LC15 - Solvants (CPGE)

Gauthier Legrand et Francis Pagaud

27 juin 2020

Bibliographie

- ♣ *Chimie Tout-en-un MPSI*, **Fosset** → Les bases du cours p. 263
- ♣ *Chimie physique expérimentale*, **Fosset** → Constante de partage I_2 p. 115. Peut se remplacer par le Daumarie.
- ♣ *Chimie organique expérimentale*, **Blanchard-Desce** → Cannizzaro p. 301

Pré-requis

- G oublié
- G oublié
- G oublié
- G oublié

Expériences

- ☞ papiers + graphite à l'interface
- ☞ Dissolution sel dans eau et dans éthanol
- ☞ Coeff de partage du diiode (titrage)
- ☞ Cannizzaro (recr + CCM)

Table des matières

1 Propriétés des solvants	3
1.1 Polarité et permittivité	3

1.2	Solvatation des espèces	3
1.3	Autres caractéristiques	4
1.4	Classification des solvants	4
2	Choix du solvant en laboratoire	5
2.1	Extraction liquide-liquide	5
2.2	Chromatographie	5
2.3	Recristallisation	6
2.4	Solvants et chimie verte	6
3	Commentaire prépa oral	6
4	Questions	6

Programmes

Notions et contenus (MPSI)	Capacités exigibles
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.

Intro pédagogique

Cette leçon se situe en classe de MPSI, à l'issue des notions de base d'atomistique et de molécule (classification périodique, électronégativité, formules chimiques, interactions moléculaires). C'est l'occasion de faire le lien avec les espèces solubilisées et les interactions entre solvants dans ce chapitre.

Ne sera pas abordé les liens avec la favorisation ou non d'une réaction chimique (une notion qui se déduit de la nature d'une réaction. La S_{N1} étant inconnue, on ne va pas anticiper sur le programme. Applications à des manipulations élémentaires en chimie.

Intro

Une vidéo sur la dissolution d'un cristal ionique par l'eau est dispo sur la LC27

On ne parle pas de Keesom, Debye, London, est-ce dû au programme ou c'est un oubli de notre part ? Si on le fait, il faut bien montrer des tendances entre les espèces.

Je crois pas l'avoir encore fait sur diapo, mais il faut faire une slide avec pleins de solvants, leur type et éventuellement leurs dangers.

Les solvants : Composé permettant la solvatation, la dissolution d'espèces chimiques. Utilisations très variées... Mais c'est le facteur un peu oublié de la chimie organique. Pourtant, il est essentiel et influe énormément ce qui se passe à l'intérieur.

Problématique : Comprendre quelles sont les propriétés d'un solvant, et comment choisir le solvant pour que ça marche au mieux ?

Pleins de propriétés dans le solvant, essayons de comprendre cette expérience :

Morceaux de papiers à l'interface

🔗 Hmmm

⌚ 1 minute

On prend un erlen : eau + cyclohexane. On y ajoute plein de morceaux de papier colorés au crayon de papier d'un côté, on secoue et tous les papiers se mettent à l'interface, côté coloré orienté vers le cyclohexane !

Mais que se passe-t-il ?

1 Propriétés des solvants

1.1 Polarité et permittivité

Moment dipolaire : Définition. Slide du calcul du moment dipolaire pour la molécule d'eau (comme vous l'avez déjà vu...), pour l'éthanol. Pas de moment dipolaire pour le cyclohexane.

Les interactions entre molécules polaires (Keesom) sont fortes, il y a affinité. Ainsi, ces molécules aiment être en contact : explication de l'orientation des bouts de papier.

Permittivité relative : définition via l'énergie d'interaction entre deux ions (p. 264). Plus la permittivité est forte, plus les interactions sont masquées. Conséquences : deux ions opposés ne s'attirent plus autant, ils sont dissociés. → Pouvoir dissociant (effectivement réalisés lorsque les premiers voisins sont du solvant, la "sphère de solvation").

slide des ODG des moments dipolaires et des ϵ_r . De plus, on voit un lien entre moment dipolaire et solvant dissociant, mais c'est pas obvious.

