

LC 15 Solvants

Introduction

Définition du solvant : liquide qui permet, après ajout des réactifs, d'obtenir une phase liquide homogène.

- ✚ **Commentaire : Prendre la définition générale du dictionnaire : « substance qui va permettre de dissoudre, diluer, extraire des espèces sans les modifier et sans se modifier lui-même. Convention mélange ou solution homogène.**

Une grande partie des réactions en chimie se fait dans des solvants et le plus souvent dans la même phase. Cependant cela n'est pas toujours le cas comme on peut l'illustrer via deux ces expériences :

- Expérience 1 : mélange eau-alcool, eau-huile, pastille de soude-eau et pastille de soude-huile. (certains solvant miscibles et d'autres non, certaines substances solubles dans certains solvants et pas d'autres)
- Expérience 2 : variation de la cinétique du photochromisme et solvatochromisme du 6 NO₂ BIPS en fonction du solvant utilisé (cyclohexane, THF, toluène et éthanol).

La leçon va avoir pour but d'expliquer ces deux expériences qualitatives et ensuite de voir l'application des solvants en chimie expérimentale.

I. Caractéristiques du solvant

1. Moment dipolaire

Il existe un moment dipolaire si il n'y a pas superposition du barycentre des charges négatives et positives, ce moment dipolaire est dirigé des charges négatives vers les charges positives. Les moments dipolaires peuvent être de différentes natures :

- Instantané : (exemple de l'eau) la différence d'électronégativité des atomes d'une molécule peut provoquer une asymétrisation des charges au sein de la molécule. Une telle molécule est dite polaire.
- Induit : (exemple du dioxygène) un champ électrique externe peut déformer le nuage électronique et donc faire apparaître un moment dipolaire. Une telle molécule est apolaire mais polarisable.
- Instantané : le nuage électronique autour des atomes n'est pas homogène en instantanée, il y a donc apparition d'un moment dipolaire instantané.

Ces moments dipolaires sont à l'origine de l'apparition d'interaction intermoléculaire du type ion-dipôle (-100kJ/mol) ou dipôle-dipôle (type Van Der Waals -5kJ/mol qui peuvent être de trois types (Keesom, London ou Debye)).

- ✚ **Commentaire : Pas nécessaire de parler des interactions de Van Der Waals (prérequis)**

2. Permittivité relative

- Définition : La constante diélectrique permet de modéliser de manière très simplifiée l'effet d'écrantage entre les espèces chimiques qu'induit le solvant. Elle apparaît dans la formule de coulomb :

On classe les solvants en fonction de leur pouvoir dissociant :

- : Faiblement dissociant (on peut rencontrer les ions par paires)
- : Moyennement dissociant
- : Fortement dissociant (les ions sont rencontrés séparément)
- Ordre de Grandeur : Pour le couple d'ion distant de à 300K on a :
-
-

Les deux énergies sont du même ordre de grandeur, de simples chocs suffiront à conserver l'ionisation.

3. Proticité

- Définition : un solvant protique est une molécule possédant un atome d'hydrogène fortement électronégatif (ex : H-OR, H-X,...). Un solvant aprotique ne possède pas cette propriété.

Un atome protique va être susceptible de former des liaisons hydrogènes avec des espèces fortement électronégatives/anions possédant un doublet d'électron : $A-H \cdots |B$

4. Classement de quelques solvants

(Cf transparent)

Solvant	ϵ (D)	Er	Protique	Polaire	Pouvoir dissociant
Cyclohexane	0	2	non	non	
Toluène	0,36	2,4	non	non	
Éther Diéthylique	1,15	4,2	non	oui	
Acide Éthanoïque	1,5	6,2	oui	oui	
Éthanol	1,7	24,3	oui	oui	
Eau	1,8	78,5	oui	oui	

- NB : On remarque que le caractère polaire d'un solvant est corrélé avec son caractère protique, de plus un solvant protique est forcément polaire.
- NB : il est bien de connaître un classement général de la polarité des solvants : Alcanes < éthers Oxydes < alcool < eau / acides carboxyliques

II. Dissoluton d'un composé

1. Ionisation et dissociation

- Etapes :
 - Ionisation : (favorisé par un solvant polaire/ionisant)
 - Dissociation : (favorisé par un solvant dissociant)

Cette étape n'a pas toujours lieu dans le cas d'espèces déjà ioniques ou lorsque le solvant n'est pas capable d'ioniser les espèces chimiques. On passe alors directement à l'étape de solvatation.

