LC15 – Solvants (CPGE)

28 juin 2020

Laura Guislain & Pascal Wang

Niveau : MPSI

Commentaires du jury

Bibliographie

- ✍ *Tout-en-un MPSI-PTSI, Dunod*, **Fosset** ⟶ Cours
- ✍ *Chimie physique expérimentale*, **Fosset** ⟶ diiode
- ✍ *Physique-Chimie TS*, **Dulaurans, Durupthy** ⟶ Chimie verte
- ✍ *Liaisons intermolécumaires*, **Gerschel** ⟶ Pleins d'infos et de données (p16 : graphe sur les interactions, p11 : ODG et décomposition des forces de VdW pour différents solvants, p70 : tableau avec moments dipolaires et permittivités
- ✍ *Chimie organique expérimentale*, **Chavanne** ⟶ Chromatographie

Prérequis

- ➢ Forces intermoléculaires (interactions de Van der Waals, liaisons hydrogène)
- ➢ Constante d'équilibre

Expériences

- ☕ Biréfringence du quartz

Table des matières

1 Mécanisme de la dissolution, propriétés des solvants **4**
1.1 Processus de dissolution . . . 4
1.2 Lien entre les propriétés électriques d'un solvant et son pouvoir de solvatation . . . 4
1.2.1 Rôle de la polarité . . . 4
1.2.2 Rôle de la permittivité relative . . . 5
1.2.3 Rôle de la proticité . . . 6
1.3 Classification des solvants . . . 6

2 Influence sur un procédé chimique **7**
2.1 Extraction liquide liquide . . . 7
2.2 Cinétique et solvant . . . 10
2.3 Solvants et chimie verte . . . 11

Préparation

Ressources : slides de Benjamin, notamment pour le protocole du coefficient de partage du diiode

Préparation : Repasser le Fosset MPSI, un autre bouquin de prépa PCSI, CCM, recristallisation.

Plan : je pense qu'en 30 min, on peut sauter la partie cinétique et le mentionner en conclusion.

Manip :

Passage : I/ en moins de 15 min, le II/ est lourd en manipulations.

Questions : postulat de hammond, profil de réaction d'une SN1, SN2 (cf. fiche), choix de solvant en ccm, autres solvants (DMSO, THF, en citer plus, cf. fiche chimie organique, livre prépa), liquides ioniques, liaison H (odg d'énergie, distance : 250 pm entre les hétéroatomes)

Placement

MPSI 1er semestre, juste après forces intermoléculaires (interactions de VdW, liaisons H)

Programme officiel (MPSI)

- 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.

Introduction

Solvant dans la vie quotidienne Les solvants sont omniprésents en chimie et dans la vie quotidienne. Par exemple, on utilise l'eau pour dissoudre un cachet d'aspirine, l'acétate d'éthyle (nom IUPAC : éthanoate d'éthyle) comme dissolvant de vernis à ongles *avant on utilisait de l'acétone, mais un peu toxique*, *white spirit pour dégraisser les métaux*, éthanol pour des synthèses organiques *(SN1, lors des hydrogénations catalytiques, lors des réactions d'aldolisation, lors des réactions de Wittig, lors des réactions de Diels-Alder)*. En effet, en chimie de synthèse notamment, le solvant a une importance primordiale. Un exemple simple : si l'on utilise l'eau comme solvant de lavage pour les toiles peintes à l'huile, c'est parce qu'elle solubilise les saletés mais pas la peinture à l'huile.

Définition : solvant Un solvant est une substance, (liquide ou supercritique à sa température d'utilisation), qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier.

Importance du solvant Lorsque l'on étudie une réaction en chimie, on commence par la modéliser par son équation bilan. Cependant, cette approche néglige un aspect crucial de la réaction : la manière dont les réactifs sont mis en contact. Par exemple, si les réactifs sont solides dans les cntp, il est généralement nécessaire de trouver un milieu dans lequel on puisse dissoudre tous les réactifs. En chimie de synthèse, le solvant a une importance primordiale. Le solvant permet aux espèces qui doivent réagir de se mouvoir et de se rencontrer. Par exemple, les réactions mettant en jeu des composés ioniques, ne sont possibles qu'en phase liquide, souvent en présence de solvants stabilisant les espèces chargées. Il permet une certaine régulation thermique du système en récupérant la chaleur dégagée par la réaction ou en transmettant l'énergie fournie par un chauffe-ballon. Selon ses propriétés, il peut également permettre de modifier la cinétique d'une réaction, de purifier ou encore de caractériser un produit.

Sel dans l'eau et dans l'huile
Le sel se dissout moins bien dans l'éther de pétrole et l'huile (alors qu'on en a mis la même quantité). Vidéo : `https://www.youtube.com/watch?v=-aWBzYL_thE` On peut ne pas mentionner l'huile, qui a une structrue compliquée

Bonus : éther de pétrole L'éther de pétrole est un mélange d'alcanes plus ou moins complexe. L'appellation vient du fait qu'il s'agit de la fraction de distillation du pétrole ayant le même point d'ébullition (35 °C) que l'éther éthylique. Par extension, il s'agit de toutes les coupes de bas point d'ébullition. Elles sont encore appelées « essences ». L'éther de pétrole le plus usité est la fraction 40 à 65 °C , appelée essence G.

Bonus : huile, corps gras, triglycérides Une huile est un corps gras qui est à l'état liquide à température ambiante et qui ne se mélange pas à l'eau. Un corps gras est une substance composée de molécules ayant des propriétés hydrophobes. Les corps gras sont majoritairement composés de triglycérides qui sont des esters issus d'une molécule de glycérol et de trois acides gras. Les triglycérides (aussi appelés triacylglycérols, triacylglycérides ou TAG) sont des glycérides dans lesquels les trois groupes hydroxyle du glycérol sont estérifiés par des acides gras.

Bonus : huile vierge Si "huile vierge" n'est pas indiqué, l'huile a probablement été extraite par un solvant, comme l'hexane. En effet, l'huile vierge est extraite uniquement par procédé mécanique.

Introduction à la solvatation Qu'est-ce que cela veut dire que le solvant est capable de dissoudre ou de diluer une espèce ? D'un point de vue simple, cela signifie que les différentes molécules de l'espèce étudiée vont s'éloigner les unes des autres. Un schéma un peu bête, avec des molécules proches, puis des molécules dispersées dans plein de molécules de solvant. Comment comprendre cette situation d'un point de vue microscopique ? Il est nécessaire que les interactions moléculaires entre les molécules de solvant et les molécules de soluté soient plus favorables énergétiquement que les interactions entre molécules de soluté elles-même. Il faut donc qu'il y ait existence d'interactions attractives stabilisantes entre le soluté et le solvant, comme les interactions de Van der Waals ou les liaisons hydrogène. *Ici, on a parlé de l'aspect enthalpique et on néglige l'aspect entropique.*

Objectif Le but de cette leçon est de préciser la nature du mécanisme microscopique de solvatation et de dégager les interactions microscopiques pertinentes, qui permettent de déterminer quelles propriétés microscopiques du solvant vont influer sur des propriétés macroscopiques : notamment à quel type de soluté un solvant est adapté. Dans une dernière partie, nous verrons également que l'action d'un solvant ne se limite pas à fournir un milieu réactionnel, mais qu'il peut également être utilisé spécifiquement à des fins de purification d'un produit ou d'accélération d'une réaction.

1 Mécanisme de la dissolution, propriétés des solvants

1.1 Processus de dissolution

Dissolution d'un composé ionique : exemple de NaCl Pour commencer, on va s'intéresser aux étapes de la dissolution d'un composé, par exemple avec chlorure de sodium NaCl qui est un solide ionique. Lorsque l'on introduit un tel composé dans un solvant, plusieurs étapes ont lieu : On s'appuie sur le dessin du diapo

- Dissociation : séparation des ions du cristal ionique.
- Solvatation : les deux ions forment des interactions attractives stabilisantes avec le solvant. On appelle cette étape hydratation dans le cas de l'eau.
- Dispersion : les ions solvatés s'éloignent et cela homogénéise la concentration dans le solvant.

Ainsi, un bon solvant pour un soluté donné est celui qui va rendre ces trois étapes efficaces.

