

LC 15 Titre : Solvants

Présentée par : Julie Corjon

Correcteur : Hugo Bessone

Date : 10 / 10 / 19

Compte-rendu de leçon de chimie correcteur

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

On trouve notamment cette leçon dans le BO de 1^{ère} STL :

Architecture de la matière

[...] Appréhender la notion de solvant, au niveau microscopique à travers les interactions intermoléculaires et au niveau macroscopique par leur utilisation au laboratoire, dans l'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.

Il ne faut pas dans cette leçon trop s'attarder sur la description des interactions faibles, on peut donc effectivement supposer qu'elles ont été étudiées dans la leçon précédente.

Les caractéristiques principales d'un solvant (polarité, proticité, pouvoir dissociant, ...) doivent être abordées, et des classements de solvants doivent être présentés.

Un paragraphe du BO concerne également la chimie verte, qui doit donc être également évoquée dans cette leçon, ce qui amène à considérer d'autres caractéristiques du solvant, comme sa température d'ébullition par exemple, ou sa toxicité.

Certains articles de *Culture Sciences Chimie* peuvent être utiles à ce sujet.

Les différents rôles du solvant en chimie peuvent être étudiés (mise en contact des réactifs, thermostat, extraction / purification de composés, facteur cinétique, réactif).

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

Plan proposé :

→ Solubilité du sel dans l'eau et le cyclohexane

I. Propriétés des solvants

1) *Moment dipolaire*

2) *Permittivité relative*

3) *Proticité*

4) *Classements de solvants*

II. Mélanges et solvants

1) *Miscibilité et solubilité*

→ Eau / éthanol, eau / cyclohexane avec diiode

2) *Coefficients de partage*

→ Diiode

III. Applications

1) *Extraction liquide / liquide*

2) *Cinétique d'une réaction de substitution nucléophile*

→ Solvololyse du $t\text{BuBr}$

Le plan proposé convient tout à fait à la leçon, de même que les expériences.

Le titre de la dernière sous-partie devrait néanmoins être modifié, ici il semble hors-sujet (au moins ajouter le terme solvololyse pour le relier au *solvant*).

Remarques sur des points spécifiques de la leçon :

Il faut maîtriser les formules chimiques des solvants qui sont présentés, ici elles ont été données sur une diapositive ce qui est appréciable.

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

Expérience 1 et 2 : Solubilité du sel + Miscibilité et solubilité (qualitatif)

Ces expériences sont qualitatives mais très parlantes dans cette leçon. Je ne suis néanmoins pas convaincu par le fait de présenter à la fois miscibilité et solubilité dans la seconde en une seule phase de manipulation, séparer les propriétés me semble plus judicieux.

Expérience 3 : Coefficient de partage du diiode

Là aussi l'expérience est adaptée, et ajoute un côté quantitatif ce qui est bienvenu. Il est indispensable de réaliser un calcul d'incertitudes ici.

Il faut être conscient de la nécessité ou non d'être précis selon la méthode employée pour la mesure des différents volumes.

Expérience 4 : Solvolysse du bromure de tertiobutyle

Cette expérience permet de parler d'un autre rôle du solvant, de son influence sur la cinétique. Si vous décidez de faire des profils d'énergie pour interpréter cet effet, ce qui est adapté, il faut cependant que le discours soit rigoureux et clair.

Il faut aussi être clair dans les problématiques abordées et ne pas trop insister sur le suivi cinétique, ce qui serait hors-sujet ici.

Autour des valeurs de la République et des thématiques relevant de la laïcité et de la citoyenneté :

Question posée :

Un élève fait tomber une fiole en TP et refuse de nettoyer, que faites vous ?

Eléments de réponse :

- La fiole était-elle vide ?

Sinon, selon le contenu, il est peut-être plus judicieux de nettoyer soi-même voire d'évacuer.

- Il ne faut pas engager une discussion avec l'élève pendant le TP mais la remettre à plus tard ;

- Les débris doivent être récupérés au plus vite pour ne pas créer de risque inutile.

