

Leçon n°15 : Solvants

Niveau	CPGE
Prérequis	Schéma de Lewis Liaison covalente Electronégativité
Biblio	
Plan	<u>I. Caractéristique d'un solvant</u> 1. Polarité 2. Forces moléculaires 3. Pouvoir dissociant 4. Proticité <u>I. Choix et utilisation</u> 1. Dissolution 2. Influence 3. Extraction 4. Santé, environnement

Intro. :

Etudier les caractéristiques des solvants afin de choisir le plus efficace pour une réaction donnée.
 Chimie des solutions, chimie de synthèse organique
 Solubiliser les produits, le solvant permet de réguler la température
 Emagasinier l'isothermicité de la réaction (permet d'éviter l'emballement des réactions)

Molécule apolaire à côté d'une molécule polaire ou d'un champ électrique \rightarrow moment dipolaire induit.

Keesom : interaction dipôle dipôle
 Orientation antiparallèle/orientation tête à queue

Liaison hydrogène reste bien inférieur à la valeur de la liaison covalence

Mesure de la conductivité :
 Eau dans cyclohexane (sous la hotte) (Epsilon 2) : se dilue moins que le NaCl se dissous dans l'eau
 Eau avec NaCl (Epsilon 80)
 Et conductivité de la deuxième solution bcp plus importante que la première
 Permittivité relative du milieu qui confirme les observations

Ionisation : paire d'ion

Mesurer la concentration de I2 dans la phase aqueuse et de I2 dans la phase organique
 Phase aqueuse \rightarrow dosage
 Empois d'amidon pour mieux voir

Phase organique \rightarrow spectre d'absorbance avec une courbe d'étalonnage.
 On calcule le $K^\circ = 71,1$ dans les tables c'est 70.

Maintenant on prend en compte si le solvant est dangereux ou pas.

Remarques :

Mettre le calcul des manip sur le diapo et l'expliquer

Bien pour les ordres de grandeur mais peut être donner vite fait des équations. (dans la première partie)

Ne pas dire « petite » manip

Attention rincer l'électrode avec la solution avec laquelle on va faire la mesure. Sinon on brouille la mesure.

Colorer une des deux phases (ici eau avec hélianthine)

Mettre sur transparent la description de l'extraction liquide liquide afin d'être plus clair.

Questions :

- Lien entre conductivité et permittivité?

Conductivité : quand on met le solide e dans le solvant

Permittivité ça caractérise le solvant donc on ne peut pas vraiment relié les deux.

Mais quand la permittivité est haute, les ions vont mieux se dissocier et donc la conductivité va être plus élevée.

- Lesquels sont polarisables dans F₂, I₂, Br₂, Cl₂ ?

Polarisabilité : capacité d'un réactif à polariser des liaisons.

Dépend de la mobilité des électrons dans la couche de valence

I₂ couche de valence très éloignées du noyau. Donc plus facile de le polariser.

Br₂/Cl₂ aussi.

Pas F₂.

- Liaison hydrogène : abilité du proton

- Si on augmente les liaisons hydrogène on augmente la stabilité ?

Non. Les deux composés sont déjà stables

On veut faire de la sublimation, évaporation... demande plus d'énergie car il faut rompre des liaisons hydrogènes. Pas une questions de stabilité.

- E liaison covalente ?

100 kJ/mol

- Hexane toxique mais cyclohexane niveau toxicité ça va.

Benzène s'incorpore dans l'ADN.

Alcane interdit depuis 10 ans donc pas encore eu le temps de savoir exactement ses effets sur l'organisme contrairement au benzène (30 ans)

- Helianthine : composé diazoïque = cancérigène, deux motifs ioniques d'un bout à l'autre de la molécule c'est pour ça qu'elle est soluble dans l'eau.

- Eau c'est bien ok mais c'est quoi la limite ?

Recyclage des déchets

Solvant organique ça coûte moins cher de l'utiliser que le traitement de l'eau par la suite.

Eau alternative intéressante mais avoir un esprit critique.

Conclure sur une vision un petit plus nuancé que juste conclure l'eau.

- Solvant à bannir ?

Solvants colorés : toxique

Solvant ether oxyde - dangereux

Benzène

Bon solvant : 2 méthyltétrahydrofurane (même propriété que THF), toluène

Biosourcée (on l'a a partir de source), un peu mieux mais reste problématique (autoinflammation)
pt ébullition diméthylether $\rightarrow 37^{\circ}\text{C}$.