Cas d'un composé non ionique Pour HCl, la liaison est polarisée mais pas ionique d'où une étape supplémentaire

- Ionisation : création d'une paire d'ions. $HCl \rightarrow H^+Cl^-$. Pour des composés initialement ioniques comme NaCl(s) ou NH_4NO_3(s), il n'existe pas de phase d'ionisation.
- Dissociation : séparation de la paire d'ions $H^+Cl^- \rightarrow H^+ + Cl^-$
- Solvatation : les deux ions forment des interactions attractives stabilisantes avec le solvant. On appelle cette étape hydratation dans le cas de l'eau. $H^+ + Cl^- \rightarrow H^+(aq) + Cl^-(aq)$
- Dispersion : les ions solvatés s'éloignent et cela homogénéise la concentration dans le solvant.

Cas d'un solide moléculaire Pour un solide moléculaire comme le saccharose, molécule du sucre, les étapes sont : rupture des liaisons intermoléculaires du solide puis dispersion et solvatation.

↓ *Quelles sont les grandeurs pertinentes pour étudier la solvatation ?*

1.2 Lien entre les propriétés électriques d'un solvant et son pouvoir de solvatation

On essaie de rendre cette partie théorique la plus visuelle possible avec des schémas et des exemples concrets.

Importance des caractéristiques électriques On a dit en introduction qu'un solvant remplit son rôle lorsque l'interaction solvant-soluté est plus attractive que l'interaction soluté-soluté. Quelles sont les interactions à prendre en compte ? A cette échelle, les interactions prépondérantes sont les interactions électromagnétiques, par exemple : l'interaction électrostatique entre deux ions, l'interaction ion-dipôle, les forces de van der Waals, qui correspondent à des interactions dipolaires, les liaisons hydrogène, qui mettent en jeu un atome d'hydrogène lié à un atome très électronégatif et le doublet non-liant d'un autre atome électronégatif.

↓ *On revient sur le mécanisme de solvatation et on regarde quelle caractéristique du solvant permet de rendre quelle étape efficace.*

1.2.1 Rôle de la polarité

Pouvoir ionisant et polarité Pour favoriser la formation de la paire d'ion, il est favorable de créer un champ électrique pour séparer les charges positives des charges négatives. D'où peut venir le champ électrique ? Les molécules de solvant peuvent posséder un moment dipolaire et un dipôle électrique crée un champ électrique. On fait un schéma d'un molécule d'eau avec son dipole électrique associé.

> Un solvant est dit polaire lorsque les molécules qui le composent possèdent un moment dipôlaire électrique permanent $\vec{\mu}$.

Ainsi, le champ créé par les dipôles des molécules de solvant aider à la formation des paires d'ions, par interaction dipôle-ion. On parle de pouvoir ionisant. Plus le solvant est polaire, plus il va pouvoir ioniser les molécules polaires ou polarisables (comme HCl).

Bonus : liquide ionique Les molécules de solvant sont souvent neutres. Sauf pour les liquides ioniques qui s ont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C . Les cations sont souvents gros et assymétriques. Les anions sont variés : organiques ou inorganiques. Les cations sont généralement de type dialkylimidazolium, tétraalkylammonium, tétraalkylephosphonium ou alkylpyridium. Les anions sont de type tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, halogénure, mésylate, tosylate, ou triflate. Ils forment des liquides seulement constitués de cations et d'anions.

Exemples de solvants polaires, apolaires Le moment dipolaire d'une molécule vient de la séparation des barycentres des charges négatives et positives causée par différence d'électronégativité des atomes qui la composent. Par exemple, la molécule d'eau est polaire car l'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome d'hydrogène et la géométrique est coudée. On s'appuie sur un schéma **ODG:** $\mu = 1.85D$. L'éther de pétrole est un mélange d'alcanes, non polaires. Le cyclohexane est apolaire.

Déviation d'un filet de solvant
Vidéo : `https://youtu.be/D2R4ccyvclM?t=52` On dévie un filet d'eau puis acétone puis cyclohexane avec des baguettes d'ébonite frottées. On dessine l'acétone=propanone et la direction du moment dipolaire.

Retour sur l'expérience de dissolution du sel Ainsi, le sel est mieux dissous dans les solvants polaires tels que l'eau, que dans les solvants apolaires comme l'éther de pétrole.

Bonus : Polarité et microondes
Le bécher de cyclohexane dans micro-onde reste à la température de la salle car la fréquence est réglée pour que les molécules d'eau s'alignent avec le champ tournant.

Tableau de polarité ✍ p.263 du Fosset L'ordre général est alcanes < éthers < cétones < alcools < eau et acides carboxyliques.

Une fois que les ions sont formés, l'étape suivante du processus de solvatation est la dispersion. Comment favoriser leur éloignement ?

1.2.2 Rôle de la permittivité relative

Pouvoir dispersant/dissociant et permittivité relative Une fois que les ions sont formés, l'étape suivante du processus de solvatation est la dispersion. Les ions ayant une charge opposés, ils subissent une interaction attractive, qui dépend de la permittivité diélectrique ϵ_r du solvant.

$$U \propto \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \tag{1}$$

Comparé au vide, on remplace ϵ_0 par $\epsilon_0\epsilon_r$. Plus la permittivité diélectrique du milieu est élevée, plus la force d'attraction entre deux ions de charge opposée est faible et donc plus il est facile de les dissocier. Le pouvoir dispersant ou dissociant d'un solvant est sa capacité à séparer les ions d'une solution. Il est donc relié à sa constante diélectrique ϵ_r. **ODG:** $\epsilon_r = 78$ pour l'eau, $\epsilon_r = 21$ pour l'acétone.

Solvant dispersant

On considère qu'un solvant est dispersant pour $\epsilon_r > 40$. Les ions sont alors dispersés. Tandis que si $\epsilon_r < 20$, il est non-dispersant et les ions restent sous forme de paires d'ions.

La polarité et le pouvoir dispersant sont découplés l'un de l'autre. Un solvant peut être très polaire mais peu dispersant. Par exemple, l'acétone est plus polaire que l'eau mais moins dispersant que l'eau. Ainsi l'eau peut séparer les ions de la molécule de HCl.

↓ *Comment favoriser la solvatation ?*

1.2.3 Rôle de la proticité

Solvatation et moment dipôlaire La troisième étape après la dispersion est la solvatation. Les molécules de solvant interagissent avec les atomes ions ou molécules. Ce processus fait encore appel aux interactions dipôle-dipôle évoquées précédemment.

Solvatation et proticité Une interaction favorable à la solvatation est celle des liaisons hydrogène entre les molécules de solvant et les molécules de soluté. Dans le cadre des solvants, on appelle la capacité à former des liaisons hydrogène la proticité.

> Un solvant est qualifié de protique lorsque ses molécules présentent un hydrogène relié à un hétéroatome (atome électronégatif) susceptible alors de former des liaisons hydrogène avec les molécules de soluté. Le solvant protique peut être donneur de protons H+. Un solvant qui ne possède pas cette propriété est dit aprotique.

Bonus : proticité vs. acido-basicité vs. polarité On peut comparer la proticité des solvants avec leur pKa. Plus le pKa est faible, plus le proton est labile donc plus la molécule est protique. La proticité, c'est aussi les propriétés acidobasiques du solvant avec, le plus souvent, un équilibre d'autoprotolyse comme $2NH_3 = NH_4^+ + NH_2^-$. Pour l'acide éthanoique, son autoprotolyse délimite un domaine de entre -6 et 4.8. HCl est un acide faible dans l'acide éthanoique. Cl ne donne pas de liaison H car son rayon ionique est trop grand : seuls les éléments N, O et F de petit rayon atomique et de grande électronégativité en donnent. Un solvant protique est nécessairement polaire ? Mais une molécule peut être acide et apolaire, comme l'acide fumarique, pour des raisons de symétrie.

Exemples On fait un schéma avec une molécule d'eau qui fait quatre liaisons hydrogène. Exemples : l'eau, les alcools, les acides carboxyliques, sont tous des solvants protiques. À l'inverse, le toluène, le cyclohexane, ou le THF sont aprotiques.