Propositions de manipulations - Bibliographie :

- *Influence du solvant sur les rapports frontaux en CCM* (ex : benzaldéhyde / alcool benzylique avec un éluant acétate d'éthyle / cyclohexane 50/50 ou 100 % de l'un)

LC 15 Titre : Solvants

Présentée par : Julie CORJON

Correcteur : Hugo BESSONE

date : 10/10/2019

Compte rendu leçon élève

Bibliographie de la leçon :			
Titre	Auteurs	Editeur (année)	ISBN
Chimie Tout-en-un 1 ^{ère} année PCSI	Schott	De boeck	978-2-8041-8811-5
Chimie Tout-en-un PCSI	Fosset-Baudin	Dunod (4 ^e édition)	978-2-10-074920-1
Florilège de chimie pratique	Daumarie	Hermann	978-2-7056-6373-5

Plan détaillé
<p><u>Niveau choisi pour la leçon</u> : CPGE</p> <p><u>Prérequis</u> :</p> <ul style="list-style-type: none">- Liaisons Hydrogène et de Van Der Waals,- Dosages,- (Cinétiques microscopiques et macroscopiques),- Substitutions nucléophiles (S_N^1 et S_N^2),- Conductimétrie,- Principe de la recristallisation,- Méthode VSEPR <p><u>Plan</u> :</p> <ul style="list-style-type: none">I. Caractéristiques des solvants<ul style="list-style-type: none">A) PolaritéB) Permittivité relativeC) ProticitéD) Classification des solvantsII. Mélanges et solvants<ul style="list-style-type: none">A) Solubilité et miscibilitéB) Coefficient de partageIII. ApplicationsIV.

En italique, les timings de la présentation seront précisés.

Introduction : Présentation niveau, prérequis, plan et différentes utilités des solvants (mise en solution, utile pour isoler ou purifier une espèce)

01'00 Expérience qualitative 1: Différence de solubilité de NaCl dans l'eau et dans le cyclohexane

02'30 I. A) Polarité

La polarité est liée à l'existence d'un moment dipolaire (en Debye).

Exemples schématiques avec l'eau et le cyclohexane (en lien avec la position des barycentres des charges positives et négatives)

05'00 Exemple de l'ionisation de HCl dans l'eau (à cause notamment de sa polarité)

L'ionisation correspond à la formation d'une paire d'ions

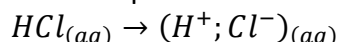


Tableau présentant les valeurs de moment dipolaire pour différents solvants

07'00 I.B) Permittivité relative

Compétition entre l'énergie coulombienne $\left(\frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}\right)$ et l'énergie d'agitation thermique $k_B T$

Ordre de grandeur : $10^{-21} J$ à température ambiante et dans l'eau pour les deux énergies

La permittivité permet d'expliquer la dispersion (ou dissociation) de la paire d'ions.

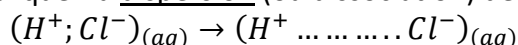
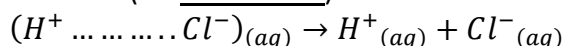


Tableau présentant $\{\mu, \epsilon_r\}$ et le pourcentage de paires d'ions/ions libres pour différents solvants

11'00 I.C) Proticité

La proticité est liée à l'existence d'un $H^{\delta+}$ permettant l'établissement de liaisons hydrogènes

La proticité est liée à la stabilisation (ou solvatation) du soluté dans le solvant



Exemple : mélange eau/méthanol

15'00 I.D) Classification des solvants

Tableau présentant les trois catégories de solvant :

- Solvants polaires protiques,
- Solvants polaires aprotiques,
- Solvants aprotiques

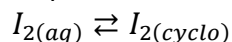
16'30 Expérience qualitative 2 : mélange eau/éthanol et eau/cyclohexane + diiode

19'00 II.A) Définitions de solubilité et miscibilité sur diaporama

(Lancement du suivi conductimétrique) Remarque : oubli, mieux de le faire plus tôt

22'00 II.B) Coefficient de partage

Définition : le coefficient de partage correspond à la constante de réaction liée à :



$$\text{Donc } P = \frac{[I_2]_{cyclo}}{[I_2]_{aq}}$$

Expérience 3 : Détermination du coefficient de partage du diiode dans le mélange eau cyclohexane

Explications de l'expérience + réalisation de l'expérience et interprétation

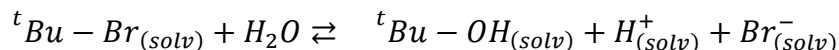
31'00 III.A) Extraction liquide-liquide

Présentation du principe de l'extraction liquide-liquide sur diaporama

32'30 III.B) Influence du solvant sur une réaction de substitution nucléophile d'ordre 1

Présentation du mécanisme d'une S_N^1 sur diaporama

Équation de la réaction étudiée :



Explication de l'**expérience** sur diaporama :

But : déterminer la constante de vitesse de la réaction en utilisant différents mélanges de solvants (présentés sur diaporama)

37'00 Interprétation des résultats de l'expérience

En supposant une réaction d'ordre 1, on montre que :

$$\ln \left(\frac{\sigma_\infty - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma} \right) = kt$$

39'00 Conclusion : petite ouverture sur les solvants « verts », d'autres techniques où le choix du solvant est important (recristallisation, CCM)

Questions posées

Qu'entendez vous par cinétique microscopique (dans les prérequis) et macroscopique ?

