

LC 14. l'eau Solvant

Niveau L1

Prérequis

- * Solvant (prop : μ , α : ϵ_r)
- * Diels-Alder
- * Energie coulombienne
- * Electronegativité
- * Interactions faibles (vdW, H)
- * Réduction par NaBH_4
- * Extraction liq-liq

Bibliographie

- * Gerschel
- * Boltin - Pallet 1
- * Chimie Verte - Augé

Introduction Pédagogique

- * Cours de niveau L1 car il aborde des notions de base, et on fait le choix d'introduire dès lors le mécanisme de dissolution que les élèves voient pour la première fois
- * Ce cours vient après un cours sur les forces intermoléculaires et la description des solvants
- * Les élèves sont familiers avec les propriétés des solvants (polaire, prot. O, dissolvant) et avec les interactions intermoléculaires VdW et liaisons H
- * On suppose que les élèves ont vu en application du cours sur les solvants l'extraction liquide-liquide, on fait le choix de réinvestir ces connaissances pour montrer en des intérêts de l'eau comme solvant
- * On fait le choix dans ce cours d'avoir une approche plus qualitative que quantitative, le but est donc en premier temps de comprendre le mécanisme de dissolution des composés ion. O et les particularités de l'eau comme solvant, on fait le choix de ne pas aborder la thermochimie de la dissolution, cela sera vu l'an prochain
- * On verra des applications de l'eau comme solvant en chimie organ. On aura besoin que les élèves connaissent les réactions de réduction des cétones et aussi la réaction de Diels-Alder
- * On fait le choix de voir l'effet hydrophobe de l'eau comme solvant pour donner d'autres outils à l'élève en synthèse organ.
- * On arrivera à la fin sur les intérêts d'utiliser l'eau comme solvant en chimie, et on fera une étude de Doc sur la chimie verte.
- * TD on verra des exemples d'utilisation de l'eau comme solvant en industrie
- * TP réaction en mélange eau-acétone pour étudier l'influence des ϵ_r sur la cinétique de la réaction

Introduction

- * L'eau représente 80% de la surface de la Terre et est nécessaire à la vie
- * At Tomb et Palm elle est sous forme liquide, ~~eau~~
- * Au cours précédent on a parlé de solvant, la question qu'on peut se poser est donc de savoir si l'eau est un bon solvant
- * En effet comme elle est très accessible ce serait prêt, Q

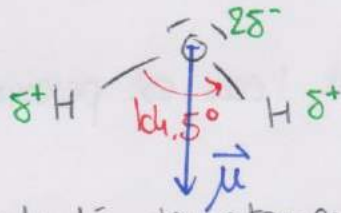
Objetif : Comprendre en quoi les propriétés de la molécule d'eau en font un solvant particulier

Transition : Pour commencer on va s'intéresser aux propriétés de la molécule d'eau

I - De la molécule au solvant

A - L'eau liquide pure

* Si on regarde sa géométrie, selon la théorie VSEPR, la molécule est $AX_2E_2 \Rightarrow$ géométrie coudée.



* Si on regarde les électronégativités des atomes sur l'échelle de Pauling
 $\chi(H) = 2.1$ $\chi(O) = 3.4$

↳ Si on place les charges partielles sur l'eau #, on voit apparaître un moment dipolaire #, le barycentre des charges positives et négatives ne sont pas superposés

↳ le moment dipolaire vaut: $\mu = 1.85 \text{ D}$ ($1 \text{ D} = 3.3 \cdot 10^{-30} \text{ Cm}$)

* Du fait de cette différence d'électronégativité, les hydrogènes ont un caractère acide

↳ $pK_a (H_2O / OH^-) = 14$

↳ l'oxygène par son doublet peut capter des protons: $pK_a (H_3O^+ / H_2O) = 0$

$\Rightarrow$ L'eau est un amphotère.

* Maintenant si on ne regarde plus une unique molécule d'eau, mais l'eau à l'état liquide, on va pouvoir aborder de nouvelles propriétés.

