**LC 15 Solvants**

Niveau: PCSI, dans architecture de la matière   
Prérequis:

Forces intermoléculaires (Liaisons Hydrogène et de Van Der Waals)

Dosages

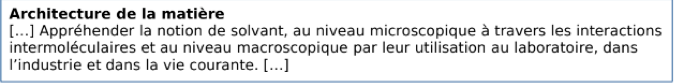
Cinétique

Substitutions nucléophiles (SN1 et SN2)

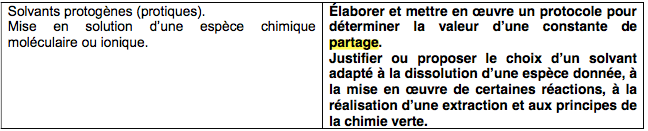
Conductimétrie,

Principe de la recristallisation

Programme:







**Remarques d'Hugo Bessone :**

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).

Référencences :

[1] Chimie Tout-en-un 1ere année PCSI, Schott, De boeck

[2] Chimie Tout-en-un, PCSI, Fosset-Baudin, Dunod (4e édition)

[3] Florilège de chimie pratique, Daumarie, Hermann

[4] Techniques expérimentales en Chimie by Anne-Sophie Bernard

[5] Doc méthode Guggenheim sur la dropbox chimie

[6] http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/lextraction-liquide-liquide-891

[7] http://culturesciences.chimie.ens.fr/content/solvants-et-chimie-verte-33-des-solvants-alternatifs-%C2%AB-verts-%C2%BB

**Table des matières :**

Introduction: 3

I. Caractéristiques des solvants et dissolution 3

1)  Ionisation et polarité. 4

2) Dissociation et permittivité relative 4

3) Solvatation 5

4)  Classification des solvants   6

II. Mélanges et affinité entre espèces chimiques 6

1)  Miscibilité   6

2) Coefficient de partage 6

III. Applications   9

1. Extraction liquide-liquide 9

2. Solvolyse du bromure de tertiobutyle 10

Manipulations prêtes avant l'entrée du jury :

- Il faut avoir réalisé la décantation de l'expérience sur le coefficient de partage, prélevée 50 mL à la pipette jaugée et placée ce volume dans un bécher [Prêt à lancer le tritrage]

-Ampoule à décanter où on peut récupérer la phase aqueuse et le diode dans le cyclo.

# Introduction:

D'emblée on définit ce qu'est un solvant :

**Définition (inspirée de [2] p 381)** : **Un solvant est une espèce capable de dissoudre, extraire ou séparer plusieurs substances sans provoquer de modification chimique de ces substances et sans lui-même se modifier.**

Il existe des centaines de solvant, le plus utilisé est bien entendu l'eau du fait de son abondance et de sa non toxicité.

Une grandeur qui va nous intéresser est la **solubilité** :

* **Capacité d’une espèce chimique à se dissoudre ou non dans un solvant.**
* **Quantité maximale de soluté que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant**

**Expérience introductive (sous hotte : cyclohexane)**

NaCl dans l'eau et NaCl dans du 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 (éprouvette déjà remplies.) (pas plus de 3g car la solubilité du NaCl est de 360g/L dans l’eau)

L'**objectif** est de montrer la meilleure solubilité du NaCl dans l’eau que dans le cyclohexane. On constate que le sel dans l’eau est totalement dissous alors qu’il ne semble pas se dissoudre dans le cyclohexane.

On constate donc que tous les solvants ne solubilisent pas de la même façon tous les composés. Première idée : classer les solvants en fonction de la solubilité des solides dans ceux-ci.

Tachons d'expliquer cela en explicitant les caractéristiques des solvants

On va lancer un suivit cinétique qui sera utile dans la suite de cette leçon.

Expérience :Lancer le suivi cinétique de l’hydrolyse du chlorure de tertiobutyle avant d'entamer la première partie. (Cf III.2) [3]p71

* Prélèvement à la pipette jaugée d’1 mL de bromure de tertiobutyle ajouté dans le mélange réactionnel 3 (10g eau + 40 g acétone)
* lancer l’acquisition de la conductivité en fonction du temps.

# I. Caractéristiques des solvants et dissolution

On va suivre le processus de dissolution de solutés (partiellement) ioniques, ce qui va introduire naturellement les grandeurs caractéristiques d’un solvant.