Bonus : solvant base de Lewis Le caractère basique de Lewis de certains solvants comme l'éther diéthylique peut être mis à profit dans le cadre de synthèses mettant en jeu des organomagnésiens (ou organolithien). Le doublet non liant de ces molécules viennent stabiliser les lacunes du métal.

↓ *Les forces de Van der Waals mettent en jeu des dipôles électriques : permanents ou induits.*

1.3 Classification des solvants

Solvant	Formule	μ(D)	ϵ_r	polaire	dispersant	protique
Cyclohexane		0	1.0	X	X	X
Toluène		0.4	2.4	X	X	X
Ether diéthylique		1.1	5.7	√	X	X
Dichlorométhane		1.5	8.9	√	X	X
Acétone		2.9	20.7	∼	X	X
Diméthylsulfoxyde (DMSO)		3.96	47	√	√	X
Acide éthanoique		1.5	6.2	√	X	√
Ethanol		1.7	24.3	√	X	√
Eau		1.8	78.5	√	√	√

(2)

Le DMSO est le solvant aprotique le plus polaire qu'on peut trouver.

Qui se ressemble s'assemble Quel solvant utiliser pour quel composé ? L'aphorisme connu qui se ressemble s'assemble s'applique à la solubilité d'un constituant ou à la miscibilité entre deux solvants. Ainsi une molécule pourra se dissoudre dans un solvant possédant des caractéristiques similaires en terme de polarité et/ou de proticité, et deux solvants miscibles possèdent là encore des caractéristiques similaires.

Retour sur l'expérience de solubilité du sel L'interaction électrostatique attractive mise en jeu finalement est une interaction entre l'ion-dipôle entre l'ion et le moment dipolaire (permanent ou induit) du solvant. Ainsi, les solvants polaires solvatent bien mieux les composés ioniques que les solvants apolaires. C'est ce qui explique la forte différence de solubilité du sel dans l'eau et l'éther vu au début !

Application : miscibilité de l'eau et l'éthanol L'eau et l'éthanol sont deux solvants totalement miscibles en toutes proportions (ce sont tous les deux des solvants polaires protiques), tandis que l'eau et le cyclohexane sont deux solvants non miscibles (l'eau est polaire protique et le cyclohexane est apolaire aprotique).

Application : vinaigre Le vinaigre est issu d'une solution aqueuse d'éthanol ont une teneur en acide acétique d'environ 5 à 8 % en masse *(pH entre 2 et 3)*. Par exemple, l'acide éthanoïque (ou acétique) CH_3COOH est soluble dans le solvant eau (les deux molécules sont polaires protiques).

Application : le diiode Diiode Le diiode I_2 est une molécule apolaire, aprotique et est peu soluble dans l'eau (solvant polaire protique). Le diiode I_2 (apolaire) se révèle soluble dans le solvant cyclohexane (apolaire aprotique). On montre le diapo.

Application : non-miscibilité de l'eau et l'huile En général, les phases aqueuses et organiques sont donc non-miscibles, comme l'eau et l'huile.

Nous retiendrons de façon générale d'une solution aqueuse n'est pas miscible à un solvant organique (de type éther, hydrocarbure...).

Bonus : influence de l'organisation spatiale La modélisation proposée ici donne de bons résultats pour prédire ou rendre compte de solubilités comparées, mais l'explication réelle est plus complexe et fait intervenir des phénomènes liés à l'organisation spatiale des molécules de solvant autour des solutés (phénomènes entropiques).

Nous venons de voir comment sont classés les solvants. Maintenant, on peut voir comment choisir le solvant dans quelques cas pratiques. L'utilisation des solvants n'est pas restreinte à la dissolution de composés pour permettre la mise en œuvre de réactions chimiques, mais est également très importante pour permettre des étapes d'extraction ou de purification de produits dans un grand nombre de synthèses. On va ici en voir deux exemples

2 Influence sur un procédé chimique

L'utilisation des solvants n'est pas restreinte à la dissolution de composés pour permettre la mise en œuvre de réactions chimiques, mais est également très importante pour permettre des étapes d'extraction ou de purification de produits dans un grand nombre de synthèses. *On utilise un solvant pour le lavage, le relargage, purification par recristallisation et la CCM.*

2.1 Extraction liquide liquide

Définition : extraction Une extraction est la récupération d'un soluté d'intérêt par transfert entre d'une phase à une autre. *Le lavage est lorsque le soluté est une impureté.*

Objectif de l'extraction liquide-liquide Le but d'une extraction liquide-liquide est de récupérer de manière sélective un composé particulier A dans un mélange contenant de nombreux solutés. L'extraction liquide-liquide est basée sur la différence d'affinité d'un soluté entre la phase aqueuse et un solvant organique. Le solvant d'extraction doit être non miscible avec le solvant de la solution d'origine et bien solubiliser le composé à extraire. C'est par exemple une extraction que l'on va faire très fréquemment à la fin d'une réaction de synthèse organique.

Choix du solvant d'extraction Pour extraire une espèce chimique d'une phase liquide, on choisit un solvant extracteur selon plusieurs critères on montre la slide

- l'espèce à extraire doit être plus soluble dans le solvant extracteur que dans la phase liquide d'origine
- le solvant doit être non miscible avec la phase liquide d'origine
- le solvant doit pouvoir permettre de respecter les règles de sécurité et l'environnement : le moins toxique possible.

Ainsi on choisit le cyclohexane

Solubilité du diiode dans l'eau et le cyclohexane
✍ JFLM 2

Précaution avec le diiode Prévoir un cristallisoir rempli de thiosulfate de sodium pour détruire le diiode en fin d'expérience, nettoyer si des taches jaunes apparaissent.

Présentation Vidéo : https://www.youtube.com/watch?v=r9yMj_Gb8rE On met une petite quantité de diiode (solide) dans de l'eau au sein d'une éprouvette. Après agitation on observe une légère coloration jaune de la solution témoignant du passage de diode dans la phase aqueuse. On observe néanmoins qu'il reste un peu de diode insoluble au fond du tube. On prélève un peu du surnageant que l'on met dans une deuxième éprouvette auquel on rajoute un peu de cyclohexane. On va donc utiliser le solvant S' comme solvant d'extraction pour A. L'idée est d'introduire le solvant S' dans le mélange et de mélanger. Une partie du composé A va se solubiliser dans S'. Puisque les deux solvants sont non-miscibles, ce mélange forme en réalité une émulsion (cf la vinaigrette). Lorsqu'on laisse reposer, on va alors avoir une décantation du système en deux phases. On fait un schéma d'ampoule à décanter avec les deux phases. On observe une coloration violette de la phase organique et une décoloration de la phase aqueuse traduisant le passage de diode dans la phase organique. Parler de la densité des solvants permettant de repérer les phases.

Réalisation pratique de l'extraction *Ne pas remplir l'ampoule au delà des 2/3.* On met le bouchon et on effectue un premier dégazage vers le fond de la hotte puis on agite pour augmenter la surface de contact entre les phases et on dégaze à nouveau. En effet, l'agitation mécanique chauffe le milieu par dissipation visqeuse, ainsi que la chaleur des mains de l'expérimentateur, ce qui augmente le quantité de gaz dans l'ampoule. Après agitation et dégazage, on pose l'ampoule à décanter sur un anneau fermement fixé et les phases se séparent par décantation. *Attention quand on fait couler ça peut partir sur le côté, remonter le bécher.* On peut effectuer des extractions successives pour augmenter la quantité d'espèce A transférée.

Bonus : quelle phase surnage ? Les solvants organiques chlorés ont une densité supérieure à 1 et se trouvent sous de la phase aqueuse. Le reste des solvants organiques (cyclohexane, éther-oxydes ...) se retrouvent au dessus. Pour être sûr, on peut introduire quelques gouttes d'eau pour voir à quelle phase elles s'ajoutent. Il est aussi possible d'ajouter quelques millilitres de solvant organique ou d'eau pour voir la phase correspondante augmenter de volume.