2. Solvatation

- Définition : La solvatation est le processus de formations d'interactions stabilisantes entre les espèces dissoutes et le solvant.

(Cf diapo)

charges solvant polaire		
ⓑ Solvatation d'anions/composés électro-négatifs possédant un doublet d'électrons dans un solvant protique	→ liaison hydrogène	
ⓒ Solvatation d'ions métalliques/composés organométalliques dans un solvant constitué d'atomes porteurs de doublets libres	→ formation de composés de coordination	
ⓓ Solvatation de substances polaires dans un solvant polaire	→ dipôle-dipôle	6-NO ₂ BIPS dans plusieurs solvants

a-

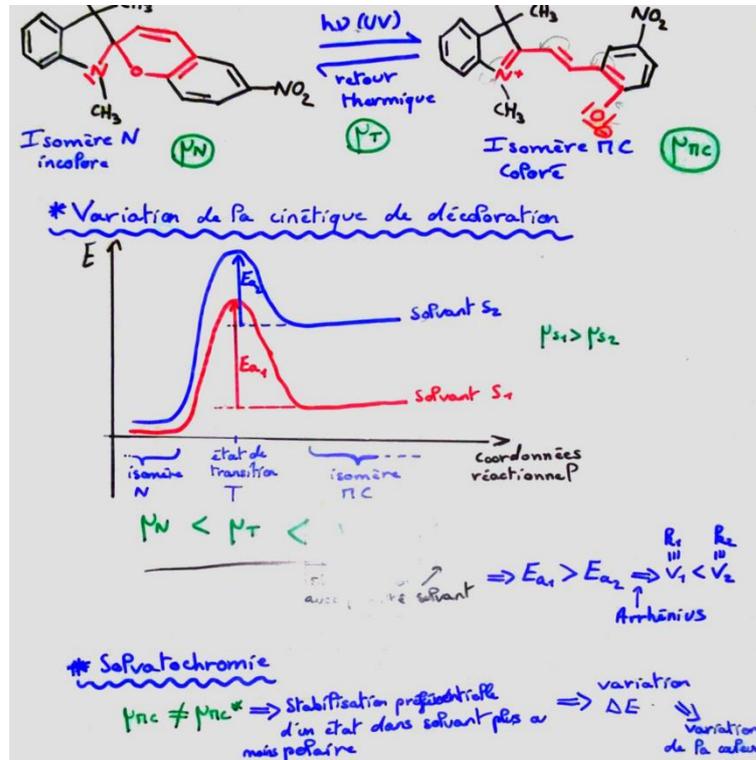
- Définition : Un électrolyte fort correspond à une espèce chimique qui aboutit à la solvatation totale des ions en solution. Ces derniers sont à l'origine de la conductivité électrique des solutions permettant de suivre un dosage par exemple.

b-

c-

d-

- Expérience 2 : retour au photochromisme et solvatochromisme du 6 NO₂ BIPS (Cf diapo)



- Définition : De manière générale dans l'eau cette étape de solvatation est appelée hydratation.
- ✚ **Commentaire : partie un peu confuse, essayer de plutôt séparer en deux parties telles dissolution des espèces neutres puis des espèces ioniques.**
- ✚ **Commentaire : peut-être parler des espèces hydrophobes en conclusion**

3. Solubilité d'un constituant, miscibilité entre deux solvant

Nécessité d'avoir une règle simple afin d'avoir un critère qualitatif sur la dissolution ou pas d'un constituant dans un mélange.