Que se passe-t-il lorsqu’on dissout des composés possédant des liaisons ioniques/partiellement ioniques tel que NaCl(s) ou HCl(g) dans l’eau ?

## 1)  Ionisation et polarité.

**Etape d'ionisation : création d'une paire d'ions :**

**HCl(g) 🡪 {H+,Cl-}**

Comment se fait cette étape ? L'ionisation est donc dû à la polarité du solvant.

La polarité d'un solvant se définit simplement par l'existence d'un moment dipolaire et sa norme.On classe donc les solvant en deux catégories :

* **Solvants polaires**
* **Solvants apolaires**

**L’eau a un effet ionisant car c’est un solvant polaire : ses molécules admettent un moment dipolaire non nul valant 1,85D**

**Exemple : Dessiner le schéma de [2] p.190 avec le moment dipolaire dont on donnera la valeur.**

Un solvant à **polarité élevé (mu > 1,3D)** sera dit polaire et ses molécules serons capables de créer un champ électrique suffisant en leur voisinage pour **ioniser les molécules polarisables du soluté.**

Un solvant à **polarité faible (mu < 0,5D)** sera dit apolaire.

Diapo : moments dipolaires de quelques solvants.

Pour NaCl, l’étape d’ionisation n’a pas lieu car la liaison est déjà ionique. On passe directement à l’étape suivante.

Une fois les ions formés, interaction coulombienne entre eux. Voyons l’effet du solvant sur cette interaction

## 2) Dissociation et permittivité relative

**Etape de dissociation : séparation de la paire d’ions :**

**{H+,Cl-} 🡪 H+...... Cl-**

Le pouvoir dispersant du solvant est lié à sa permittivité relative (constante diélectrique) εr.

Energie d'interactions entre deux ions de charge Z1.e et Z2.e est :

*[2]* p.382

La permittivité relative εr va donc pouvoir grandement diminuer l’interaction entre les ions.

Un solvant sera dit dissocient si il n’existe plus de paire d’ions non séparés.

Rq: Energie à comparer en réalité à kB.T = 4,1.10-21 J à 298K, c'est cette énergie qui tend à séparer les ions.

Diapo : Permittivité relative de quelques solvants

Retour expérience : NaCl n’était pas soluble dans le cyclohexane, la faible valeur de la permittivité relative peut en être une raison. Elle ne permet pas aux ions Na+ et Cl- de se dissocier.

## 3) Solvatation

*[2]* p.385

Etape de création d'interactions attractives entre le solvant et les ions :

**H+......Cl- 🡪 H+(aq)+Cl-(aq)**

**Faire un dessin d'un cation dans l'eau. Exemple H+**

*Il crée un champ E radial orienté vers le centre du cation.*

*Le moment dipolaire d'une molécule tend alors à s'aligner avec le champ* ***E*** *(U=Energie d'interaction électrostatique = -* ***μ.E)***

*Pour un anion, il s'agit du même raisonnement, les molécules d'eau pointant dans l'autre sens (les hydrogènes vers l'anion).*

De plus pour les anions, possibilité d’établir des liaisons hydrogène qui favorisent la solvatation.

*[2]* p.384

Ceci nous amène à décrire une autre caractéristique du solvant, sa proticité.

**Proticité : Un solvant protique est un solvant constitué par des molécules potentiellement donneuses de protons H+ (possédant un H polarisé positivement)**

**On peut donc classer les solvant en deux autres catégories :**

* ***Solvant protique***
* ***Solvant aprotique***

***Exemple : Eau, Alcool, Acide carboxylique au tableau***

Rq: un solvant polaire aprotique avec des doubles non liants solvate fortement les cations par doublets non liants

*Retour expérience : Autre raison pour laquelle NaCl n’était pas soluble dans le cyclohexane, solvant apolaire aprotique.*

On a vu que les composés possédant des liaisons partiellement ioniques (ex: HCl) ainsi que les composés ioniques étaient très bien solubilisé dans des solvants polaires avec une forte permittivité.

Le caractère protique intervient aussi : il favorise aussi la solvatation des anions.

Au contraire les composés apolaires pourront être solubilisé dans les solvants apolaires en une seule étape qui est celle de la solvatation.