Bonus : si la décantation n'est pas efficace ? Il peut arriver que l'interface entre les deux phases ne soit pas nette et qu'il s'y forme une émulsion : quelques gouttes de phase aqueuse sont piégées dans la phase organique et inversement. Le problème peut parfois être résolu :

- en faisant pivoter l'ampoule autour de son axe au niveau de la partie inférieure
- en introduisant une baguette en verre pour agiter légèrement ;
- en ajoutant du solvant organique ou de l'eau ;
- en ajoutant une solution saturée de chlorure de sodium pour augmenter la densité de la phase aqueuse (si c'est la plus dense) ;
- en attendant car une émulsion n'est pas thermodynamiquement stable (mais peut parfois être cinétiquement très stable).

Si les méthodes précédentes sont inefficaces, le solvant d'extraction doit être changé.

Bonus : sécurité Les dangers sont liés aux surpressions dans l'ampoule. En effet, le mélange peut s'échauffer à cause de l'agitation et/ou de la chaleur dégagée par les mains de l'expérimentateur. De plus, le passage des composés d'une phase à l'autre peut être exothermique. Cela entraîne la vaporisation des solvants organiques volatils. Il est donc important d'ouvrir régulièrement le robinet lors de l'agitation et de ne jamais laisser bouchée une ampoule à décanter au repos. *Par ailleurs, l'ajout d'une solution de carbonate de sodium d'hydrogénocarbonate de sodium pour laver une phase organique contenant des espèces acides doit être effectué hors de l'ampoule (dans un erlenmeyer fermement attaché sous agitation vigoureuse) pour éviter une surpression trop forte à l'intérieur de l'ampoule, due au dégagement de dioxyde de carbone gazeux.*

Bonus : solvatochromisme Le solvatochromisme est la propriété d'une molécule à changer de couleur selon la polarité du solvant dans lequel elle est dissoute. Lors de l'augmentation de la polarité du solvant, on distingue le solvatochromisme négatif lié à un déplacement hypsochromique *i.e.* vers les longueurs d'onde plus courtes se

produit et le solvatochromisme positif, relatif à un déplacement bathochromique *i.e.* vers les longueurs d'onde plus longues). Le signe du solvatochromisme dépend de la différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité du chromophore. La règle de Kundt dit : "le maximum d'absorbance est déplacé vers les grandes longueurs d'onde lorsque l'indice de réfraction du solvant croit". On peut utiliser cet effet pour des capteurs optiques. Pour l'étudier, il faudrait regarder le champ cristallin Δ_o et l'effet des ligands (série spectrochimique).

Bonus : couleur du diiode ✍ Erdelyi 2012. En résumé : la couleur est expliquée par la formation d'un complexe à transfert de charge entre le diiode et le solvant qui agit en tant que base de Lewis ou donneur d'électrons. Une plus forte liaison de coordination implique une plus faible liaison I-I donc une plus faible fréquence d'absorption. L'eau est une meilleure base de Lewis que le cyclohexane donc la fréquence d'absorption décroit, la solution est jaune au lieu de violet. Free iodine dissolved in electron donating solvents, such as water or alcohol, gives brown solutions, whereas red-violet solutions are obtained when dissolving it in solvents of low basicity, such as carbon tetrachloride or benzene. The cause of the brownish colour of the solution was interpreted by Lachman as the formation of "molecule-solvent + I_2" complexes, in good agreement with the crystallographically proven I_2NH_3 complex. Upon addition of a Lewis base to an iodine solution, two pronounced changes occur in its UV spectrum : the visible transition undergoes a blue, hypsochromic shift, and a new band due to a charge transfer transition arises in the UV region. The colour of iodine solutions reflects the electron donating ability of the employed solvents. A stronger halogen bond results in lowered absorption frequency. Since the univalent positive iodine ion contains an unoccupied 5p orbital in the free state, the proximity of an electron-donor, for example, an oxygen, sulphur or basic nitrogen compound, would stabilize one of the ionic structures and thus destroy the electrical symmetry of such an iodine molecule, bringing about what is, in effect, a partial ionization of the iodine, with the positive end of the molecule stabilized by co-ordination with the donor molecule. The essential difference, therefore, between a violet solution and a brown one is that whereas in the former the iodine is present as symmetrical non-polar diatomic molecules, in the latter the iodine molecules are polarized by coordination with an electron donor molecule.

Bonus : passage du diiode en phase aqueuse ✍ Fosset expérimental. On peut faire passer de l'iode en phase aqueuse en ajoutant du KI, on forme I_3^-, soluble en phase aqueuse.

Bonus : état physique des dihalogènes F2, Cl2 sont gazeux dans les cntp, Br2 est liquide, I2 est solide car les interaction de London sont plus importantes que I2 est plus volumineux dont plus polarisable.

Coefficient de partage La question naturelle à se poser est alors : comment savoir quelle proportion de A peut passer dans S' ? Pour cela, on introduit une quantité appelée coefficient de partage, qui correspond à la constante d'équilibre de l'équilibre chimique

$$\mathrm{I_2(solvaté\ dans\ l'eau)} \leftrightharpoons \mathrm{I_2(solvaté\ dans\ le\ cyclohexane)} \tag{3}$$

$$K_0 = \frac{[I_2]_{éq}(cyclohexane)}{[I_2]_{éq}(eau)} \tag{4}$$

Nous allons chercher à faire une mesure expérimentale d'un tel coefficient de partage pour le cas du partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane

Importance du coefficient de partage pour les extractions La connaissance du coefficient de partage permet de quantifier l'efficacité de l'extraction. C'est important en industrie, lorsqu'on veut extraire des huiles alimentaires à partir de tournesol. Il est possible de les extraire par procédé mécanique (on parle d'huile vierge), mais il reste 6 à 14 % de l'huile dans la matière oléagineuse. En extrayant avec un solvant, comme l'hexane, il reste moins de 1% d'huile.

Mesure du coefficient de partage du diiode eau/cyclohexane
✍ Fosset MPSI p274, Daumarie (moins clair), compléments JFLM1 p246. *On peut tout faire en live, en préparant la courbe d'étalonnage.*

Préparation Nous utilisons une solution de diiode dans le cyclohexane c_0 =0.040 mol/L. Dans un erlenmeyer on mélange 20,0 mL de la solution de diiode dans le cyclohexane et 200 mL d'eau. L'erlenmeyer est vigoureusement agité pendant 30 minutes. Le contenu de l'erlenmeyer est transféré dans une ampoule à décanter, les phases aqueuse et organique sont clairement visibles. On fait la courbe d'étalonnage UV-visible en préparation.

Présentation On veut déterminer le coefficient de partage K_0. L'objectif est d'évaluer dans cette situation d'équilibre les concentrations en diiode dans la phase organique cyclohexane et dans la phase aqueuse afin de calculer le coefficient de partage. *On pourrait en évaluer un seul et en déduire l'autre en connaissant la masse introduite*

initialement, mais la mesure des volumes est peu précise.

Dosage de la concentration en diiode dans la phase organique par dosage par spectrophotométrie UV-visible Je suggère de mentionner le principe et de détailler le dosage de la phase aqueuse. Au pire, projeter la slide de Benjamin. Nous prélevons dans l'ampoule à décanter 1,00 mL de phase organique (phase supérieure compte tenu de la densité du cyclohexane égale à d = 0,779 à 20 °C) que l'on transfère dans une fiole jaugée de 50 mL, complétée jusqu'au trait de jauge par du cyclohexane. L'absorbance A_1 de la solution obtenue est mesurée pour une longueur d'onde égale à $\lambda = 520$ nm, correspondant au maximum d'absorption du diiode. Une gamme d'étalonnage a été préalablement déterminée à partir de solutions de concentrations connues en diiode dans le cyclohexane et a permis l'établissement d'une relation liant l'absorbance mesurée à $\lambda = 520$ nm et la concentration en diiode sous la forme : $A_1 = \alpha[I_2]_{orga}$. L'utilisation de cette relation linéaire et de la mesure A_1 permet, par étalonnage, d'estimer la valeur de la concentration en diiode dans la phase organique.