Dans la leçon présentée, je n'ai utilisé que la cinétique macroscopique en déterminant la constante de vitesse pour différents mélanges (expérience 4). Mais on aurait pu expliquer les étapes microscopiques de la réaction à l'aide de la cinétique microscopique, notamment à l'aide du postulat de Hammond (stabilisation de l'intermédiaire réactionnel entraîne la stabilisation de l'état de transition).

Qu'est-ce que le postulat de Hammond ?

Voir dans le détail p.315 Dunod PCSI

Comment qualifier la stabilité d'un carbocation en solution ?

Tracé du profil réactionnel de la réaction

Où intervient l'énergie d'activation dans la cinétique de la réaction ?

L'énergie d'activation intervient dans l'équation d'Arrhenius : $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \Leftrightarrow k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT^2}\right)$

J'ai entendu de réactions sans solvant... Pouvez-vous m'en dire plus ?

Il s'agit de mécanosynthèse. La réaction a lieu en mettant en contact les réactifs dans un mortier par exemple, comme pour la condensation aldolique (manipulation n°21 de 40 expériences de chimie générale et organique (édition De Boeck))

Comment fait-on pour isoler une espèce à l'aide d'un solvant ?

Il s'agit du principe de l'extraction liquide-liquide

Pouvez-vous me donner différents rôles des solvants ?

Mise en solution, isolement d'une espèce (donnés dans la leçon), purification (recristallisation)

Cinétique (expérience 4)

Le solvant peut également servir de réactif dans certaines réactions

Comment on voit qu'il n'y a pas de sel dans le cyclohexane et qu'il y en a dans l'eau ?

Le cyclohexane étant totalement apolaire, il n'y a même pas de formation de paire d'ions. D'où le fait qu'il n'y ait pas de sel dans le cyclohexane.

Donner la définition du moment dipolaire ?

$$\mu = \delta q \overrightarrow{G_- G_+}$$

Que représente la charge δq dans cette formule ?

Cette charge représente la différence de charge entre les deux atomes d'une liaison

Unité du moment dipolaire ?

Il s'exprime en Debye (D) et l'unité SI du moment dipolaire est le Cm.

$$1D = \frac{1}{3} \cdot 10^{-29} Cm$$

Que se passe-t-il lorsque la permittivité relative augmente ?

L'énergie coulombienne diminue permettant à l'agitation thermique de dissocier les paires d'ions

Quelle est la différence entre un solvant dispersant et dissociant ?

À priori, il n'y en a pas.

Pouvez-vous donner les ordres de grandeur des liaisons de Van Der Waals et liaisons hydrogènes ? Et le nom des trois interactions de Van Der Waals ?

Voir le cours d'Aurélien Bailly (ou chapitre 6 du Dunod PCSI)

Titration iodométrique, sans gant, est-ce normal ?

Non il aurait fallu mettre des gants car il y a du diiode (oxydant) dans le bécher.

Classement des solvants, ça sert à quoi ?

C'est une façon rapide de voir les propriétés d'un solvant

Taille de la chaîne carbonée d'un alcool pour lequel la miscibilité avec l'eau n'est pas assurée en toute proportion ?

À partir du butanol, cela dépend de la proportion entre l'alcool et l'eau

Plus la chaîne carbonée de l'alcool est longue et moins celui-ci est polaire, donc miscible avec l'eau.

Pourquoi le pouvoir dispersant n'apparaît pas dans le classement des solvants ?

On n'en a pas besoin, car la solubilité et la miscibilité sont tabulées et utilisées

Comment on voit si deux liquides sont miscibles ?

Formation de deux phases si non miscibles.

Et pour deux liquides transparents ?

Grâce à la différence d'indice optique entre deux solvants, on peut voir l'interface entre les deux liquides

Pourquoi mettre du diiode dans le mélange cyclohexane/eau (expérience 2) ? Quel est l'impact sur la pédagogie ?

Le mélange cyclohexane/eau permet de mettre en évidence la non miscibilité de ces deux solvants. L'ajout de diiode met en évidence la différence de solubilité de cette espèce dans les deux solvants considérés.

D'un point de vue pédagogique, on montre deux propriétés différentes dans une même expérience, ce qui n'est pas terrible, il serait préférable de faire deux expériences différentes. (cyclohexane + eau et cyclohexane + diiode / eau + diiode)

Que sont des solvants partiellement miscibles ?

