

LC15 SOLVANTS

14 juin 2020

MONNET Benjamin &

Niveau : L3

Commentaires du jury

Bibliographie

- *Florilège de chimie pratique*, Daumarie
- *Chimie MPSI*, Dunod

- A quoi ser ce livre ?
- Chapitre forces intermoléculaires

Prérequis

- Constantes d'équilibre
- Forces intermoléculaires
- Substitution nucléophile

Expériences



Table des matières

1	Les différents types de solvant	2
1.1	Propriétés	2
1.2	Classification des solvants	3
1.3	Les solvants en chimie verte	3
2	Choix du solvant	4
2.1	Cinétique d'une substitution nucléophile	4
2.2	Coefficient de partage du diiode	5
2.3	Solvant de chromatographie	5

Introduction

Dans les TP de chimie, on utilise la plupart du temps des solvants. Le choix d'un solvant peut se révéler très important selon ce que l'on essaye de faire. Prenons un exemple du quotidien :

Dissoudre du seul dans de l'eau et de l'huile. Ça marche vachement mieux dans l'eau quand même...

On va essayer de comprendre dans cette leçon comment choisir un solvant, quelles sont ses propriétés et son influence cinétique et thermodynamique.

Définition : un solvant est une substance qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans se modifier lui-même.

↓ Afin de comprendre les solvants, nous allons devoir comprendre leurs propriétés.

1 Les différents types de solvant

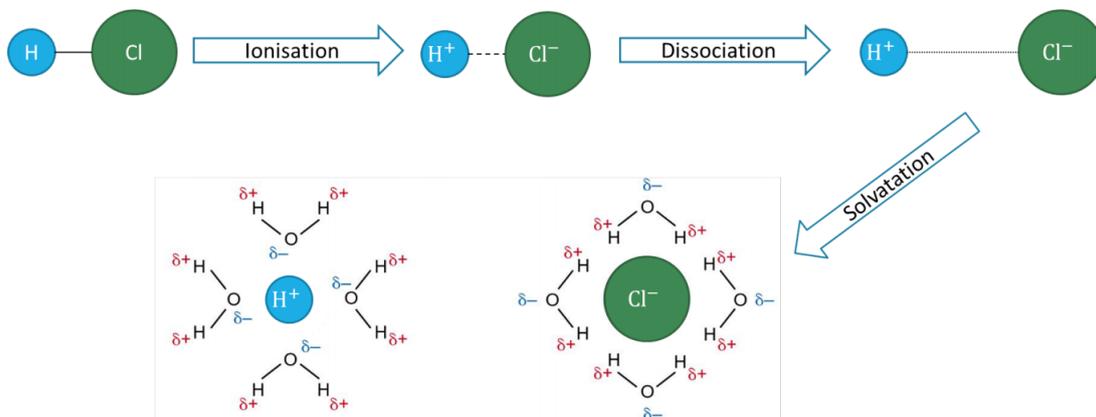
1.1 Propriétés

☞ Dunod p261-264

- **Effet ionisant :** c'est la capacité d'un solvant polaire à stabiliser deux ions qui se séparent. Elle est directement liée à la valeur du moment dipolaire du solvant.
- **Effet dissociant :** c'est la capacité d'un solvant à éloigner deux ions. Elle est directement liée à la valeur de la permittivité électrique, étant donné que l'énergie coulombienne entre les deux charges s'écrit :

$$U \propto \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

- **Proticité :** c'est la capacité de certains solvant à libérer un proton (il y a aussi les solvant amphiprotiques qui peuvent capter et céder un proton comme l'acide acétique anhydre). Elle est directement reliée au pKa du solvant : plus le pKa est faible, plus le proton est labile, plus le solvant est protique
- **Liaisons hydrogène :** c'est une interaction entre un hydrogène partiellement chargé positivement et un doublet non liant que peuvent générer les solvants pour solvater des espèces.



On peut donc classer les solvants selon ces différentes propriétés.