Évaluation de la concentration en diiode dans la phase aqueuse On titre le diiode dans la phase aqueuse par titrage du diiode par une solution de thiosulfate de sodium. On repère l'équivalence par colorimétrie, avec l'empois d'amidon. Vidéo : `https://www.youtube.com/watch?v=l7pdbIXMJXY` On peut suivre la progression, l'exploitation de Fosset : on donne la réaction de titrage, la concentration des réactifs, le volume à l'équivalence. Je propose de bien détailler pédagogiquement cet aspect au tableau.

Coefficient de partage On attend environ 70 pour le coefficient de partage à 20°C . Cette valeur montre bien que le diiode est beaucoup plus soluble en phase organique de type cyclohexane qu'en phase aqueuse. Ce résultat a été annoncé dans le paragraphe s'intéressant à la solubilité des substances dans les différents types de solvants. On traite les incertitudes comme dans le Daumarie.

Interprétation On trouve que le diiode est bien plus présent dans la phase organique que dans la phase aqueuse. On l'explique avec le raisonnement de la partie I. Le diiode est apolaire, aprotique comme le cyclohexane alors que l'eau est polaire et protique. *Plus généralement, la valeur de K dépend des deux phases en présence et des différentes interactions que peut créer le composé étudié avec chacune des deux phases (interactions de Van der Waals, liaisons hydrogène...)*

Bonus : solvants en synthèse organique On utilise des solvants pour la recristallisation, la CCM, le relargage...

↓ *On a vu la thermodynamique. Et la cinétique ?*

2.2 Cinétique et solvant

Le suivi durant 10 min, on le lance puis on explique ce qu'on fait.

Solvant et cinétique Le solvant peut influer sur la cinétique d'une réaction. Essayer de contextualiser avec les enjeux industriels. Il est important d'effectuer une étude cinétique à température fixée et connue.

Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle
✍ Daumarie, sauf qu'on ne fait pas varier la température.

Préparation Réaliser dans un bain thermostaté à 30 °C . En préparation, on fait un suivi cinétique de 10 min par conductimétrie dans 3 solutions (45%, 40% et 35% en pourcentage massique d'eau). En direct, on fait le suivi d'une réaction dans un mélange à 50 %.

Présentation On prépare 3 mélanges eau/acétone de 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 suivis conductimétriques successifs, on montre que la cinétique est plus rapide dans les solvants de plus grande fraction massique en eau. La première étape, cinétiquement déterminante, est une réaction d'ordre 1 par rapport au réactif tBuCl. L'avancement de la réaction obéit donc à l'équation suivante

$$\xi(t) = \xi_f(1 - e^{-k_1 t}) \tag{5}$$

En effectuant un suivi cinétique par conductimétrie, on peut déterminer k_1 pour différentes conditions expérimentales et ainsi étudier l'influence du solvant sur sa valeur. *Il faut vérifier que la conductivité atteigne un palier.*

$$\sigma(t) = \lambda_{H^+}\left[H^+\right] + \lambda_{Cl^-}\left[Cl^-\right] = (\lambda_{H^+} + \lambda_{Cl^-})\,\xi(t) \tag{6}$$

Exploitation La forme de la courbe confirme l'ordre 1 de la réaction. On détermine k_1.

Bonus : mécanisme et interprétation ✍ Daumarie. C'est important de le maîtriser pour les questions La réaction suit un mécanisme en deux étapes appelé substitution nucléophile monomoléculaire (SN1), suivie d'une déprotonation : La première étape aboutit à la formation du carbocation (CH3)3C+ . Il s'agit de l'étape cinétiquement déterminante, donc stabiliser cet intermédiaire aura pour effet d'accélérer la réaction en facilitant sa formation. Pour cela, il est judicieux d'utiliser un solvant à fort pouvoir dissociant qui favorise la séparation des charges : l'eau (ϵ_r = 78) et un solvant à fort pouvoir ionisant. Pour les halogénures secondaires, il y a compétition entre SN1 et SN2. C'est le solvant qui, par stabilisation du carbocation intermédiaire, favorise l'une ou l'autre réaction. Par exemple, le DMSO est un solvant de choix pour les SN2. Le postulat de Hammond ("Si deux états apparaissent successivement au cours d'un processus réactionnel et possèdent à peu près la même énergie, leur interconversion ne requiert qu'une faible réorganisations de la structure moléculaire.") permet de relier celle-ci à l'énergie de l'intermédiaire dans le cas d'une réaction endergonique. Suite à cette expérience mettant en avant la polarité du solvant, on peut rappeler l'influence de la proticité dans le cas d'une élimination. Dans une élimination, la polarité et la proticité du solvant permet d'augmenter la vitesse de réaction dans le cas d'une E1 et de faiblement la diminuer dans le cas d'une E2.

↓ *Il n'y a pas que la thermodynamique et la cinétique, mais l'aspec chimie durable.*

2.3 Solvants et chimie verte

✍ http://pedagogie.ac-limoges.fr/physique-chimie/IMG/pdf/CO2_Supercritique.pdf, https://www.gazettelabo.fr/archives/pratic/2007/124hitex.htm

Solvants et déchets Jusque là, on a parlé de solvants sans se préoccuper vraiment de leur toxicité. 80 à 90% des déchets de l'industrie pharmaceutique proviennent du solvant employé et l'utilisation des solvants est responsable de la moitié des émissions de gaz à effet de serre en chimie organique. *Les solvants non halogénés sont régénérés par distillation, évaporation sous vide ou par entraînement à la vapeur. Environ 70% du solvant est recyclé. Les solvants chlorés sont recyclés lorsqu'ils ont au plus 40 % en masse d'impuretés. Au-delà, la destruction, par incinération, est pratiquée. L'incinération produit HCl qui est récupéré. On sépare les solvants halogénés des non halogénés pour un traitement plus efficace : on veut savoir quand il faut gérer les gaz acides éventuellement produits.*

Solvants et toxicité CMR. Il y a donc une nécessité à trouver des solvants qui respectent mieux l'environnement et le vivant en minimisant les risques. C'est un des principes de la chimie verte : des solvants non toxiques, non polluants, recyclables ou valorisables.

Solvants et chimie verte De ce fait, la chimie verte encourage à limiter leur emploi à l'utilisation de solvants dits "verts" :

- Non toxiques/non polluants
- Recyclables/valorisables
- Leur utilisation/obtention/élimination est peu coûteuse en énergie

Enjeu du traitement du CO2 Le CO2 n'est pas toxique mais c'est un gaz à effet de serre qui contribue au réchauffement climatique. Il faut donc en minimiser les rejets anthropiques. *La biomasse en rejette inévitablement, et c'est normal : c'est le cycle du CO2.*

Bonus : Valorisation du CO2 par hydrogénation L'hydrogénation du CO2 est la réaction de CO2 avec H2 qui donne le méthane et l'eau (réaction de Sabatier). *Le dihydrogène vient du vaporeformage du méthane ou de l'électrolyse de l'eau de mer.* Le méthane peut servir de combustible (ou carburant mais cela rejette le CO2). L'hydrogénation peut aussi produire du méthanol qui sert à la synthèse d'autres produits chimiques, plastique...

Le CO2 supercritique comme solvant : extraction de la caféine Dans les domaines agroalimentaire et pharmacologique, l'extraction est une opération industrielle importante. Elle peut être réalisée selon trois procédés :

- extraction à l'eau (la moins efficace, peut dénaturer le goût)
- extraction par solvant organique (attention à la toxicité pour les aliments)
- extraction par solvant supercritique

Pour la fabrication de café décaféiné, la caféine on projette la formule a longtemps été extraite par le dichlorométhane (ou l'hexane), des raisons de santé (traces résiduelles du solvant, toxique), d'impact sur l'environnement, de coût et de saveur, ont motivé la recherche d'un nouveau procédé.