- Règle empirique : « Les semblables dissolvent les semblables »
- Expérience 1 : retour sur l'explication de la miscibilité ou non de deux solvants et de la dissolution ou non.

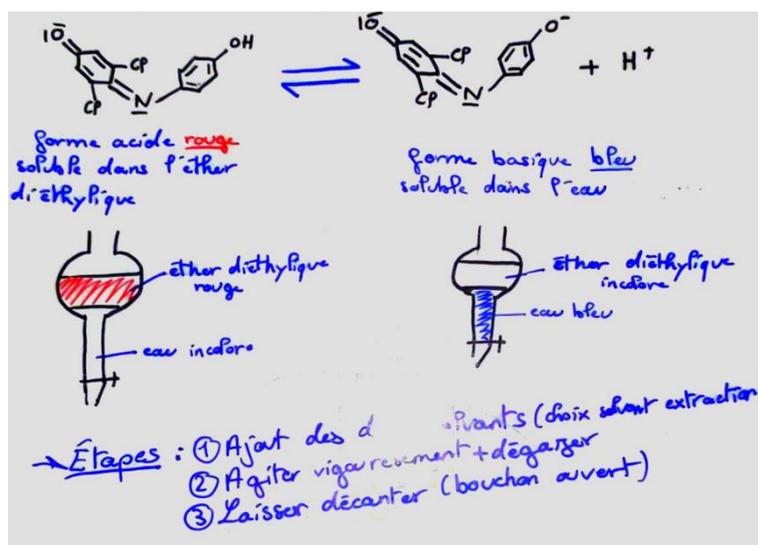
On donne un nom aux espèces solubles dans l'eau (solvant plus utilisé en chimie minérale).

- Définition :
 - Un composé hydrophile est un composé soluble dans l'eau
 - Un composé hydrophobe est un composé insoluble dans l'eau
 - Un composé amphiphile est un composé possédant une partie de sa structure hydrophobe (généralement une longue chaîne carbonée) et une autre insoluble dans l'eau (partie chargée) utilisé comme détergent puisqu'en formant des micelles ils peuvent solubiliser les huiles et graisses dans l'eau, il augmente également le caractère émulsant (exemple de la vinaigrette avec la moutarde).

III. Utilisation des solvants

1. Extraction liquide-liquide

- Principe : Utiliser judicieusement deux solvants non miscibles et des espèces chimiques ayant une solvation préférentielle dans un des deux solvants extraction d'une espèce en phase organique vers aqueuse ou lavage d'une solution organique par une solution aqueuse saturée en sel = relargage. Ces processus ont généralement lieu dans une ampoule à décanter
- Définition : Constante de partage caractérise l'affinité relative d'une espèce chimique pour les deux solvants : —
- ✚ **Commentaire : essayer de faire la détermination de la constante de partage en tant que manip quantitative. (cf Fosset, chimie tout en un pour le coefficient de partage entre du diiode et du cyclohexane, possibilité de faire passer le diiode en phase organique aussi (le diiode possède une autre couleur dans le solvant organique))**
- Expérience 3 utilisation d'une ampoule à décanter avec du 2,6 dichloroindophénol (Cf diapo)



- Etapes :
 - Ajout des deux solvants
 - Agitation vigoureuse et dégazage
 - Laisser décanter