Proticité : Solvant potentiellement donneur de protons, donc tout solvant un peu labile. Conséquence : peut établir des liaisons H avec les anions. Attention ! Seuls les liaisons H impliquant N, O et F peuvent exister ! (pb de taille)

Effet nivellant : la réaction d'autoprotolyse définit les bornes du domaine du pH.

Pour illustrer cela, parlons de solvation :

1.2 Solvation des espèces

Dissolution du sel

🔗 Euuh

⌚ 1 minute

Prenons deux béchers, contenant la même masse de sel (10 g ?). On ajoute 100 mL d'eau dans l'un et 100 mL d'éthanol dans l'autre. L'un il y a solubilisation, l'autre non !

Solubilité dans l'eau à 25 degrés : 358.5g/L. Dans l'éthanol : 0.65g/L... (Wikipedia)

Mécanisme de la solvatation : Fosset p. 266. Ionisation, dissociation, solvatation. On va créer des interactions attractives molécules-solvant.

Une petite animation un peu claquée au sol mais qui permet de visualiser est dispo sur cette page ("dissolution NaCl") <http://physagreg.fr/animations.php>. Une autre dispo dans la LC27

On peut faire un ODG pour voir que l'énergie d'interaction est $k_B T$ à 298 K pour NaCl.

Interprétation : On voit très bien l'importance de l'effet dissociant (quasiment même moment dipolaire pour eau / éthanol).

1.3 Autres caractéristiques

Il y a d'autres critères : conductivité électrique (Kohlrausch), thermique, toxicité...

Slide sur toutes les propriétés. (mise en contact, conductivité thermique...)

1.4 Classification des solvants

Tableau récapitulatif. Si les espèce chargées se solvatent bien dans un solvant polaire, ce principe de "qui se ressemble s'assemble" marche aussi sur les solvants $\rightarrow$ miscibilité eau/éthanol et eau/cyclohexane.

Interprétation de l'image du MOED, on n'a pas le temps.

Voyons une première conséquence :

Exemple : la constante de partage du diiode Elle illustre le message de la leçon : "qui se ressemble s'assemble".

Constante de partage du diiode

🚩 Fosset

🕒 10 minute

Pour la présentation, on peut faire l'expérience de JFLM tome 1, p. 276.

Suivi du protocole du Fosset avec uniquement l'expérience où les phases sont mises en contact, pour trouver K (Daumarie est plus long). Empois d'amidon pour l'équivalence de l'eau.

On peut conclure en remettant du I^- dans la première expérience afin de voir le diiode se solvater dans l'eau.

Corrections : Il faut remplacer le dichlo par du cyclohexane et on travaille sous hotte. On peut filtrer les solutions saturées pour ne pas pipeter les cristaux, et rajouter 1 ou 2 cristaux pour être sûr d'être à saturation. Les volumes dans les ampoules à décanter doivent être connus parfaitement. Et enfin, prenons plutôt du thiosulfate à $c = 10^{-3}$ mol/L pour la dernière expérience.

Remarques : -Prendre les solubilités du livre de manip pour atteindre la saturation rapidement. -Toujours avoir du thiosulfate dans un coin lors de la manip. -Les coeff de partage servent en chimie médicinale pour "quantifier la lipophilicité d'une molécule".

Cette expérience permet d'en déduire le coefficient de partage du diiode $K = \frac{[I_2(cy)]}{[I_2(aq)]}$

On comprend toute l'importance d'avoir une espèce polaire pour la dissolution dans l'eau avec l'ajout de I^- qui forme I_3^- .

Transition : On a vu comment ça marchait et on comprend pourquoi c'est si important les solvants ! Appliquons ces nouvelles connaissances.