* La cohésion à l'état condensé est due aux interactions intermoléculaires
↳ L'eau est polaire, l'interaction de VdW prédominante est celle de Keesom

↳ projo

* Si on regarde l'évolution des températures d'ébullition dans la colonne de l'oxygène pour les molécules AX_2 , (projo) on voit que l'eau ne suit pas la tendance générale

↳ c'est dû aux liaisons hydrogènes (projo)

- ↳ Elle a lieu entre un hydrogène et un oxygène
- ↳ c'est elle qui assure des propriétés de cohésion à l'eau
- ↳ Elles ont une énergie de l'ordre de $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (projo)

* Si on récapitule pour l'instant, l'eau est polaire, prot:O, accepteur et donneur de liaisons H

* Il nous manque encore une information pour décrire le solvant

- ↳ Sa permittivité diélectrique, elle vaut $\epsilon_r = 80$
- ↳ elle est très grande du à la réticulation des molécules d'eau avec les liaisons H qui font bien écran aux interactions coulombiennes.

* L'eau est donc polaire, prot:O, accepteur, donneur liaisons H et très dissociant

- ↳ projo, comparaison avec autres solvants

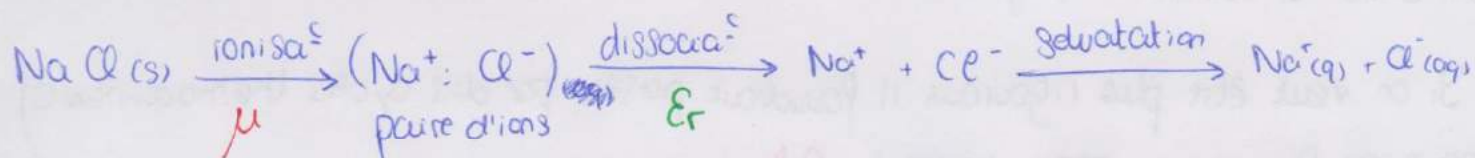
Transition : Vous savez que si vous mettez du sel dans l'eau il se dissout, mais si vous le mettez dans du toluène non. pourquoi?

Il faut regarder le mécanisme de dissolution des espèces ion:Q

B - Dissolution des espèces ioniques

* La dissolution c'est quand on rompt les liaisons dans le solide par forme de interactions avec le solvant à la place

* Elle s'effectue en 3 étapes, on prend l'exemple du sel



* L'ionisation c'est la création de paire d'ion, par sa il faut rompre la liaison ionique, par sa il faut polariser encore plus la liaison par que le Cl récupère les 2 e⁻

↳ il faut un solvant polaire (μ grand) #

* La dissociation c'est la séparation des paires d'ions, il faut diminuer les interactions coulombiennes entre Na⁺ et Cl⁻

↳ il faut un solvant dissociant avec un grand ε_r #

↳ ça intervient dans l'expression de l'interaction coulombienne

$$E_{\text{coul}} = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

* La solvatation c'est le moment où on crée des interactions stabilisantes entre les ions et le solvant

↳ alignement des moments dipolaires (prop)

↳ possible création de liaisons H

* On peut faire un calcul rapide pour vérifier que l'eau peut bien dissoudre le chlorure de Sodium

$$E_{\text{coul}} = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} = - \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2}{4\pi (8,85 \cdot 10^{-12}) \cdot 78,5 \cdot 4,2 \cdot 10^{-10}} = - 7,0 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$$\text{Agitation thermique : } k_B T = 4,1 \cdot 10^{-21} \text{ J à } 298 \text{ K}$$

$$E_{\text{dipole-dipole avec H}_2\text{O}} \sim 20 \cdot 10^{-21} \text{ J}$$

$k_B T \approx E_{coul} \Rightarrow$ on peut bien separer les paires d'ions et rompre les interactions coulombiennes avec l'eau

* Si on regarde les proprietes des solvants il est normal de ne pas dissoudre le sel dans le toluene (projo)

(* Si on veut être plus rigoureux il faudrait passer par des cycles thermodynamiques)
mais on fera ça en TD (projo) Ref