Liquide ionique : pas de vapeur de gaz dégagée

Tout est à nuancer : il y a des solvants « plus verts »

- CO₂ super critique (Très forte pression, très forte température) : café, lavage des vêtements en Allemagne

- Diagramme PT :

Point triple : passage vapeur, liquide, solide

Point critique : vapeur liquide

LC 15 : Solvants

2

Niveau: CPGE

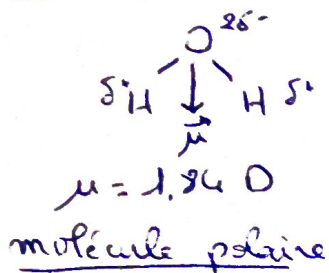
PR: Schema de Lewis
Liaison covalente
Électronegativité

Biblio:

I. Caractéristique d'un solvant

1) Polarité

Les barycentres des charges positives et négatives ne sont pas confondus.



molécule apolaire:

moment dipolaire induit: $\mu^* = \alpha E$
où α est la polarisabilité

→ apte à solubiliser des solvants: unique de polarité

alcanes - éthers - cétones/esters - alcools
eau - acide carbo.

2) Interaction moléculaire

a. Interactions de Van der Waals

→ effet d'interaction de Debye:

$$E = 0,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



→ effet d'orientation de Keesom:

$$E = 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

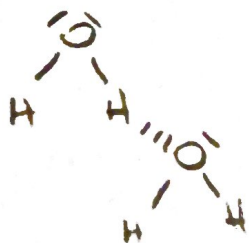


b. Liaison hydrogène

$$E = 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

→ ~~stabilité des liquides et des solvants~~

→ demande + énergie pour l'évaporer.



3) Pouvoir dissolvant

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

$\epsilon_r < 10$: non dissolvant

$10 < \epsilon_r < 30-40$: moyen dissolvant

$\epsilon_r > 40$: totalement dissolvant

Expérience: eau 15,2 ns
 $\epsilon_r = 80$



$$\epsilon_r = 2$$

→ dissolvant solide unique des deux solvants: **WALF**

4) Proticité

→ ceder H^+ → protique ≠ aprotique

Remarque: les solvants protiques sont forcément polaires

	polaire	apolaire
protique	eau et autres solvants protiques	X
aprotique	DMSO DMF acétone	cyclohexane THF toluène

II. Choix et utilisation

1) Dissolution

- ionisation: $HCl \rightarrow (H^+, Cl^-)$
- dissociation: $(H^+, Cl^-) \rightarrow H^+ + Cl^-$
- solvation: $H^+ \rightarrow H^+_{(aq)}$
 $Cl^- \rightarrow Cl^-_{(aq)}$

Electrolyte fort: passage totale en ion solvate

Electrolyte faible: partiel
équilibre soluté (neutre) ions solvates.

régle mnémotechnique

→ semblables dissolvent les semblables → miscibilité → eau colorée par murexide
→ solubilité → 2 phases

Expé: eau + alcool et eau + cyclo.

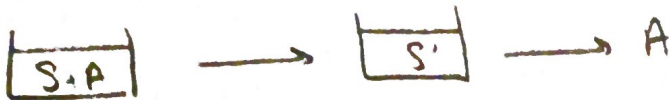
2) Influence

Solvant aprotique polaire favorise S_N2 substitution, ! murexide pk ça marche !

Solvant protique polaire favorise S_N1
↳ stabilise le carbocation et aide la déprotonation. → exemple.

3) Extraction liquide-liquide

transférant qui décrit l'expérience.



$$A(S) = A(S') \quad S \neq S' \quad \text{Expé: } I_2(\text{eau}) = I_2(\text{cyclohexane})$$

$$K^0 = \frac{[A]_{S'}}{[A]_S}$$

$$K^0 = \frac{[I_2]_{\text{cyclo}}}{[I_2]_{\text{eau}}}$$

coefficient de partage

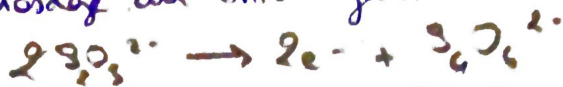
$$C = 904 \text{ mol/L } (I_2 \text{ dans cyclo})$$

$$[I_2]_{eq} = \frac{100 \times \frac{A}{a}}{d \cdot l} = 90 \text{ mol/L}$$

à pente droite (chlore) → phase org 1 mL → 10 mL (10)

$$[I_2]_{aq} = 4.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \quad \text{dosage au dithionite colorimétrique}$$

$$K^0 = 71.1$$



4) Santé - environnement

- économiser les ressources
- minimiser les déchets
- limiter nocif.
- catalyseur

utiliser eau au max pb de recyclage
alternative intéressante

$$n(I_2) = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2}$$

$$[I_2] = \frac{C \cdot V_{eq}}{2V}$$

Solvant à bruler : Benzène chlorés (difficile à détruire)
éthers oxydés (peuvent devenir)

remplacer par les



à propriétés THF, toluène

Bio source

mais inflammable



Remarque : faire les calculs sur un diapo

Chimie solut^e et

Soluble, chauffage, emmagasiner exothermique des réact^{ifs}

À quel point la polarisabilité ? F_2, I_2, Br_2, Cl_2

mobilité des e^- , + α - éloigné du noyau de dépend rayon de l'atome.