Rq: Les molécules de solvant apolaire d’une part et celles de soluté apolaire d’autre part interagissent entre elles par le biais de liaisons de Van der Waals entre dipoles instantanés. Ces interactions ont des intensités du même ordre de grandeur et peuvent également s’établir entre molécules de solvant et de soluté, ce qui permet aux molécules de soluté de se disperser parmi les molécules de solvant et autorise donc la dissolution.

Ceci nous amène à classer les solvants, selon leur aptitude à solubiliser certaines espèces. Ce qui était l'objectif initial.

## 4)  Classification des solvants

Diapo : Classement de quelques solvants

Bilan pour la solubilité : Qui se ressemble s'assemble.

**Rq:** Les solvants apolaires protiques existent mais ne sont pas très utiles, car ils ne solubilisent bien que les composés apolaires receveurs de liaisons hydrogène, qui sont très rares.

En étudiant microscopiquement (à l'échelle de la molécule) les solvants nous les avons classés en fonction de leur capacité à solubiliser un gaz (HCl) ou un solide (NaCl).

Mais que se passe-t-il lorsqu'on mélange plusieurs solvants ?

# II. Mélanges et affinité entre espèces chimiques

## 1)  Miscibilité

Expérience : mélange eau/éthanol et eau/cyclohexane :

Dans deux tubes à essai contenant 5mL d'eau ajouter *respectivement* 5 mL d’éthanol et 5 mL de cyclohexane

* Tube n°1: Mélange homogène
* Tube n°2: Mélange hétérogène : ménisque

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

On définit : **Miscibilité :** **capacité de divers liquides à se mélanger**

* Tube n°1: Ces deux solvants sont miscibles
* Tube n°2: Ces deux solvants ne sont pas miscibles.

Que se passe-t-il désormais si j'ajoute du diiode dans le tube où il y a deux phases ? Comment va-t-il se répartir dans les deux phases ? Ceci va nous amener à définir le coefficient de partage ...

## 2) Coefficient de partage

Expérience Qualitative et rapide :

* Reprendre le tube cyclo/eau et ajouter 0.02g de diiode (équivalent d’une bille solide).

On voit qu'une teinte rosée apparaît dans 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. Ceci serait en accord avec ce que nous avions dit auparavant, I2(s) est apolaire et serait davantage soluble dans un solvant apolaire.

Afin de vérifier et quantifier cela, on utilise le coefficient de partage :

*[2]* p.394

**Définition : le coefficient de partage correspond à la constante associée à l'équilibre**

𝐼2(𝑎𝑞) = 𝐼2(𝑐𝑦𝑐𝑙𝑜)

Soit

On va déterminer expérimentalement ce coefficient de partage pour le diiode dans l’eau et le cyclohexane

*[3]* p.125

**Experience : détermination du coeff de partage du diiode dans l’eau et le cyclohexane**

Modification par rapport au protocole expérimental :Titrage 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)

**En préparation :**

**Préparation du mélange utilisée:**

* Prélever 1 g de diiode
* Placer dans une fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec du cyclohexane.
* Cette solution a une concentration en diiode de C0= ==0,040mol /L (Voir incertitude dans doc Excel)

(OU ALORS DEMANDER DES LE DEBUT UNE SOLUTION DE DIODE DANS CYCLO à 0,040 mol/L avec l'incertitude)

* Prélever à l'aide d'une pipette jaugée V0=20 mL de cette solution et les insérer dans une fiole jaugée de 200mL. On complète ensuite avec de l'eau (Si on a une pipette jaugée de 200mL on peut faire autrement). On a besoin de connaître précisément le volume d'eau ( 180 mL) pour déduire n(I2)cyclo et fonction de n(I2)aq

n(I2)tot=(V0\*C0)=20mL\*0,040 mol /L =0,080 mol/L

**Agitation de ce mélange pendant 30 minutes** (une agitation trop longue entraine le passage de quasiment tout le diiode dans l’eau, ce qui nuit à l’expérience).

**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).

**Pipeter 50 mL de la phase aqueuse dans un bécher pour lancer un titrage** (trop long devant le jury)

DIAPO Détermination coefficient de partage (présentation de ce qui a été fait avant)

**Phase présentée devant le jury :** Titrage colorimétrique de 50 mL de la phase aqueuse

La concentration utilisée pour la solution de thiosulfate de sodium était :

[𝑆2𝑂32−] = 1.10−2𝑚𝑜𝑙. 𝐿−1 afin de trouver un volume équivalent raisonnable.

