

LC-15 Solvant

2. Molécules et solvants

Notions et contenus	Capacités exigibles
Description des entités chimiques moléculaires	
Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Liaison covalente localisée. Ordres de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente.	Établir un schéma de Lewis pour une entité donnée
Liaison polarisée. Molécule polaire. Moment dipolaire.	Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent. Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une molécule ou d'une liaison.
Forces intermoléculaires	
Interactions de van der Waals.	Lier qualitativement la valeur plus ou moins grande
Liaison hydrogène. Ordres de grandeur énergétiques.	des forces intermoléculaires à la polarité et la polarisabilité des molécules. Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence d'interactions 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.

Prérequis :

- Tableau périodique
- Polarité
- **Liaison hydrogène**
- **Interactions de Van der Waals**

Introduction

- **Définition de la solution** : Au lycée, vous avez été amené à travailler avec des solutions que nous avons définies comme étant un mélange constitué 1- d'une espèce majoritaire à l'état liquide (solvant) par exemple de l'eau ce qui donne le nom de solution aqueuse, 2- d'une ou plusieurs espèces dissoutes (molécules, ions...).
- **Rôle du solvant** : Nous avons pu constater l'utilité du solvant pour faire réagir les molécules du soluté. Le solvant va être le lieu où les molécules du soluté vont pouvoir facilement se rencontrer et éventuellement réagir à travers des collisions. Nous allons voir dans cette leçon que le solvant ne se limite pas à favoriser des réactions chimiques : rôle de séparation de différents composés (extraction).
- **Problématique (Manip introductive)** : Expérience du diiode. Dans l'eau : faible dissolution couleur jaune brun. Dans le cyclohexane (utiliser huile d'arachide car bon pour l'environnement et pas toxique. Cyclohexane potentiel CMR) : forte dissolution couleur violette. Si je prends le contenu aqueux (éventuellement on peut tricher avec du

iodure de potassium) et que je rajoute du cyclohexane la couleur jaune disparaît et la teinte violette apparaît. Faire la manip complète avec le sulfate de cuivre. (cf. Hatier) Pour mettre en évidence la séparation. L'intro est complète !! Les questions de la leçon :

Pourquoi le diiode se dissout dans le cyclohexane et pas dans l'eau (solubilité du diiode) ? Pourquoi le cyclohexane (ou l'huile) et l'eau ne se mélangent pas (Non miscibilité de l'huile dans l'eau ?).

La **miscibilité** désigne usuellement la capacité de divers liquides à former un mélange homogène (une solution liquide)

- **Objectif de cette leçon :** Comprendre à la lumière de nos connaissances sur l'aspect microscopiques des molécules (polarité, interaction de van der Waals, liaison hydrogène), les interactions macroscopiques entre solvant, et entre soluté et solvant. Et comment en tirer profit pour faire de la chimie (ie application) ?

I- La dissolution : mécanisme et interactions

- **Objectif : Révision qu'est-ce que la dissolution ? Que s'est-il passé lorsque j'ai dissous le diiode dans le cyclohexane**

A- Mécanisme de la dissolution

Décrire les étapes de la dissolution : Le solvant est noté (solv)

- 1- **Solvatation** : $\text{H-Cl (g)} = \text{H-Cl (solv)}$. Nécessite que les molécules préfèrent être entouré de solvant que d'être sous forme de gaz. L'énergie d'interaction est favorable à la solvatation.
- 2- **Ionisation** : $\text{H-Cl (solv)} = (\text{H}^+\text{Cl}^-) (\text{solv})$ Formation d'une paire d'ions entourée de solvant. Capacité du solvant à ioniser l'espèce solvaté → (spoiler : lien avec moment dipolaire) solvant **ionisant**
- 3- **Dispersion** : $(\text{H}^+\text{Cl}^-) (\text{solv}) = (\text{H}^+) (\text{solv}) + (\text{Cl}^-) (\text{solv})$. Capacité du solvant à disperser la paire d'ions. On parlera de solvant **dissociant**.

B- Caractéristique des solvants

Présenter les caractéristiques des solvants permettant d'expliquer les différentes étapes du mécanisme précédent.

- **Polarité** : Rappel moment dipolaire, électronégativité. **Exemple : de l'eau, de l'acides gras, du cyclohexane.** Interaction favorable entre le pôle + H^+ et le **solvant polaire (terme important)** et le pôle - et le solvant polaire. → Affaiblissement de la liaison covalente et formation de la paire d'ions.
- **Permittivité relative** : $U(r) = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$ (**cas H-Cl**). La stabilité de la paire d'ions repose sur les interactions électrostatiques attractives entre les deux ions. Plus la permittivité est grande, plus l'interaction est faible. Cette constante (**sans unité**) atténue l'énergie d'interaction entre deux ions et donc un solvant ayant une haute permittivité (ex eau) facilite la dissociation des paires d'ions. Le solvant est **dissociant**. Voici ci-dessous un tableau récapitulant les propriétés ionisantes et dissociantes des solvants.