Fluide supercritique On peut utiliser la vidéo https://www.youtube.com/watch?v=GEr3NxsPTOA
Un fluide est dit supercritique lorsqu'il est placé dans des conditions de pression et de température au-delà de son point critique Montrer un diagramme de phase. Pour le CO2 : (P = 74 bar, T = 31 C). Ces fluides ont la particularité d'avoir une viscosité proche de celle d'un gaz mais une densité proche de celle d'un liquide donc une grande diffusivité. La pression est donc bien plus élevée que la pression atmosphérique, en revanche la température est presque la température ambiante, ce qui présente l'avantage de ne pas dégrader certaines molécules à extraire comme elles pourraient l'être lors d'une hydrodistillation. *Pour l'eau : (P = 221 bar, T = 374 C).*

Les CO2 supercritique comme solvant Le CO2 supercritique est apolaire aprotique. D'une manière générale, le CO2 supercritique permet de solubiliser des composés apolaires et de faibles poids moléculaires. Pas de solvant résiduel à la fin du traitement (évacuation sous pression atmosphérique) ; Non toxique ; Chimiquement inerte, pas de problèmes d'oxydation du produit ; Inodore ; Non inflammable ; Basse température critique.

Extraction au CO_2 supercritique Vidéo support : https://www.youtube.com/watch?v=oJa8dzE0LqE Le dioxyde de carbone supercritique permet de solubiliser la plupart des espèces organiques de faible masse moléculaire, comme la caféine. Pour cela en suivant la vidéo, on introduit l'espèce à traiter dans l'extracteur, le CO2 est acheminé vers l'extracteur après avoir été comprimé et chauffé (p>73 bar, T entre 30 et 40 C) pour qu'il atteigne un état supercritique. Dans l'extracteur, le fluide supercritique se charge en espèce extraites, qu'il solubilise. Puis on détend le CO2, qui est sous forme de gaz et perd ses propriétés de solvant. L'extrait tombe sous forme de gouttelettes et est récolté. Une fois l'extraction réalisée, une diminution de pression permet au fluide de se transformer en gaz, laissant ainsi la caféine pure. *Le dioxyde de carbone supercritique, avec une masse volumique de 0,9 g/cm3 a un pouvoir solvant comparable au benzène, toluène et chloroforme. Lorsque sa masse volumique est de 0,6 g/cm3 le pouvoir solvant est comparable à celui du diéthylether ou du pentaneCe précédé d'extraction est également utilisé pour débarrasser le houblon de son amertume ou le liège des chlorophénols et des chloroanisoles, responsables du goût de bouchon dans le vin.* Ce type de procédé présente également l'avantage de valoriser le CO2 , ce qui limite sa libération dans l'atmosphère.

Bonus : micronisation des médicaments La micronisation d'un solide est l'opération consistant à moudre des granulés jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine (grains de dimension 100 à 500 μm), mais aussi jusqu'à l'échelle du nanomètre. La biodisponibilité est la proportion d'une substance qui atteint la circulation sanguine sous forme inchangée **ODG:** La biodisponibilité du paracétamol est 60-70% par voir orale et 30-40% par voir rectale. La micronisation augmente la biodisponibilité. In the case of RESS (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), the supercritical fluid is used to dissolve the solid material under high pressure and temperature, thus forming a homogeneous supercritical phase. Thereafter, the mixture is expanded through a nozzle to form the smaller particles. Immediately upon exiting the nozzle, rapid expansion occurs, lowering the pressure. The pressure will drop below supercritical pressure, causing the supercritical fluid - usually carbon dioxide - to return to the gas state. This phase change severely decreases the solubility of the mixture and results in precipitation of particles. The less time it takes the solution to expand and the solute to precipitate, the narrower the particle size distribution will be. Faster precipitation times also tend to result in smaller particle diameters.

Bonus : Eau supercritique Avec l'eau supercritique, O2 et les composés organiques sont solubilisés. Les réactions d'oxydation sont favorisées (deviennent rapides et quasi-totales) augmentant ainsi la production de CO2. L'eau, une fois ramenée à l'état liquide présente des hétéroatomes qui pourront être traités en phase acqueuses par la suite.

Avantages L'avantage de l'utilisation de tels fluides est que cela ne produit pas d'oxydes d'azote ni d'oxydes de soufre qui sont des composés toxiques, polluants et qui contribuent à l'effet de serre. L'utilisation du dioxyde de carbone comme solvant d'extraction dans l'industrie agro-alimentaire présente plusieurs avantages : non toxique, bactéricide (tue l'odeur du liège dans les bouchons de liège), non inflammable, utilisable à des températures peu élevées (31 C) ce qui permet de traiter des produits sensibles à la chaleur. *7 à 8% des bouteilles sont dites bouchonnées c'est-à-dire qu'elles présentent un goût de bouchon. Ce sont des microorganismes vivant naturellement dans le liège qui produisent une molécule, le trichloroanisole responsable de ce goût. Or, 10 nanogrammes de cette molécule dans 1 g de liège suffisent pour avoir ce goût de liège.*

Complément : le Me-THF En chimie organique, on utilise par souvent le tétrahydrofurane (THF) pour la synthèse des organognésiens par exemple. C'est un solvant inflammables et irritant. C'est aussi un petrosolvant car il est obtenu à partir des composés du pétrole. Dans le cadre de la chimie durable, un autre solvant de même nature (chimique) existe désormais : le 2-méthyl-tetrahydrofurane (noté Me-THF). Il est aussi inflammable mais n'irrite pas les voies respiratoires et est obtenu à partir de la canne à sucre ce qui fait de lui un agrosolvant. De plus, il présente

de meilleures capacités d'extraction (donc on utilise moins de volume) que le THF pour des composés polaires, son isolement est plus facile et son recyclage aussi. Il améliore aussi les rendements de réaction.

Conclusion

Les solvants se distinguent les uns des autres par leurs propriétés microscopiques (polarité, proticité) et macroscopiques (permittivité).

- Le choix du solvant est déterminant pour le bon déroulement d'une réaction.
- Le solvant doit être sélectionné au regard de son impact biologique, énergétique et environnemental.
- Un choix judicieux de solvants permet d'augmenter le rendement et la pureté en synthèse organique.
- Qui se ressemble s'assemble

Ouverture : Recristallisation, CCM.

Compléments/Questions

Compléments

Technique	Propriété physique
Chromatographie sur couche mince	compétition éluant/substrat
Distillation	utilisation azéotrope éthanol-eau
Électrolyse	mur du solvant
Extraction liquide-liquide	miscibilité et partage
Mécanisme réactionnel	stabilisation IR
Réaction acide/bases	effet nivellement
Recristallisation	différence de solubilité chaud/froid
Spectroscopie	décalage des raies
Titrages	solvatochromie

(7)

Catalyse par transfert de phase De la même façon que le savon permet de solubiliser des résidus lipidiques en phase aqueuse, des molécules ont été développées pour contourner la différence de solvatation entre deux réactifs présents dans des phases non. Un exemple courant sont les sels d'ammonium quaternaires. En plus de permettre d'augmenter la vitesse de réaction, certains sels ont la propriété d'être chiraux ce qui permet une synthèse énantiosélective tel que celui de la (R)-phénylalanine. C'est une réaction d'alkylation de type SN2 entre la glycine et le 2-bromoethylbenzene. Elle est activée par la déprotonation en α de la glycine. L'ion est alors apparié avec le CTP ce qui induit une attaque préférentielle d'un seul côté.

Oxydation d'un alcool primaire en aldéhyde Il ne faut pas travailler en phase aqueuse car l'aldéhyde résultant de l'oxydation de l'alcool s'hydrate et sa forme hydratée est ensuite oxydée. Il faut donc travailler en phase organique, ce qui pose alors un nouveau problème car il faut trouver un oxydant soluble en phase organique. Le PCC (chlorochromate de pyridinium) en solution dans le dichlorométhane convient alors. Voir aussi réactifs de Sarret ou de Jones. Voir aussi catalyseurs de transfert de phase.

Glycérol Le glycérol est un sous-produit de la réaction de saponification, dont le but premier est de fabriquer du savon à partir de matières grasses animales ou végétales.

Force de l'acide chlorhydrique L'acide chlorhydrique HCl n'existe pas dans l'eau car il y est totalement dissocié en tant qu'acide fort. En revanche, HCl existe dans l'acide éthanoïque car il y est un acide faible. NH3 existe dans l'eau car il y est une base faible, mais n'existe pas dans l'acide sulfurique car il y est une base forte.