Solvant va rendre la molécule réactive aimant

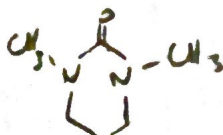
Habileté du proton → proton déprotonable

→ NBS Pairs covalente et unique.

$$Ls E_{ox} = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Δ expérience conductivité très zéro de conductivité à 0 solut^e!

Δ toxicité les solut^e!



Ces supercalchaire → café agrod. mentaire

Solvants

Niveau : CPGE

Biblio :

- Tout en un Chimie PC/PC* Dunod
- Cours de PCSI de Mme Laurent (Lycée Descartes, Tours)

Prérequis : Electronégativité / Schéma de Lewis / Liaison covalente

Intro : Solvant : liquide permettant d'obtenir une solution par dissolution d'un composé chimique. Il permet la rencontre de molécules entre elles. Parfois solide se dissout mieux que d'autre → estimer les propriétés du solvant pour pouvoir choisir le solvant optimal.

I. Caractéristiques d'un solvant

1) Polarité

- Molécule polaire : barycentre charge positive et négative non confondu
- Moment dipolaire : vecteur orienté du – vers le +. Ex : eau : $\mu=1,84$ D (Debye) (schéma de la molec avec le mmt dipolaire)
- Moment dipolaire induit : $\vec{\mu}^*$: moment dipolaire temporaire d'une molec apolaire proche d'une molec polaire dû à une interaction
- Polarisabilité : noté α , elle quantifie le caractère polaire d'une molécule : $\vec{\mu}^*=\alpha\vec{E}$ (\vec{E} le champ élec)
- Solvant polaire : apte à solubiliser des solutés ioniques (en g^{ral} fort moment dipolaire et ϵ_r élevé)
- Ordre \nearrow de polarité : alcanes / ethers / cétone - ester / alcool / eau et acide carbo

2) Forces intermoléculaires

- Interaction de VdW :
 - Debye → effet d'induction : interaction molec polaire / molec apolaire (dipôle/dipôle induit) $E=0,1\text{kJ/mol}$
 - Keesom → effet d'orientation molec polaire / molec polaire (dipôle/dipôle) $E=3\text{kJ/mol}$

→ il en existe d'autres...

- Liaison hydrogène : se crée entre un atome très électronégatif (O, N, Cl) porteur de doublets libres et un H porté par un atome très électronégatif → les 3 atomes doivent être alignés

Energie plus faible que les liaison covalentes $E=20\text{kJ/mol}$ ($E_{\text{liaison covalente}}=100\text{kJ/mol}$)

3) Pouvoir dissociant / dispersant

Capacité d'un solvant à séparer les paires d'ions, quantifié à l'aide de la permittivité relative du milieu ϵ_r :

$\epsilon_r < 10$: non dissociant (ex : cyclohexane $\epsilon_r=2$)

$10 < \epsilon_r < 30-40$: moyennement dissociant (ex : méthanol $\epsilon_r=32,7$)
 $\epsilon_r > 40$: totalement dissociant (ex : eau $\epsilon_r=86$)

Expérience 1 : mesure de conductivité de NaCl dans l'eau et le cyclohexane (mesure en préparation : pour $H_2O + NaCl$, on obtient $\sigma = 64,9 \text{ mS}$ et pour $C_6H_{12} + NaCl$, $\sigma = 1,6 \mu S$)

4) Proticité

Solvant protique (ou protogène) : constitué de molec qui peuvent céder des protons H^+ (i.e. H^+ polarisé positivement). Le contraire se dit d'un solvant aprotique (ou aprotogène)

Rmq : un solvant protique est forcément polaire

Conclusion :

Solvants	Polaire	Apolaire
Protique	Eau / Alcool / Acide carbo	
Aprotique	DMSO / DMF / Acétone / Pyridine	Cyclohexane / Hexane / Toluène / THF / CH_2Cl_2

II. Choix et utilisation des solvants

1) Dissolution, solubilisation

La caractérisation de l'action d'un solvant se fait via 3 étapes :