1.2 Classification des solvants

Catégorie	Exemples	Propriétés physiques	Interactions avec les ions
Apolaire	Toluène, Tétrachlorométhane	Non ionisant et non dissociant	Ne solvate pas les ions
Polaire aprotique	Diéthyléther, Dichlorométhane	Ionisant et faiblement dissociant	Solvate faiblement les ions
Polaire aprotique	Propanone, DMSO ³	Fortement ionisant et dissociant	Solvate plus cations qu'anions
Polaire protique	Ethanol, Méthanol, Eau	Fortement ionisant et dissociant	Solvate fortement les ions

Solvant	Densité	Moment dipolaire (D)	ϵ_r	Dangers
Toluène (C_7H_8)	0.87	0.37	2.4	
Diéthyléther ($CH_3CH_2OCH_2CH_3$)	0.71	1.10	4.3	
Propanone (CH_3COCH_3)	0.79	2.88	20.7	
Éthanol (CH_3CH_2OH)	0.79	1.70	24.3	
Eau (H_2O)	1	2 à 3	78.5	
		Exemple applicatif		
Acide éthanoïque (CH_3COOH)	1.05	1 à 1.5	6.1	

Faut penser à la nature aussi non mais oh!



1.3 Les solvants en chimie verte

- **P1** : Il est préférable d'éviter la formation de déchets plutôt que de les traiter ou de dépolluer une fois qu'ils sont formés.
- **P2** : Les méthodes de synthèse doivent être conçues de façon à maximiser l'incorporation de toutes les substances utilisées au cours du procédé dans le produit final.
- **P3** : Concevoir des synthèses chimique faisant appel à des réactifs et conduisant à des produits les moins dangereux possibles pour l'humanité et pour l'environnement
- **P4** : Concevoir des produits chimiques moins toxiques à propriétés égales (ou meilleures).
- **P5** : Limiter l'utilisation et la dangerosité des substances chimiques auxiliaires.
- **P6** : Minimiser la dépense énergétique
- **P7** : Quand c'est techniquement et économiquement réalisable, il faut utiliser des matières premières renouvelables plutôt qu'épuisables.
- **P8** : Eviter d'utiliser des groupements temporaires tels que des groupements protecteurs, activateurs, auxiliaires chiraux ou autres.
- **P9** : Utiliser des catalyseurs sélectifs plutôt que des réactifs stoechiométriques.

- **P10** : Concevoir des produits chimiques qui se dégradent après utilisation.
- **P11** : Analyser en continu pour éviter la pollution inutile.
- **P12** : Limiter les risques d'accident.

P1,P3,P4,P6

- Le CO₂ supercritique peut être utilisé pour la fabrication de café décaféiné pour extraire la caféine. Le CO₂ supercritique permet de solubiliser la plupart des espèces organiques de faible masse moléculaire comme la caféine.
- le 2-méthyltetrahydrofurane est un solvant organique apolaire aprotique qui peut remplacer le toluène et le THF. Il est issu de sources renouvelables (sucre de cannes).
- Le 1,3-propanediol est polaire et protique. De plus il est biodégradable et faiblement toxique. Il peut être synthétisé à partir de glycerol ou de sucre de maïs par action bactériologique.

↓
Maintenant que nous avons étudié les différentes propriétés des solvants, on va pouvoir regarder comment les choisir dans des cas concrets

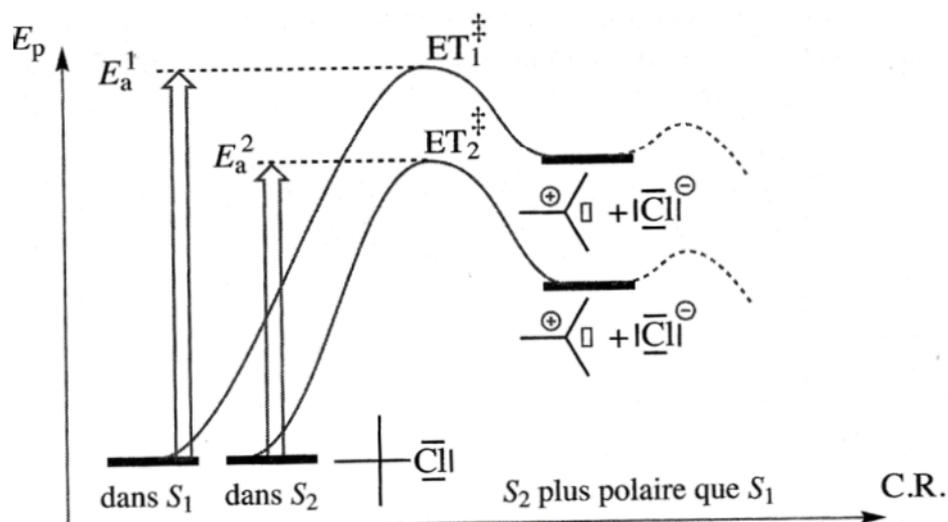
2 Choix du solvant

Voici un tableau récapitulatif de ce à quoi on peut penser :