A tester mais à priori on peut utiliser une burette de 10 mL . Cependant pas top d'avoir un Véq petit. Faire le test si volume équivalent est trop bas ... Prendre une solution moins concentrée en thiosulfate.

**Utilisation des résultats :**

DIAPO Titrage colorimétrique avec tableau d’avancement

**I2(aq) + 2S2O32-(aq) = S4O62-(aq) + 2I-(aq)**

**A l'équivalence : n(S2O32- )aq=2 n(I2)aq** D'où :

**[I2]aq=[S2O32- ].Véq / ( 2.Vtitrée) = ?**

**Incertitudes : u([I2]aq)= [I2]aq \***

(écrire une formule de propagation d'incertitudes et dire que les autres sont traitées dans le Excel de manière similaire)

**Par conservation de la quantité de matière, on va déterminer [I2]cyclo:**

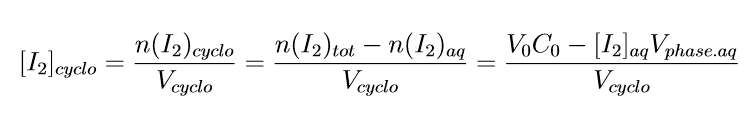
**n(I2)tot=n(I2)cyclo+n(I2)aq  🡪 n(I2)cyclo= n(I2)tot-n(I2)aq**  u(n(I2)cyclo)=u(n(I2)tot)+u(n(I2)aq)

**Dans la phase aqueuse de 180 mL : n(I2)aq=[I2,aq]\*Vphase aq.**

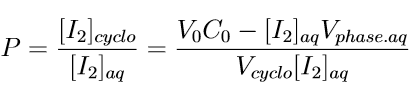
*u(n(I2)aq)= n(I2)aq\**

**Or** **n(I2)tot=(V0\*C0)** **=20mL\*0,040 mol /L =0,080 mol/L**

u(n(I2)tot)= n(I2)tot\*



**La constante d'équilibre est le coefficient de partage :**  u(Kp)=Kp\*



P = ?

Le Coefficient de partage >10, c'est logique par rapport à ce que nous avions vu dans a première partie, la diode est plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau car c'est un composé apolaire.

Dans une troisième partie nous allons nous intéresser aux applications des propriétés que nous venons de voir, commençons par décrire une application de la démarche abordée lors de la partie sur le coefficient de partage.

# III. Applications

# 1. Extraction liquide-liquide

*[4]* p.97 + [6]

Idée : extraire un produit d'intérêt du brut réactionnel en utilisant un solvant ayant beaucoup d'affinité avec ce produit mais peu d'affinités avec les impuretés.

Lors d’une synthèse au laboratoire, le chimiste à formé du diiode en phase aqueuse contenant des ions Cl-. On cherche à extraire le diiode de l’eau 🡪 utilisation du cyclohexane comme solvant extracteur car on a vu précédemment que le diiode y avait une bonne affinité.

Expérience devant le jury :

* Avoir de l'eau avec du diode de prête. (1g dans 100mL par exemple). Et du cyclohexane d'un autre côté.
* Introduire le brut réactionnel (eau + diode) dans l'ampoule à l'aide d'un entonnoir en verre !
* Introduire ensuite le solvant d'extraction
* Boucher puis agiter, répéter 2/3 fois en dégazant !
* Laisser décanter, ça prend du temps ...
* Avoir de prêt une autre ampoule à décanter où on pourra extraire l'eau d'une part et la phase organique.
* La Phase la plus dense se trouve en dessous pour être sur d’où sont les phases, on peut ajouter une goutte d’eau ou de cyclo et voir où elle va

On pourrait répéter le traitement de la phase aqueuse que l'on vient de récupérer plusieurs fois afin de récupérer le plus de diiode possible.

Expliquer qu'ensuite on élimine le solvant d'extraction à l'évaporateur rotatif.

Nous allons désormais nous intéresser au choix du solvant pour réaliser une réaction. Celui-ci peut avoir une influence sur la réaction, il peut l'accélérer, la freiner ou même empêcher la réaction. Voyons cela à travers ....

## 2. Solvolyse du bromure de tertiobutyle

*[3]* p 71

Bien avoir en tête lors de cette partie que l'on n'insiste pas sur l'étude cinétique, celle-ci est un prérequis.