Des solvants partiellement miscibles ne sont pas miscibles en toute proportion.

Définition du coefficient de partage ? De quel paramètre cela dépend ?

Comme toute constante de réaction, elle dépend uniquement de la température

Quelle est la différence entre le thiodène et l'empois d'amidon ?

Il n'y en a pas

Par suite du problème sur V_{eq} , qu'aurait-il fallu faire ?

Il aurait fallu refaire le titrage colorimétrique, mais celui étant déjà fait en préparation, la valeur mesurée lors de la présentation était proche de celle mesurée en préparation

Sources d'erreur lors d'un titrage ?

Erreurs de lecture, erreurs de prélèvement sur les volumes, erreurs sur la concentration de la solution titrante

Exp 4 : Solvolysé avec du chlorure de tertibutyle, pourquoi avoir choisi le bromure de tertibutyle ?

Le bromure est plus polarisable que le chlorure, la réaction a donc lieu plus rapidement. La vitesse est multipliée par 100 entre chlorure et bromure et par 1000 entre chlorure et iodure

Par la suite de l'erreur sur la courbe de conductivité en fonction du temps, et ne connaissant pas σ_0 , comment peut-on s'en sortir ?

On peut utiliser la méthode de Guggenheim (cf p.234 du Dunod PCSI)

Commentaires

- Globalement, le plan et la leçon étaient très bien
- Bonne alternance entre le tableau et le vidéoprojecteur
- Faire attention au vocabulaire (et notamment à l'utilisation abusive d'abréviations (logarithme plutôt que ln, conductivité plutôt que sigma))
- Faire attention au ton employé (ne pas croire que le jury est constitué d'élèves) : ne pas prendre le jury pour des enfants (pas d'insistance abusive sur les définitions par exemple)
- Bien insister sur les transitions, même être lourd dessus

Expérience 1 - Titre : Solubilité de NaCl dans différents solvants (expérience qualitative n°1)

Référence complète : /

Équation chimique et but de la manip :

But : Montrer la meilleure solubilité du NaCl dans l'eau que dans le cyclohexane

Préparer deux tubes à essai contenant 2g de NaCl chacun et ajouter dans l'un 10 mL d'eau et dans le second 10 mL de cyclohexane.

On constate que le sel dans l'eau est totalement dissous alors qu'il ne semble pas se dissoudre dans le cyclohexane

Commentaire éventuel :

Ne pas dépasser les 3g de sel dans le tube à essai pour 10 mL d'eau car la solubilité du NaCl est de 360g/L dans l'eau

Expérience à faire sous hotte : présence de cyclohexane

Phase présentée au jury : Ajout des solvants dans les tubes à essai qui contenaient déjà le chlorure de sodium ; Les volumes de solvant étaient déjà prélevés dans des éprouvettes graduées.

Durée de la manip : 2 min maximum

Expérience 2 - Titre : Miscibilité de deux solvants et solubilité du diiode (expérience qualitative n°2)

Référence complète : /

Équation chimique et but de la manip :

Dans un tube à essai : ajouter 5 mL d'eau et 5 mL d'éthanol : on constate qu'il y a qu'une phase. Eau et éthanol sont deux solvants miscibles.

Attention : en préparation, le bouchon a sauté sous l'effet d'une surpression : agiter un petit peu avant de boucher le tube à essais.

Dans un second tube à essai : ajouter 5 mL d'eau et 5 mL de cyclohexane : on constate l'apparition de deux phases. Ces deux solvants ne sont donc pas miscibles.

On peut ajouter ensuite 0.02g de diiode (équivalent d'une bille solide) qui entraîne la teinte rosée de la phase organique. La phase aqueuse ne change pas de couleur, on peut donc penser que la solubilité du diiode est meilleure dans le cyclohexane que dans l'eau

Commentaire éventuel :

Pour le second tube à essai, il est préférable de le faire en deux temps distincts pour ne pas montrer la non miscibilité des deux solvants et les propriétés de solubilité du diiode en même temps, ce qui peut nuire à l'aspect pédagogique de l'expérience.