Solvant	μ/D	$\epsilon_r (F/m)$
cyclohexane	0	2,0
éther diéthylique	1,15	4,2
acétate d'éthyle	1,78	6,0
acétone	2,88	20,7
éthanol	1,69	24,8
eau	1,85	78,5

- **Proticité** : Solvant apte à former des liaisons hydrogènes. (Éthanol, eau). On parle de solvant **protique et aprotique (terme important)**. Ex : **protique** : eau, alcool, acide carboxylique. Ex : **aprotique** :
- **Chimie verte (p272 Fosset MPSI Chapitre Forces intermoléculaires §2.5):**

II- Solubilité et Miscibilité ? Règle de similitude

A- Exemple : Solvatation des ions :

- Exemple de l'eau : dissociant et dispersant. Faire dessin pour expliquer que l'eau dissout bien les anions et cations. Interaction ion dipôle. En plus liaisons hydrogène entre anion et H de H₂O
- Exemple d'un autre solvant polaire. DMSO solvate bien les cations mais gêne stérique sur les anions.
- Solvant apolaire : solvate peu les ions. Exemple sel dans cyclohexane

B- Règle de similitude

§2.3 Solubilité d'un constituant

- **Cas soluté solvant** :
Exemple : I₂ dans cyclohexane. Et pas dans l'eau.
- **Miscibilité** :
Eau et éthanol sont deux solvants totalement miscibles en toutes proportions (tous les deux polaires protiques) En revanche eau et cyclohexane sont non miscibles.
- **Interprétation qualitative** : Interaction eau eau plus favorable que I₂ eau ; Une interprétation possible du phénomène fait intervenir le développement d'interactions intermoléculaires entre espèces mises en jeu : ces interactions sont d'autant plus fortes que les molécules engagées ont les même propriétés (en termes de polarité notamment). Dans le cas de deux solvants S1 et S2 miscibles (ou d'un constituant A soluble dans un solvant S), l'énergie d'interaction entre les molécules S1 et S2 (ou entre A et S) relativement forte compense l'énergie nécessaire à la séparation des molécules S1, S2 ou S pour faire place au mélange. Dans le cas de 2 solvants non miscibles on distingue alors clairement la situation inverse si bien que le mélange ne se fait pas. → **Deux phases**

III- Utilisation des solvants

A- Extraction liquide-liquide

- **Définition** : L'extraction liquide-liquide consiste à transférer de façon aussi sélective que possible une substance A présente dans un solvant S qui contient de nombreux solutés

vers un solvant S non miscible à S et dans lequel A est le seul (ou quasiment le seul) soluté.

- **Exemple : cyclohexane eau et diiode. (manip d'intro)**
- **Présentation du matériel (cf.slide) :** Ampoule à décanter, vocabulaire Solvant d'extraction, agitation, décantation.
- **Coefficient de partage :** la distribution du composé A à extraire dans chaque phase est déterminée par un **coefficient de partage** traduisant la situation d'équilibre :

$$A(S) = A(S')$$

Manipulation quantitative : Extraction de l'acide propanoïque par l'éther diéthylique. Chavanne, p152

On fait l'extraction simple et on prévoit théoriquement l'extraction triple (on la fait si temps). Voir les calculs sur la page ExtractionTriple.pdf

B- Chromatographie sur couche mince

- **Support vidéo :** <https://www.youtube.com/watch?v=XuO9EPJcY7I>
- **Principe :** Technique de séparation des composés d'un mélange. Elle se base sur la différence d'affinité entre les composés de ce mélange et 2 phases : -une phase stationnaire et une phase mobile (éluant). CCM est analytique. Contrôler la pureté d'un produit ou l'avancement d'une réaction.
- On dépose les différents composés que l'on veut séparer sur une plaque (phase stationnaire, plaque de silice) au niveau de la ligne de dépôt. On dépose la plaque dans un liquide éluant. Ce liquide va migrer par **capillarité** le long de la phase stationnaire et va entraîner avec lui plus ou moins loin les composants déposés sur la plaque.
- **Révélation :** Si les composés ont un groupe phényle, ils absorbent (méthode non destructive). Sur la plaque de chromatographie, il y a un indicateur fluorescent : le silicate de zinc activé au manganèse qui va être fluorescent lorsque éclairé dans le domaine de l'UV (250nm). Les groupes phényle, ne permettent pas à la plaque d'absorber le rayonnement. Donc tache sombre. **Dans le cas où composé n'absorbe pas dans l'UV : révélation chimique. Réaction des composés sur la plaque avec du diiode, permanganate de potassium.**
- **Expérience vidéo :** On dépose sur la plaque (Acide benzoïque [polaire protique=Donc adhère à la plaque, migre peu], alcool Benzyle [protique et un peu polaire, migre plus] et benzaldéhyde [polaire aprotique gagne la course !])
- **La CCM ne révèle pas d'impuretés séparables UV active dans l'acide benzoïque.**
- **Le benzaldéhyde contient de l'acide benzylique**
- **Interaction entre composés à analyser et phase stationnaire :** Compétition entre adsorption de l'éluant et des composés. Cf. schéma slide
- **Tout ce qui est PROTIQUE migre moins vite car liaison hydrogène : $E = 10 \text{ kJ/mol}$**
- **Choix de l'éluant : Important car dans cette leçon, on parle de solvant !** Plus le solvant est polaire, plus il interagit avec la phase stationnaire et donc plus il occupe des sites d'adsorption ! Par conséquent, les composés vont migrer bcp plus loin !

C- Recristaliation (cf Fosset)

Conclusion

- Les solvants sont caractériser par leur capacité à interagir avec soluté ou autre solvant.
Interaction de van der Waals. Proticité et permittivité relative
- Utilisation : Séparation CCM Recristallisation