* L'eau est donc un très bon solvant en chimie des solutions / electrochimie

Transition : On a vu comment l'eau pouvait dissoudre des sels
ioniques, mais en chimie on utilise surtout des solvants en chimie organique

II - Utilisation de l'eau

A. Extraction liquide-liquide Traitement des réactions

- * Une bonne partie de la chimie consiste dans le traitement des réactions que l'on a fait, une des méthodes simple à mettre en place est l'extraction liquide-liquide
- * Le but étant de réussir à transférer le produit qu'on veut isoler dans une phase pratique à traiter par la suite (évaporateur etc).
- * On va s'intéresser au traitement de la réaction de réduction de la nitroacétophénone par NaBH_4
- * A la fin de la réaction dans mon ballon il reste le produit, NaB(OEt)_4 , NaBH_4 en excès n'ayant pas réagi
- * Par le traitement de cette réaction:
 - Ajout H_2O , on attend la fin du dégagement gazeux
 - ↳ Utilisation protocolaire H_2O : $\text{NaBH}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 4\text{H}_2 + \text{NaB(OH)}_4$
 - Extraction avec de l'éther
 - ↳ l'eau solubilise les sels de Bore
 - ↳ l'éther solubilise le produit $\Rightarrow$ on le garde
 - Lavage avec $\text{NaCl sat} \Rightarrow$ permet de rendre les produits organiques solubles dans l'eau, et de capter l'eau résiduelle de la phase org $\Rightarrow$ pré-séchage
- * On obtient le produit pur dans la phase volatile

Transition : On a pu se servir de certaines propriétés de l'eau par faire un traitement efficace d'une réaction

Mais on vient de voir que l'eau ne solubilise pas le produit org

↳ est ce qu'on peut s'en servir de solvant de réaction ?

B- Solvant de réaction

* Déjà l'eau peut solubiliser certains composés organiques peuvent faire des liaisons H, ou très polaire

↳ en chimie des sucres l'eau peut être un bon solvant car elle dissout les sucres

↳ projo (Auge p 290)

* Si on veut aller plus loin, on peut voir qu'il est possible d'utiliser le fait que les produits ne sont pas solubles dans l'eau pour accélérer une réaction

* On peut mettre dans l'eau des composés non solubles, les interactions hydrophobes vont les pousser à se rapprocher les uns des autres par former des gouttes de réactif en suspension dans l'eau (projo)

↳ exactement comme quand on met de l'huile dans l'eau, les gouttelettes vont avoir tendance à se réunir pour minimiser la surface de contact avec l'eau

* Dans la théorie ça a l'air de marcher, mais est-ce que ça fonctionne vraiment

↳ on va regarder un exemple avec la réaction de Diels-Alder dans l'eau

↳ projo (Auge p 293)

↳ On va former des gouttes où la réaction se produit $\Rightarrow$ les produits vont avoir plus de chance de se rencontrer car $\oplus$ proche

$\Rightarrow$ La réaction fonctionne et va même plus vite que dans un solvant classique

* On a même une meilleure sélectivité : pourquoi ?

↳ On veut diminuer la surface de contact eau / Ψ orgo, il faut donc en état de transition le $\oplus$ compact possible, c'est l'endo le $\oplus$ compact, et comme c'est en accord avec les effets orbitaux on a augmenté de la sélectivité $\Rightarrow$ MATCH

* On voit que l'eau peut nous permettre d'avoir une meilleure vitesse et sélectivité

Conclusion

* On a vu que l'eau a des propriétés intéressantes, qui en font un solvant polaire, dissociant

↳ très utile par la dissolution d'ions, très utilisée en électrochimie et chimie des solutions

* Aussi un bon solvant de traitement de réaction

* Plusieurs produits organiques ne sont pas solubles, mais on peut se servir de l'effet hydrophobe pour augmenter l'insolubilité et solubilité

* On n'oublie pas que l'eau reste un bon solvant qui dissout aussi bien un grand nombre d'espèces

* Parquer s'intéresser autant à l'eau

↳ enlever en étude de Doc sur le chimie verte

↳ il est abondant, vers, pas cher, non toxique, absolument privilégié

↳ proj.