2 Choix du solvant en laboratoire

Prenons une réaction organique : la réaction de Cannizzaro.

PENSER A LANCER LA CHROMATO A CE MOMENT LA.

Réaction de Cannizzaro

🔗 Blanchard-Desce p. 301

⌚ En préparation, 1h30

Les quantités de matière initiales sont pas du tout stoechiométriques, ça peut se modifier.

2.1 Extraction liquide-liquide

Il y a eu précédemment une extraction liq-liq. On a déjà vu le principe dans l'expérience précédente. Intérêt : mise en contact de deux milieux, l'un va récupérer une espèce contenue dans l'autre. Ainsi, si l'on veut récupérer l'alcool, alors que le carboxylate est chargé, on veut une phase orga non miscible à l'eau mais ayant des bonnes interactions avec l'alcool (polaire). On utilise donc le diétyl'éther. (C'est ce qu'on a fait en préparation a priori, on n'a pas le temps).

Besoin de p extractions fractionnées, c'est plus efficace. On peut faire le calcul si on est vraiment large en temps. Mais on va a priori plutôt seulement le mentionner.

2.2 Chromatographie

Là le solvant est crucial! **Principe de la CCM, Fosset p.279.** Il y a une phase stationnaire, polaire (silice). But : faire monter une phase mobile. Cette phase mobile peut solubiliser et entraîner des composés, que l'on place sur une ligne en bas de la couche. Selon les interactions avec le solvant, ce sera plus ou moins avancé.

CCM

🔗 Blanchard-Desce p. 301

⌚ 2 min

On récupère le résultat de la chromato. Pour la faire, 3 spots : le benzaldéhyde, le milieu réactionnel brut et le produit obtenu.

Milieu réactionnel : à la fin de la réaction, on met un peu de milieu au contact de diétyl'éther, on secoue et on prend une goutte de diétyl'éther comme dépôt sur la couche mince.

Pour l'éluant, on prend 40% acétate d'éthyle (le mieux en terme de sureté), 60% hexane. (à tester. Si ça marche pas on peut faire une CCM quelconque, cf.

Daumarie.)
Révélation sous UV.

Mention de la chromatographie sur colonne + slide.

2.3 Recristallisation

Après on peut faire des trucs avec notre solide, mais il n'est pas pur.
Présentation de la recristallisation sur slide.

Recristallisation de l'acide benzoïque

🔗 Blanchard-Desce p. 302 ⌚ 5 min

Les ions sont dans la phase aqueuse. On repasse en milieu acide pour le précipiter, on teste le pH (~ 1) + bain eau-glace, et on lave sur Büchner (eau froide).

Là on fait recristalliser dans l'eau chaude.

Kofler c'est trop ambitieux.

2.4 Solvants et chimie verte

Recyclage de la LC03 sur le sujet. ODG des pertes dûes aux solvants en pharmaceutique. Présentation de la chimie sans solvant/CO₂ supercritique.

Conclusion

Voilà, vous savez tout sur les solvants! Notions très générales, qu'il faut garder en tête, point clé pour la réaction (favorise certains mécanismes, on le verra plus tard) ou l'analyse des composés.

Ouverture possible : Les solvants fluorés, c'est très peu toxique. C'est pas miscible en phase orga...

3 Commentaire prépa oral

Un PDF sur les solvants : <http://mediatheque-numerique.inp.fr/Articles/La-prevention-du-risque-le-remplacement-des-solvants-les-plus-toxiques-par-des-sol>

4 Questions

Sur le diiode : Valeur de la solubilité à l'aide de l'expérience ?

Sur le diiode : Pourquoi l'iode est solide, le brome liquide et le chlore gazeux ?

Sur le diiode : C'est quoi la couleur bleue de l'amidon ?

Sur le diiode : Pourquoi la solution devient violette ?

Sur le diiode : Quelle différence avec du dichlo ?

Sur le diiode : Que se passe-t-il à l'ajout de I^- ?