2. Recristallisation

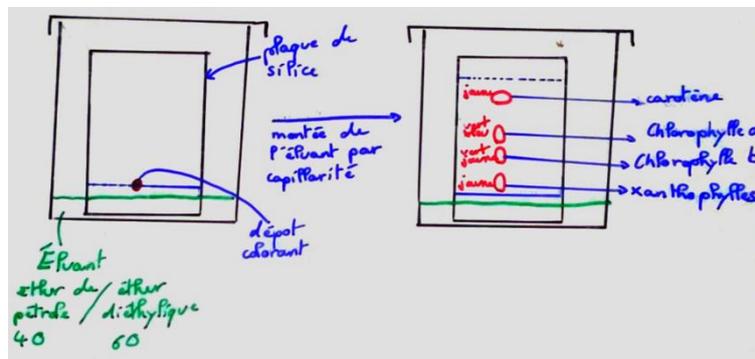
- Principe : Utiliser judicieusement la dépendance de la solubilité en fonction de la température et du couple solvant/espèce chimique choisi purification des solides.
- Etapes (du cas idéal : solide soluble uniquement à chaud dans le solvant et impuretés toujours solubles) :
 - Dissoudre le solide impur dans un minimum de solvant à chaud
 - Laisser refroidir

- Filtrer sur Buchner

✚ **Commentaire : remplacer cette partie par un suivi cinétique d'une réaction de photochromisme dans différents solvants. Ou cinétique d'une SN1 ou SN2.**

3. Chromatographie sur couche mince

- Principe : Utiliser la différence d'affinité des différents constituants d'un mélange entre une phase solide stationnaire polaire et une phase liquide mobile (= l'éluant) caractérisation ou séparation (chromatographie sur colonne) des différents constituants d'un mélange.
- Expérience 4 : Caractérisation et extraction de la chlorophylle des épinards. (Cf diapo)



- Définition : Le rapport frontal permet de caractériser les différentes espèces chimiques d'un mélange via la CCM : _____
- NB : couleur des feuilles en automne liée à la dégradation de la chlorophylle par des enzymes.
- ✚ **Commentaire : éviter la chlorophylle car la molécule est trop compliquée, faire plutôt par exemple le sirop de menthe.**
- ✚ **Commentaire : Mettre en évidence l'intérêt du solvant faire la CCM avec deux solvants différents.**

Conclusion

On a dans cette leçon introduit les bases à la compréhension des interactions entre solvant et espèces dissoutes pour ensuite étudier le processus de dissolution et voir une règle empirique qui permet de faire des prévisions quantitatives. En connaissant correctement ces processus on peut utiliser les propriétés des solvants en chimie expérimentale afin de purifier, extraire ou caractériser des espèces chimiques. Cependant il existe d'autres applications telles que la conductivité électrique des solutions, les catalyses par transfert de phase (réaction de Williamson),... Dans le cadre de la

chimie verte il faut aussi réfléchir aux solvants les moins toxiques possible (dans l'absolu l'eau) et lorsque cela est possible il est préférable d'effectuer des synthèses sans solvants.

Questions

- Qu'est-ce qu'une catalyse par transfert de phase ?
On veut faire réagir deux espèces chimiques qui sont dans deux solvants différents. Il faut donc soit agiter ou bien ajouter un composé qui augmente l'affinité d'une espèce pour l'autre phase (par exemple de l'ammonium quaternaire pour la réaction de Williamson).
- Pour la chromatographie sur colonne on utilise que du sable ?
On utilise généralement du sable de fontainebleau mais juste aux deux extrémités (sauf cas très rare où tout est rempli avec du sable), le milieu est généralement rempli avec de la silice en chimie orga.
- Sous UV la plaque de CCM est verte tandis que là où il y a les taches c'est sombre, pourquoi ?
Un agent fluorescent a été déposé sur la plaque, ce dernier permet d'absorber le rayonnement UV et émet ensuite dans le visible (vert), pour le papier c'est la même chose sauf que l'on émet dans le bleu à cause de la cellulose que l'on rajoute sur le papier afin qu'il soit bien blanc. Les taches sont par contre sombres car les substances qui s'accrochent à la silice la cache du rayonnement qui ne parvient plus à l'illuminer.
NB : il faut distinguer le rayonnement par fluorescence où la transition est permise et se fait d'un état singulet vers état singulet, cette transition est généralement rapide. Et le rayonnement par phosphorescence où la transition est non permise puisqu'elle se fait d'un état triplet vers un état singulet, cette transition est généralement lente.
- Ether de pétrole/éther diéthylique, pourquoi sont-ils miscibles ?
éther de pétrole (=mélange d'alcane extrais du pétrole au même niveau de distillation) ressemble à l'éther diéthylique (faible moment dipolaire).
- Pour la recristallisation on utilise le fait que la solubilité augmente lorsque la température augmente, est-ce toujours le cas ? Quelle grandeur faut-il regarder pour savoir cette dépendance avec la température ?
Pour le calcaire la solubilité diminue lorsque la température augmente. Pour prévoir cette dépendance il faut regarder l'enthalpie de réaction.
- Pourquoi dégazer lorsque l'on manipule l'ampoule à décanter ?
Car avec nos mains on chauffe légèrement le contenu de l'ampoule ce qui a pour effet d'évaporer un peu de solvant organique qui est ici de l'éther diéthylique qui a une température d'ébullition faible.
- Qu'est-ce qu'une émulsion ? Pourquoi est-ce opaque ?
La formation de bulles d'un des solvants vers l'autre. Opaque à cause de la diffusion de la lumière (comme le pastis)
- Comment faire une mayonnaise, est-ce possible sans moutarde ?
Eau (jaune d'œuf), huile + tensioactif (=citron de jaune d'œuf)
- Il existe une relation entre permittivité et polarité ?
Oui : relation de Debye .
- Différentes interactions de Van Der Waals ?
Keesom (permanent-permanent), Debye (permanent-induit) et London (instantané-instantané).