Technique	Propriété des solvants
CCM	affinité éluant/substrat
Distillation	Utilisation azéotrope (eau/éthanol)
Électrolyse	mur du solvant
Extraction liquide-liquide	Miscibilité et partage
Mécanisme réactionnel	stabilisation IR
Recristallisation	solubilité à chaud et à froid

On va s'intéresser à l'avant-dernière ligne : la stabilisation d'un intermédiaire réactionnel.

2.1 Cinétique d'une substitution nucléophile



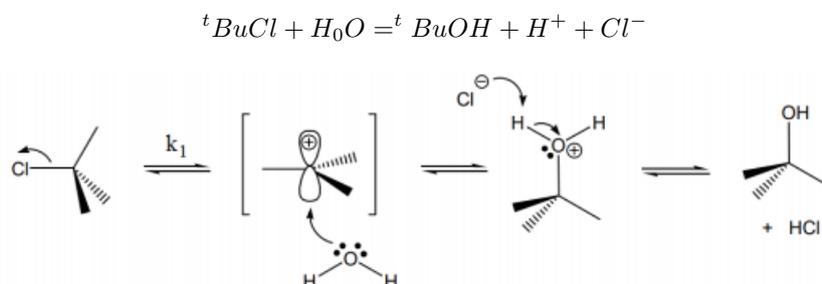
Arrhénius : $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$

Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle

✎ Florilège de chimie pratique

⊖

On prépare 3 mélanges eau/acétone en proportions différentes. On y ajoute du chlorure de tertiobutyle qui est hydrolysé en 1,1-diméthyléthan-1-ol. La réaction est d'autant plus rapide que le solvant est dissociant. Par suivi conductimétrique, on montre que la constante de vitesse augmente avec la quantité d'eau.



C'est une SN1, donc la loi de vitesse est d'ordre 1 en la concentration de tertiobutyle. L'avancement vaut donc :

$$\xi(t) = \xi_f(1 - e^{-k_1 t})$$

Ce qui donne une conductivité valant :

$$\sigma(t) = (\lambda_{\text{H}^+} + \lambda_{\text{Cl}^-})\xi(t)$$

2.2 Coefficient de partage du diiode

On veut étudier le partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane. L'équilibre s'écrit :

$$I_{2(aq)} = I_{2(org)}$$

On cherche à déterminer la constante $K = \frac{[I_{2(aq)}]}{[I_{2(org)}]}$.

✎

Mesure de la constante de partage du diiode

✎ Florilège de la chimie pratique, Daumarie

⊖

On dissout 1 g de diiode dans 200 mL d'eau. On ajoute 20 mL de cyclohexane : la phase aqueuse jaune pâle se décolore et la phase organique devient fushia. On extrait la phase aqueuse et on fait un dosage colorimétrique avec le thiosulfate de sodium à 0.01 mol/L. On en déduit K.

2.3 Solvant de chromatographie

Chromatographies comparées du jaune de tartrazine

✎ Chimie organique expérimentale

⊖ 10 min

On effectue deux dépôts de jaune de tartrazine sur 2 plaques de silices distinctes. L'une d'elle est mise à éluer dans une cuve contenant de l'éther de pétrole, l'autre dans de l'acétone. La différence de rapport frontal met en évidence l'influence du solvant : le colorant migre avec l'acétone qui est un composé polaire, et reste fixe avec l'éther de pétrole, solvant fortement apolaire.

Conclusion

On peut parler de la recristallisation, de l'extraction liquide liquide. S'il y a le temps, on peut même le mettre dans le leçon

REACTION DE CANNIZZARO EN PREPARATION

➤ Chimie organique expérimentale p301

⊖ 2 min

On réalise en direct, l'extraction dans une ampoule à décanter et on récupère séparément dans deux erlenmeyers d'abord la phase aqueuse (plus dense) puis la phase organique. En pratique, la phase organique est lavée à l'eau jusqu'à pH neutre avant élimination du Et₂O à l'évaporateur rotatif (mais pas le temps de faire ça ici...). La solution aqueuse est fortement basique et l'acide à la fin de la réaction est déprotoné. On peut faire précipité par l'ajout d'un acide fort à pH<1.