- Ionisation : création d'une paire d'ion (\nearrow avec le mm^t dipolaire μ)
- Dissociation : séparation de la paire d'ions (\nearrow avec la permittivité relative du milieu ϵ_r)
- Solvatation : établissement d'interaction (\nearrow avec ϵ_r et μ)

Electrolyte fort : dissolution : passage total sous forme d'ion solvaté

Electrolyte faible : dissolution conduit à un équilibre entre une espèce ionique et un composé non dissocié (solide)

Solubilisation : « Qui se ressemble s'assemble » \rightarrow les semblables dissolvent les semblables

\rightarrow solubilité d'un composant

\rightarrow miscibilité entre 2 solvants

\rightarrow mêmes ppts de polarité et/ou de proticité

Ex : solvants organiques jamais miscibles avec solvants aqueux

Expérience 2 : eau + éthanol \rightarrow miscibles / eau + cyclohexane \rightarrow non miscibles

2) Influence dans une réaction

En fonction du solvant, différents types de réaction peuvent avoir lieu.

Ex : un solvant aprotique polaire favorise une SN_2 par rapport à une SN_1 et une substitution par rapport à une élimination et un solvant protique polaire favorise une SN_1 par rapport à une SN_2 .

3) Extraction liquide-liquide

L'extraction liquide-liquide permet de transférer de façon la plus sélective possible une substance A présente dans un solvant S avec de multiples autres solutés vers un solvant S' non miscible à S et dans lequel A est au mieux le seul soluté.

Pour quantifier ce transfert, on introduit le coefficient de partage : $K^o = \frac{[A]_{S'}^{eq}}{[A]_S^{eq}}$ qui est la constante d'équilibre de la réaction $A(S) \rightarrow A(S')$

Expérience 3 : mesure du coefficient de partage du diiode : $I_2(\text{eau}) \rightarrow I_2(\text{cyclohexane})$ (cf protocole à la fin)

Autres exemples d'utilisation de solvants : recristallisation, purification solide, CCM (extraction)...

4) Environnement et santé

Choix du solvant : nocif, dangereux pour la santé, l'environnement

Chimie verte : économiser les ressources, minimiser les rejets, bannir les solvants toxiques ou néfastes pour l'environnement, utiliser au max l'eau

Conclusion :

Important de connaître les propriétés d'un solvant afin de choisir au mieux (coût, impact écolo, capacité à solubiliser)

Remarque :

- Mettre les manips sur des diapos
- Ne pas dire « toxique » si on ne manipule pas sous hotte (mettre capuchon mais ne pas dire)
- Eau : chimie verte mais nuancer car svt pb de recyclage
- Attention partie sur chimie verte : plus subtil que ça

Protocole expérience 3 : mesure du coefficient de partage du diiode

Une solution de concentration de diiode dans le cyclohexane : $c_0 = 0.04 \text{ mol/L}$

Erlenmeyer : 20mL de I_2 (dans le cyclohexane) + 200mL d'eau

→ agitation pendant 30 min

→ transfert de la solution dans l'ampoule à décanter

- phase organique :

Mettre 1 mL de phase organique dans une fiole jaugée de 50 mL, compléter avec du cyclohexane

Mesurer l'absorbance à $\lambda = 520 \text{ nm}$

La gamme d'étalonnage du spectrophotomètre : 5 fiole de 20 mL :

- 10 mL de c_0 dans 100 mL : on obtient $c_1 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- 1 mL de c_1 dans 20 mL : on obtient $c_2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$

- 2 mL de c_1 dans 20 mL : on obtient $c_3 = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/L
- 5 mL de c_1 dans 20 mL : on obtient $c_4 = 1 \cdot 10^{-3}$ mol/L
- 10 mL de c_1 dans 20 mL : on obtient $c_5 = 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L

$$A = \alpha [I_2]_{\text{organique}}$$

$$[I_2]_{\text{org}} = 50 A_1 / \alpha \Rightarrow \text{on trouve autour de } 0,015 \text{ mol.L}^{-1}$$

- phase aqueuse :

→ On prélève $V_0 = 50,0$ mL de phase aqueuse

→ On titre par du thiosulfate de sodium à $c = 1 \cdot 10^{-2}$ mol/L

→ La solution devient jaune pâle : on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon (la solution devient bleue)

→ Lorsque la couleur disparaît, on se trouve au volume d'équivalent (\Rightarrow on trouve autour $V_{\text{eq}} = 4.5$ mL)

$$n(I_2) = n(S_2O_3^{2-}) / 2 \text{ i.e. } [I_2]_{\text{aq}} = c \cdot V_{\text{eq}} / 2 \cdot V_0$$

K° attendue est de 70 à 20°C (on a trouvé 71,1 lors de l'expérience)