la manip : Déterminer coeff de partage du diiode entre eau et cyclohexane.

Modification par rapport au mode opératoire décrit : en préparation : 20mL cyclo + 200mL eau + 0.04g diiode, agitation dans un grand bécher pendant 30 min. Laisser décanter dans grande ampoule. Reste fait en live. Au début dissoudre 0.2g de diiode dans 200 mL de cyclo puis en prélever 20.

Phase présentée au jury : récupération de la phase aqueuse, pipetage, dosage colorimétrique par du thiosulfate. Ajout d'un peu d'empois d'amidon un peu avant l'équivalence.

Durée de la manip : 3 minutes

Expérience 5- Titre : Hydrolyse du chlorure de tertibutyle

Référence complète : Daumarie, Hermann p.71

Équation chimique et but de la manip : ${}^t\text{Bu} - \text{Br}_{(\text{solv})} + \text{H}_2\text{O} = {}^t\text{Bu} - \text{OH}_{(\text{solv})} + \text{H}^+_{(\text{solv})} + \text{Br}^-_{(\text{solv})}$

Etudier la cinétique de cette SN1 pour différents mélanges de solvant entre eau et acétone (différentes proportions).

Modification par rapport au mode opératoire décrit : bromure plus rapide que chlorure. 4 mélanges différents faits en préparation, un seul suivi cinétique lancé pendant la leçon.

Commentaire éventuel :

Phase présentée au jury : lancement du suivi conductimétrique. Ajustement des courbes de conductimétrie par des droites (n'a pas fonctionné)

Durée de la manip : 5 min

Compétence « Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté »

Question posée : au cours de l'année, vous constatez un changement de comportement chez l'un ou une des élèves (Violent ,baisse de participation). Que faites-vous?

Réponse proposée :

Commentaires du correcteur :

- On peut différencier des cas de harcèlement
- On peut en parler avec l'équipe pédagogique pour voir s'ils ont remarqué.
- On peut en parler avec le psychologue de l'école.