Expérience à faire sous hotte : présence de cyclohexane

Phase présentée au jury : Toute la manip ; Les volumes étaient prélevés dans des éprouvettes

Durée de la manip : 3 min maximum

Expérience 3 - Titre : Détermination du coefficient de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane

Référence complète : Florilège de Chimie pratique (Daumarie, Hermann) p.125

Équation chimique et but de la manip : $I_{2(aq)} \rightleftharpoons I_{2(cyclo)}$

But : détermination du coefficient de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane

Modification par rapport au mode opératoire décrit :

Titration colorimétrique (avec thiodène) uniquement de la phase aqueuse. La concentration en diiode contenue dans le cyclohexane est déterminée par un bilan de matière (présenté sur diaporama)

Mélange utilisée : 20mL de cyclohexane et 200 mL d'eau + diiode. L'agitation dans un grand bécher doit durer 30 minutes (une agitation temporellement trop longue entraîne le passage de quasiment tout le diiode dans l'eau, ce qui

nuit à l'expérience). Il faut laisser décanter le mélange dans une ampoule à décanter suffisamment grande pendant environ 15 minutes (le dépassement de cette durée n'a pas d'influence).

La concentration utilisée pour la solution de thiosulfate de sodium était : $[S_2O_3^{2-}] = 5.10^{-4} mol.L^{-1}$ afin de trouver un volume équivalent à environ 8mL.

Commentaire éventuel :

Lancer la décantation au début de la présentation au minimum.

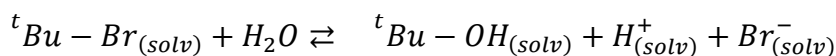
Phase présentée au jury : Titration colorimétrique de 50 mL de la phase aqueuse (placée dans un bécher en avance pour éviter un long prélèvement à la pipette jaugée). (Un pipetage était déjà réalisé pour prélever tBuBr dans l'expérience 4)

Durée de la manip : 5 min

Expérience 4- Titre : Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

Référence complète : Florilège (Daumarie, Hermann) p.71 et suivantes

Équation chimique et but de la manip :



But : montrer l'influence du solvant sur la cinétique de la réaction présentée. Pour ce faire, on étudie la cinétique de la réaction dans trois mélanges de solvants : (20 mL eau + 30 mL acétone), (20mL acétone + 30 mL eau) et (10mL eau + 40 mL acétone)

Modification par rapport au mode opératoire décrit : Utilisation du bromure de tertiobutyle au lieu du chlorure de tertiobutyle car la réaction est plus rapide. Cela est dû à la meilleure polarisabilité des halogènes lorsqu'on descend dans la classification périodique. Entre le chlorure de tertiobutyle et le bromure de tertiobutyle, la réaction est environ 100 fois plus rapide. Entre le chlorure de tertiobutyle et l'iodure de tertiobutyle, la réaction est environ 1000 fois plus rapide.

Acquisition de la conductivité en fonction du temps sur 10 minutes. (cf méthode de Guggenheim pour éviter de dépendre des conductivités initiales et finales).

Commentaire éventuel :

Utilisation du logiciel Synchronie pour acquérir la conductivité en continue en fonction du temps.

Difficultés de transmission des données entre Synchronie et Regressi, problème de tracé avec le logiciel Regressi lors de l'utilisation du $\ln(\dots)$.

La méthode de Guggenheim permet de s'affranchir de la mesure des conductivités initiales et finales

Phase présentée au jury : Prélèvement à la pipette jaugée d'1 mL de bromure de tertiobutyle ajouté dans le mélange réactionnel 4 et lancement de l'acquisition de la conductivité en fonction du temps.

Exploitation de la courbe : on obtient une droite du $\ln(\dots)$ en fonction de t, ce qui confirme une cinétique d'ordre 1 (réaction de S_N1). La pente est k la constante de vitesse de la réaction. Plus la proportion d'acétone augmente dans le solvant, plus celui-ci est polaire et plus la constante de vitesse est élevée.

La réaction est donc plus rapide, car l'étape d'ionisation (étape cinétiquement déterminante) est facilitée par le caractère polaire du solvant.

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 : Un élève lors de l'un de vos TP laisse tomber une fiole jaugée et ne veut pas ramasser, que faites-vous ?

Réponse proposée :

- Être attentif à la sécurité du reste de la classe avant tout, et s'assurer que le bon déroulement du TP ne soit pas perturbé
- Mettre de côté les débris
- Différer la discussion avec l'élève à la fin de la séance
- Expliquer à l'élève que ce n'est pas grave, mais qu'il doit tout de même assumer et réparer son erreur, ce n'est pas au professeur ou à un technicien de surface de nettoyer

Commentaires du correcteur :

- Préciser qu'en tant que professeur nous serions attentif au fait que la fiole soit vide ou pleine. Si elle est pleine, nous devons nous renseigner sur ce qu'elle contenait et il peut être préférable de ramasser soi-même, voire évacuer la classe si nécessaire (sécurité avant tout)
- Il faut bien différer la discussion avec l'élève à la fin