Remarques

- Ce qui est bien : plan classique et défendable, quelques calculs, mix entre chimie minérale et chimie organique.
- Ce qui est moins bien : Approximation de langage lié au stress et manque une réaction quantitative (constante de partage ou cinétique du 6 NO₂ BIPS par exemple).
- Essayer d'axer la leçon autour de solubilisation d'espèces neutres (sucre dans l'eau) et d'espèces ioniques (sel dans l'eau).
- Tout y est mais il faut plus utiliser les grandeurs du I dans le II et le III (ex : pourquoi ça migre dans le CCM et ça pourrait moins migrer avec un autre solvant (faire deux éluants pour montrer la différence d'affinité),...)
- S'éloigner des plans typiques des bouquins et faire III étudier la cinétique du 6 NO₂ BIPS et tout dérouler dessus (NB je me demande si ce n'est pas possible de faire la manipulation de l'ampoule avec le NO₂ BIPS dans un solvant organique peu polaire et l'extraire dans l'éthanol ou autre).
- Peut-être faire moins d'expériences en intro et surtout faire le sel et le sucre dans l'eau.
- En conclusion ne pas énumérer tout ce qui n'a pas été fait mais plutôt se concentrer et donner des exemples sur un point non abordé (chimie vert, catalyse par transfert de phase,...)
- « L'eau est le solvant le plus utilisé », oui dans la vie quotidienne mais pas en chimie organique.
- Pour la cinétique du 6 NO₂ BIPS utiliser en complément le Journal of Chemical Education (JCE)
- Pour aller plus loin « Loupy », « Atkins », « Gerschel » ou ampoule à décanter dans « Florilège, Daumarie ».

Bibliographie

- Dunot (calcul de la constante de partage)
- Hachette
- Florilège, Daumarie (ampoule à décanter)
- BUP 947 (Solvatochromisme du 6 NO₂ BIPS)
- Loupy
- Atkins
- Gerschel

BO PCSI :