Questions

- **Hydrolyse du chlorure de tertiobutyle**Quel mécanisme réactionnel ? Ecrire le profil réactionnel en énergie. Quelle sont les coordonnées ? Justifier comment vous le construisez (2 intermédiaires réactionnels, des complexes activés, montrer l'énergie d'activation, quelle bosse est la plus haute). Quelle est l'étape cinétiquement déterminante ? Redessiner ce profil pour l'autre mélange de solvants (plus d'eau, moins d'acétone). Qu'est-ce qu'on peut tracer avec certitude ? (l'intermédiaire réactionnel est plus bas qu'avant). Pourquoi vous avez tracé le complexe activé plus bas en énergie aussi ? (postulat de Hammond) Enoncer le postulat.

- **Chimie verte** Vous avez parlé des solvants dangereux et de la recherche de nouveaux solvants. Décrire les pictogrammes sur la bouteille de cyclohexane. Quelles précautions doit-on prendre ? (mettre des gants entre autres, ce que je n'ai pas fait...) Quels autres solvants récents et verts sont utilisés (liquides ioniques), les décrire.
- 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 ?
- Dans l'expression de l'énergie d'interaction de Keesom il y a un facteur kT/h : à quoi c'est dû ? Ca explique le résultat ?
- **Acido-basiicité** Est-ce que HCl serait autant dissocié dans l'acide éthanoïque que dans l'eau ? Est-ce que l'acide éthanoïque est amphotère ? Ecrire la réaction d'autoprotolyse, comparer à l'eau. Première acidité -OH $pK_A \sim$ 4-5 plus bas que alcool car la base est stabilisée par mésomérie. Deuxième acidité en α du carbonyle $pK_A \sim$ 25-30. Basicité sur O de C=O, $pK_A \sim -6$. Le domaine de pH est donc -6 à 4.8
- Vous avez parlé du glycérol : comment on le produit ?
- 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 ?
- Quelle est la réaction de Cannizzaro ? (dismutation des aldéhydes)
- Quels sont les processus de solvatation 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 ?
- 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 ? Solvatochromisme.
- Comment faire passer l'iode en phase aqueuse ? Relargage.
- 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 ? Voir https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille6/LIQUIDIONIQU.htm.
- 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)
- Suite à une question dans la salle : 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 ?
- Etat physique des autres dihalogènes ? Expliquez pourquoi. difluor et dichlore gazeux dans les cntp, dibrome liquide. Ce sont les interactions de London, qui augmentent avec le volume qui expliquent la différence.
- Différence entre dipole instantané et induit ? Unité SI d'un moment dipolaire, ODG.
- Comment expliquer qu'une grande permittivité augmente le caractère dispersant ?
- Développer les problèmes environnementaux liés aux solvants.
- Comment les chimistes font pour rendre des polymères hydrophiles ?
- Où en est actuellement la recherche sur les solvants (je me suis lancé sur le CO2 supercritique ce qui a semblé lui convenir), propriétés d'un tel solvant, intérêt, traitement post-utilisation.
- 3 types de solvant ? polaire protique, apolaire aprotique et polaire aprotique. Donner un exemple de chaque. Pour le polaire aprotique, penser au DMSO.

- tapes autres que lors de la synthèse où interviennent les solvants ? (j ai parlé de relargage et de lavage, mais j'ai totalement oublié de parler de CCM et de recri..)
- Diode, quel forme à Tamb ? solide moléculaire. peut détailler ? origine cohésion, interaction en jeu (debye), force de liaison (10 kJ/mol). Sublimer à 60°C .
- 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/h : à quoi c'est dû ? (je crois pas...) 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 ? Ecrire la réaction d'autoprotolyse, comparer à l'eau. Vous avez parlé du glycérol : comment on le produit ? 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 ?
- Quelle est la réaction de Cannizzaro ? (dismutation des aldéhydes) Quels sont les processus de solvatation 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 ? Question sur le vocabulaire dans l'extraction liquide-liquide (normalement on jette l'eau du lavage, dans la réaction de Cannizzaro on la garde, quel est le terme approprié ?)
- Etat physique des autres dihalogènes ? Expliquez pourquoi. 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 ? Il m'a ensuite beaucoup fait développé mon exemple de la compétition SN1 et SN2 (je n'ai pas pensé à parler d'énergie d'activation ni justifié sa dépendance du solvant, il faut pousser les raisonnements jusque là). Comment les chimistes font pour rendre des polymères hydrophiles ? Où en est actuellement la recherche sur les solvants (je me suis lancé sur le CO2 supercritique ce qui a semblé lui convenir), propriétés d'un tel solvant, intérêt, traitement post-utilisation.
- 3 types de solvant ? polaire protique, apolaire aprotique et polaire aprotique. Donner un exemple de chaque. Pour le polaire aprotique, le DMSO mais j'ai donne de 2 methylTHF. Etapes autres que lors de la synthèse où interviennent les solvants ? (j ai parlé de relargage et de lavage, mais j'ai totalement oublié de parler de CCM et de recri..). Diode, quel forme à T amb ? solide moléculaire. peut détailler ? origine cohésion, interaction en jeu (keesom), force de liaison (10 kJ/mol). J'ai parlé aussi de sa capacité à se sublimer à 60 °C . Retour sur les liaisons H . ODG de l'énergie d'interaction, directivité de la liaisons, distance ?
- Exemple de l'utilité des solvants dans la vie de tous les jours ? (rencontre des réactifs) Solvants miscibles/non miscibles seulement ? Solvants polaires protiques, aprotiques ou apolaires seulement ? (non pour les deux, on peut avoir des cas intermédiaires). Quel est le type de solvant pour l'acétyl de-je-ne-sais-plus-quoi ? (partie polaire de l'acétyle mais apolaire de la chaine carbonée). Savez vous comment calculer autrement les incertitudes ? (j'ai fait une propagation classique sans racine carrée, je lui ai dit qu'avec la racine ça existait aussi et que c'était cette dernière méthode qui se répandait de plus en plus). Quelle est le nom de la réaction chimique dans la réaction de Cannizzaro ?(dismutation) Est-ce qu'on a la même chose avec un autre aldéhyde classique ? (je n'ai pas su retrouver la réaction qui se passait quand on a un H à la place du groupe phényl). Différence entre le cyclohexane et l'éther ? (en présentant, je croyais que le solvant était du cyclohexane, du coup j'ai tout démontré à partir de ça, et sur la paillasse je me suis rendue compte que c'était de l'éther. Manque de chance, avec la fatigue et le stress, j'étais incapable de redessiner la tête de l'éther, du coup je n'ai pas sû justifier que l'extraction liquide-liquide fonctionnait aussi avec l'éther). Connaissez-vous un appareil pour enlever le solvant une fois l'extraction faite ? (évaporateur rotatif).

Passage

Plan

Prérequis. Cinétique chimique. Loi Arrhenius. Mécanisme réactionnel

Solubiliser et extraire des composés. Solvants sont plus généraux. Exemples : eau, alcools comme l'éthanol.

Définition. Un solvant a différents rôles : (i) solubilisation (ii) mise en solution de réactifs pour permettre leur rencontre (iii) séparation, extraction ou purification (iv) caractère caloriporteur, véhicule la chaleur pour apporter ou retirer de la chaleur dans un milieu réactionnel.

Fil rouge. Dissolution du diiode dans le cyclohexane. Le solvant organique surnage pour l'instant. On agite, ça devient rose. Pourquoi le diiode est passé dans la phase organique ?

I) Propriétés et classification. 1) Propriétés physiques. Des solvants il y en a beaucoup, on veut les regrouper en catégories.

Effet de polarité. Dessin de H2O, du nuage électronique centré sur O. Effet d'ionisation induit par le moment dipolaire de l'eau **ODG:** 1.85 D. Les ions Cl- sont plutôt près de H et Na+ près de O.

Effet dissociant. $U \propto e^2/4\pi/\epsilon_0\epsilon_r r^2$. Paramètre important : ϵ_r à entourer. Plus ϵ_r est grand, plus U est petit et plus les ions peuvent s'éloigner facilement.

Proticité : lié à l'acidobasicité des solvants. Capacité des solvants à libérer des protons H^+ lors de la solubilisation.

Liaisons hydrogène : capacité de l'hydrogène à stabiliser les doublets non liants.

On a des critères de classification des solvants.