La solvolyse du bromure de tertiobutyle est la réaction entre le bromure de tertiobutyle et le solvant.

Pour comprendre l’influence du solvant sur la cinétique, on effectue cette réaction pour 3 mélanges de solvant et on étudie la cinétique de chacune des 3.

Il s'agit ici d'une hydrolyse (mais l'acétone joue un rôle)

**Expérience :Solvolyse du chlorure de tertiobutyle** *[3]* p 71 (Aussi dans le Blanchard p.167 : Notamment pour la méthode de Guggenheim + **doc Hugo sur la dropbox**) Rq : C'est fait par pH-métrie dans le Porteu-De-Buchère, intéressant ...

Etude de la cinétique de la réaction dans trois mélanges de solvants : (20 g eau + 30 g acétone), (25g acétone + 25 g eau) et (10g eau + 40 g acétone) regarder équivalence g / mL pour les deux solutions

-Modification par rapport au mode opératoire décrit : Utilisation du bromure de tertiobutyle au lieu du chlorure de tertiobutyle car la réaction est plus rapide. On fera l'expérience à température ambiante à priori, c'est plus simple ... A TESTER sinon 40°C dans bain thermostaté

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

-Utilisation du logiciel Synchronie pour acquérir la conductivité en continue en fonction du temps. Attention à l'utilisation de ln(...) sur regressi

-Il faut agiter malgré tout, peut-être agiter lentement avec la cellule conductimétrique assez loin.

-Avec la méthode de Guggenheim ce n'est pas grave si on n’atteint pas le palier en conductivité.

**Phase présentée au jury** : Prélèvement à la pipette jaugée d’1 mL de bromure de tertiobutyle ajouté dans le mélange réactionnel 3 et lancement de l’acquisition de la conductivité en fonction du temps. Fait en début de leçon

**Diapo : Exploitation des résultats:**

En réalité le k est un kapp=k[H2O]p =cste car l'eau est en excès (solvant), l'avoir en tête mais pas forcément le dire

On pourrait tracer =f(t) et déterminer la constante de vitesse mais il faut connaître les conductiivtés σ0 et σ∞

On va donc utiliser la Méthode de Guggenheim pour s'affranchir des valeurs de σ0 et σ∞:

Diapo : méthode de Guggenheim

Soit faire sur excel ∆σ(t), soit sur Regressi en dérivant la conductivité et en prenant le logarithme.

**Commentaires sur les résultats**: *on obtient bien une droite qui confirme une cinétique d’ordre 1 (réaction de Sn1). La pente est -k la constante de vitesse de la réaction.*

*Comparer les résultats pour les différents mélanges. On constate que plus la proportion d’acétone augmente dans le solvant, plus la constante de vitesse est élevée. Un solvant d'autant plus polaire (Acétone: 2,88D vs Eau :1,85D) favorisera la cinétique de cette réaction. il stabilise les espèces chargées donc le carbocation.*

*Postulat de Hammond: le solvant stabilise aussi l’état de transition donc abaisse l’énergie d’activation (loi d'Arrgenius) : k plus grande et réaction accélérée.*

**Conclusion de l'expérience** : *Le solvant peut changer la cinétique de la réaction. Ceci a une importance capitale en industrie où on cherche à avoir des réactions les plus rapides possibles.*

**CONCLUSION:**

Nous avons vu que lorsque l'on choisissait un solvant il fallait tenir compte de ces caractéristiques (moment dipolaire, permittivité relative) selon l'usage que l'on veut en faire. Le solvant peut être utilisé pour différents usages : Dissolution d'espèces, extractions, séparations d'espèces. Il peut aussi servir comme éluant pour réaliser des CCM.

Mais il y a d'autres critères à prendre en compte pour le choix du solvant: volatilité, inflammabilité, toxicité (pour l’homme et pour l’environnement)

Par exemple le dichlorométhane (μ=1, 60 D), très volatile et CMR peut être remplacé par l’acétate d’éthyle pour les CCM si possible (μ=1, 78 D), moins volatil et moins dangereux

Autre exemple: extraction de la caféine : procédé multi-étapes avec du dichlorométhane, remplacé par un nouveau solvant, le CO2 supercritique. CO2supercritique au-delà de 31 °C et 74 bar, assez accessible. Produit naturellement abondant, non toxique

[7]