2 - Molécules et solvants

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p>Description des entités chimiques moléculaires</p> <p>Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Liaison covalente localisée et délocalisée. Ordres de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente.</p> <p>Structure géométrique d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Méthode VSEPR.</p> <p>Liaison polarisée. Molécule polaire. Moment dipolaire.</p>	<p>Établir un ou des schémas de Lewis pour une entité donnée et identifier éventuellement le plus représentatif. Identifier les écarts à la règle de l'octet. Identifier les enchaînements donnant lieu à délocalisation électronique. Mettre en évidence une éventuelle délocalisation électronique à partir de données expérimentales.</p> <p>Représenter les structures de type AX_n, avec n ≤ 6. Prévoir ou interpréter les déformations angulaires pour les structures de type AX_pE_q, avec p+q = 3 ou 4. Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence ou non d'un moment dipolaire permanent. Déterminer direction et sens du vecteur moment dipolaire d'une molécule ou d'une liaison.</p>
<p>Forces intermoléculaires</p> <p>Interactions de van der Waals. Liaison hydrogène. Ordres de grandeur énergétiques.</p>	<p>Lier qualitativement la valeur plus ou moins grande des forces intermoléculaires à la polarité et la polarisabilité des molécules. Prévoir ou interpréter les propriétés liées aux conformations ou aux propriétés spectroscopiques d'une espèce. Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence d'interactions de van der Waals ou de liaisons hydrogène inter ou intramoléculaires.</p>
<p>Les solvants moléculaires</p> <p>Grandeurs caractéristiques : moment dipolaire, permittivité relative.</p>	<p>Interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux solvants.</p>
<p>Solvants protogènes (protiques). Mise en solution d'une espèce chimique moléculaire ou ionique.</p>	<p>Élaborer et mettre en œuvre un protocole pour déterminer la valeur d'une constante de partage. Justifier ou proposer le choix d'un solvant adapté à la dissolution d'une espèce donnée, à la mise en œuvre de certaines réactions, à la réalisation d'une extraction et aux principes de la chimie verte.</p>

Fiche de préparation aux séances labo de chimie pour l'agrégation de physique

Ces fiches sont à donner (format papier) à M. Jonathan Piard (Jonathan.piard@ens-cachan.fr) au plus tard une semaine avant la date prévue de la séance laboratoire. Si vous connaissez votre encadrant, vous pouvez également lui transmettre une copie de cette fiche par e-mail.

Séance labo du 03/12/2019.

En préparation pour la leçon LC, TS, Sépant

Binôme n° 5

Noms des élèves : WILD Lisa
VINCENT Benjamin

• Expérience n°1 : Phénanthroline... de... 6-NO₂-BIPS

• Références bibliographiques : -BUP n°347 p 371

• Produits chimiques :
-6-NO₂-BIPS (1,3,5-dihydro-1,3,5-triméthyl-6-nitrospiro)
-Solvants: Ethanol, THF, DMSO, Toluène

• Verre :
-cuvette (patte) ou petites fioles

- béchers

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

• Verre :
- Ampoule à décanter (avec bouchon et support)

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

-

• Expérience n°3 : Chromatographie sur colonne

• Références bibliographiques : Physique chimie 1^{er} S, programme 2019, collection Espaces Bords

- de web : schéma amande, chlorophylle

• Produits chimiques :
- échantillon à analyser par la colonne (mélange avec de la stéaric)

- éther de pétrole/éther diéthylique (60/40) (pour épinards)

- dichlorométhane

• Verre :
- tubes à essais

- béchers

- colonne de chromatographie (tenteau et sol de Fontainebleau)

- pat de confiture

- Erlenmeyer de 100 mL

• Matériel :
- pap de filtre, entonnoir, coton, sable de Fontainebleau

- sucre glace

- giffre

- pipette et matras

- pipette et matras

• Expérience n°4 : Synthèse... sans... sépant

• Références bibliographiques : 40 expériences illustrées de chimie générale

- Lorenz, E. Martini et

- Lorenz, E. Martini p 254

• Produits chimiques :
- 4-méthylcyclohexane (≈ 4 mL)

- 4-méthylcyclohexylalcoyle (≈ 4 mL)

- hydroxyde de sodium en pastilles (≈ 1 g)

- CH₂Cl₂/éther de pétrole (éluant)

• Verre :
- ampoule à décanter

- ballon de 25 mL

- bécher avec verre grille
- pat de confiture

• Matériel :
- plateau de chromatographie (sifa)
- chauffe ballon
- refroidissant
- chauffe ballon