2) Classfication. Apolaire aprotrique (toluène). Polaire et aprotique (diéthyléther), polaire protique (eau).

On a des degrés de toxicité ou dangerosité (inflammable). Ils sont issus de l'industrie pétrochimique. On va discuter de nouveaux types de solvants. Chimie verte, principe énoncés à la fin du 20e siècle. Principes fondamentaux. Mise en évidence des principes liés aux solvants. ex 1) privilégier les réactions avec peu ou sans solvant.

3) Solvants chimie verte. CO2 supercritique : non toxique, recyclable mais 70 bar à 3O degré.

Autres exemples : 1,3 propanediol (synthétisé à partir du sucre de mais), (2-méthylTHF, sucre de canne).

Affinité en CCM. Solvatochromie en titrage. On va plutôt s'intéresser à la cinétique et à la mesure d'un coefficient de partage.

II) 1) Hydrolyse du 2-bromo-2-méthylpropane Hydrolyse du 2-bromo-2-méthylpropane qui donne le 2 méthylpropan-2-ol et les ions bromure et H^+.

Bécher thermostaté.

Lancement de l'expérience et on revient dessus ensuite.

2) Coefficient de partage du diiode eau/cyclohexane. Tout ne change pas de phase. Equilibre diiode en phase aqueuse et diiode en phase organique. Dégénérescence de l'ordre $k_{app} = k[I_2]_0$. On définit le coefficient de partage $\alpha = [I_2]_{aq}/[I_2]_{org}$.

Extraction liquide-liquide après décantation : les phases aqueuses et organiques sont séparées. Dilution 1/100.

Questions

- Pour une SN1 il faut polaire protique ou polaire aprotique ? Préférablement protique pour stabiliser le nucléofuge souvent chargé moins.
- Solvant protique apolaire ? Cela n'existe pas car protique implique polaire.
- Comment savoir si un solvant est dispersif on pas ? S'il est dispersif, les cations et anions sont libres. S'il est peu dispersif, les ions sont sous forme de paire d'ion. Pour distinguer les deux, on peut utilise la conductimétrie.
- SN2 : il faut solvant polaire car les réactifs sont souvent polaires et on veut les stabiliser.
- Comment vérifier que c'est bien une SN1 au lieu de le postuler ? On calcule le rapport des deux constantes de vitesse. Mais ici le k peut varier si la barrière énergétique change.
- Pourquoi le diiode préfère aller dans le cyclohexane, pourquoi il est (peu) soluble dans l'eau ? Soluble dans l'eau car I est volumineux est donc polarisable. Interaction de Debye avec l'eau. Mais peu favorisé car des liaisons H entre les molécules d'eau sont cassées pour être remplacées pour des liaisons VdW moins stabilisantes. D'où la solubilité faible. Il préfère aller dans le cyclohexane car il est apolaire et I- est apolaire : qui se ressemble s'assemble mais cela est expliqué car ici apolaire-apolaire donne des interactions de London plus forte.
- Bon nucléophile ? petit, chargé, doublet non liant ex : HO-. La nucléophilicité augmente en descendant dans la colonne des halogènes. Br- est un mauvais nucléofuge.
- Solvant de la synthèse magnésienne ? Organomagnésien : on veut un solvant base de Lewis pour stabiliser l'acide de Lewis qu'est l'organomagnésien.

- On entend des élèves parler de faire des explosifs avec acétone et eau oxygénée. Comment réagir ? En parler aux collègues et au proviseur. Parler des dangers : mains arrachées, brûlures.
- Exemple industriel de l'utilisation du CO2 ? Extraction de la caféine.
- Comment expliquerais-tu aux élèves que le CO 2 supercritique n'est pas dangereux/toxique ? Insister sur le fait que l'écosystème planétaire et le corps humain sont deux systèmes très différents, et que le CO 2 est présent naturellement dans l'atmosphère et créé par le corps humain. Il n'est donc pas toxique pour l'homme, dans une certaine gamme de concentration, comme toujours.
- Comment expliquer la solvatation dans un fluide supercritique ? "L'ajout d'un soluté dans un milieu fluide supercritique va entraîner une réorganisation des molécules de solvant afin de former une couche de solvatation autour des molécules de soluté. Cette organisation dynamique possédant des durées de vie extrêmement limitées (< 100 ps) ne peut être déconnectée des fluctuations locales de masses volumiques des fluides supercritiques.". Extrait d'une thèse sur le CO 2 supercritique. Il n'y a pas de modèle général, il est toujours phénoménologique à priori.
- Mécanisme de réaction pour l'hydrolyse ? SN 1 .
- D'autres propriétés des solvants ? On peut aussi discuter leur caractère acide, leur propriété oxygénée ou hydrocarboné, leur origine (chimie verte coucou) voire leur charge,...
- Pourquoi n'as tu pas présenté de solvants protique apolaire ? Ça n'existe pas. On pourrait cependant imaginer une molécule protique qui soit suffisamment symétrique pour que le moment dipolaire global soit nul, mais elle présentera tout de même des moments dipolaires partiels...
- Les solvants ont-ils davantage un effet sur la cinétique ou la thermodynamique ? Cela dépend de la situation. Il y a la différence de stabilité des réactifs et des produits qui dépend de l'interaction avec le solvant. Il y a aussi l'accessibilité des ions qui va influer sur la cinétique de la réaction et ce paramètre dépend de la dissociation/sovatation relative des ions. Par exemple avec les solvants polaires aprotiques, le cations sont fortement solvatés et pas les anions. Cela favorise la réaction SN 2 pour les halogénures secondaires. 9. Celle-ci est réalisée dans du dichlorométhane donc on a vu mieux pour la chimie verte, mais bon c'est un exemple qui boucle la leçon...
- Qu'est-ce que l'ionisation ? En présence d'un moment dipolaire, il y a stabilisation et séparation des ions.
- Quelle est la différence avec la solvatation ? C'est une chaîne d'effets : ionisation (sous effet d'un solvant polaire), dispersion (séparation spatiale des paires d'ions), puis solvatation ("complexation" des ions avec le solvant).
- Comment évaluer la dissociation ? Par conductimétrie on mesure la conductivité molaire partielle des ions qui dépend du cortège de solvant qui l'accompagne.
- Quand fait-on une SN 2 , quel type de solvant faut-il ? Aprotique et polaire.
- Quels sont les bons solvant pour une SN 2 et pourquoi ? Le Diméthylsulfoxyde (DMSO) qui stabilitse le carbocation.
- Exemple de SN 2 basique sur dérivé halogéné ? Le DMSO va solvater Na + et pas HO - (meilleur nucléophile que H 2 O car il est chargé), qui est alors disponible pour l'halogène (Cl -).
- Comment varie le caractère nucléophile dans la classification périodique ? Il augmente en descendant une colonne (sauf le Fluor qui est très réactif).
- Comment montrer que la SN est SN 1 et pas SN 2 ? Il faut comparer les coefficients k app et regarder s'ils dépendent de la concentration de chacun des réactifs.
- Pourquoi le diode est un peu soluble dans l'eau ? Car c'est une grosse molécule donc interaction de Debye (permanent-induit) sont plus grandes avec l'eau, mais il préfère aller dans le cyclohexane car ils sont tous deux apolaires.

Commentaires

- Faire une seule manip.
- Pour 1 mL, prendre un pipeteur de biochimie. Attention il faut atteindre le plateau : chauffer plus (40 degrés), 90/10 en volume d'eau pour que ça aille encore plus vite.

- Manip sur les solvants :
- (i) polaire/apolaire batons chargés eau/cyclohexane
- (ii) eau vs cyclohexane au microonde les vibrations du cyclohexane ne sont pas excitées.
- (iii) bouts de papier coloriés au graphite d'un côté. On les met dans mélange eau/Et2O, eau/cyclo. Le graphite fait du VdW avec les phases orga. La cellulose polaire interagit avec l'eau. A l'interface, les bouts de papier sont toujours à l'interface, du même côté et même sur le verre (silice) qui est polaire. On voit les interactions en vrai.

Bien donner les conditions expériementales : pourcentage en masse/
Cinétique : pas prendre des points toutes les secondes, ça fluctue trop.