Recristallisation de l'acide benzoïque

➤ Chimie organique expérimentale p302

⊖ 5 min

On choisit ici comme solvant l'eau. On va maintenant s'intéresser à la phase aqueuse qui, on suppose, contient des ions benzoates en solution. On doit alors simplement ajouter de l'acide concentré pour faire précipiter l'acide benzoïque. Lorsque la solution aqueuse arrive à un pH proche de 1 et refroidit dans un bain glacé, on voit l'apparition de cristaux blanc d'acide benzoïque solide. On peut alors procéder à une filtration Büchner suivit d'un lavage à l'eau froide, et d'un essorage. Enfin la recristallisation se fait dans une solution aqueuse d'éthanol (1 : 5). Ainsi on récupère des cristaux blancs d'acide benzoïque.

Questions

Situation de la leçon, filière ? Chapitre avant, chapitre après ? Première année de prépa (MPSI,PTSI), premier semestre

Avant : forces intermoléculaires (interactions de VdW, liaisons H)

Peut-on assimiler concentration et activité dans l'eau ? Et dans le cyclohexane, la condition est plus ou moins restrictive que dans l'eau pour les concentrations à partir desquelles ce n'est plus le cas ?

Vous avez dit que les interactions de type London sont plus fortes que Keesom : pourquoi ? Dans l'expression de l'énergie d'interaction de Keesom il y a un facteur $kT/hbar$: à quoi c'est dû ? Ca explique le résultat ?

Est-ce que HCl serait autant dissocié dans l'acide éthanoïque que dans l'eau ? Est-ce que l'acide éthanoïque est amphotère ?

Vous avez parlé du THF : quelle est sa formule de Lewis ? Dans quelle catégorie de solvant on le range ? Pourquoi il n'est que peu polaire alors que l'acétone l'est ?

Quels sont les processus de solvation du sucre dans l'eau ?

Quels sont les interactions mises en jeu dans les interactions de Van der Waals ?

Détailler les interactions entre un solvant polaire et une molécule apolaire ?

Différence entre dipole instantané et induit ?

Unité SI d'un moment dipolaire, ODG.

Comment expliquer qu'une grande permittivité augmente le caractère dispersant ?

Mécanisme de Cannizaro ?

Développer les problèmes environnementaux liés aux solvants.

Ont-ils un rôle sur la cinétique ? Exemples ?

3 types de solvant ? Donner un exemple de chaque. Pour le polaire aprotique, elle attendait le DMSO

Exemple de l'utilité des solvants dans la vie de tous les jours ?

Quelle est le nom de la réaction chimique dans la réaction de Cannizzaro ? Est-ce qu'on a la même chose avec un autre aldéhyde classique ? dismutation

Connaissez-vous un appareil pour enlever le solvant une fois l'extraction faite ? évaporateur rotatif

Quelle est la différence entre une extraction et un lavage ?

Pourquoi l'iode est de couleur différente dans l'eau et dans le cyclohexane ? Comment s'appelle ce phénomène ? Solvatochromie

Comment faire passer l'iode en phase aqueuse ? Avec du triiodure

Quels types de solutés sont solubles dans l'huile ou les corps gras ? Intérêt en cuisine ?

L'huile alimentaire (sur la paillasse) peut-elle avoir été extraite à l'aide un solvant ? C'est probable si ce n'est pas indiqué « huile vierge » sur la bouteille. Si oui, par quel type de solvant ?

Qu'est-ce qu'un liquide ionique ?

Exemple de solvant surcritique ? CO₂ surcritique est actuellement largement utilisé en agroalimentaire (extraction de caféine), ce serait bien d'avoir un peu de culture dessus. Un fluide surcritique n'est pas nécessairement à haute température (31 °C pour CO₂)

Une molécule peut-elle être acide et apolaire ? Oui, exemple l'acide fumarique.

Un solvant peut-il être protique et apolaire ? Non, pas de ça au rayon solvant.

Que deviennent les solvants après usage ?

Peut-on mélanger tous les solvants organiques dans les bidons de récupération du laboratoire ? Pourquoi faut-il séparer les solvants halogénés ?

Dosage de I₂ : repérage de l'équivalence ?

Interprétation moléculaire du coefficient de partage de I₂ ?

Explications liaisons H, configuration des atomes ?

Définition proticité ?

Principes de la chimie verte ?

Remarques

-