

LC 15 : Solvants

Armél JOUAN, Géraud DUPUY

May 19, 2021

Niveau : CPGE

Prérequis :

- Interactions intermoléculaires (Van der Waals, liaisons hydrogène)
- Moment dipolaire
- Loi de Coulomb
- Constante d'équilibre thermodynamique
- Solubilité
- Extraction liquide-liquide

Extrait du B.O. PCSI-MPSI

Notions et contenus	Capacités exigibles
Description des entités chimiques moléculaires	
Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique Liaison covalente localisée Ordre de grandeur de l'énergie et de la longueur d'une liaison covalente Liaison polarisée, molécule polaire, moment dipolaire	Etablir un schéma de Lewis pour une entité donnée Relier la structure géométrique d'une molécule à l'existence d'un moment dipolaire ou non Déterminer sens et direction du moment dipolaire d'une liaison ou d'une molécule
Forces intermoléculaires	
Interactions de Van der Waals Liaisons hydrogène Ordres de grandeur énergétiques	Lier qualitativement la valeur plus ou moins grande des forces intermoléculaires à la polarité et à la polarisabilité des molécules Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence de force de Van der Waals ou de liaisons hydrogène intermoléculaires
Les solvants moléculaires	
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

Définition : Un solvant est une substance qui permet de diluer, dissoudre, ou extraire des espèces sans les modifier ni se modifier lui-même. Il est ultra-majoritaire par rapport aux autres espèces en solution.

Contextualisation: D'après un rapport INRS (Institut national de recherche et sécurité) de 2003, On consomme en France près de 550 000 tonnes de solvants par an dans toute l'industrie des procédés, et donc partiellement dans l'industrie chimique. C'est absolument énorme, et c'est donc un aspect essentiel de la chimie. Tâchons donc de comprendre comment choisir un solvant adéquat en chimie expérimentale. [1].

1 Propriétés des solvants [2]

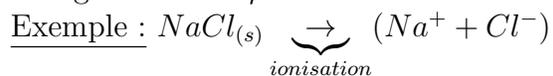
Tout d'abord, donnons nous des outils pour caractériser les solvants.

1.1 Polarité

Un solvant est dit **polaire** s'il a un moment dipolaire non nul : $\vec{\mu} \neq \vec{0}$

Diapo : Exemples de solvants polaires et apolaires.

Pouvoir ionisant : capacité d'un solvant à ioniser une soluté ionique en une paire d'ions. Il augmente avec μ .



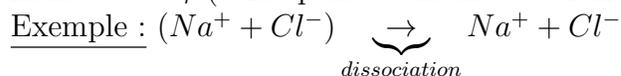
1.2 Permittivité relative ϵ_r

On définit ϵ_r à partir de la loi de Coulomb dans le solvant :

$$f = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d^2}$$

Exemple : pour l'eau $\epsilon_r \simeq 80$: la force d'attraction au sein d'une paire d'ions est divisée par 80.

Pouvoir dispersant : capacité d'un solvant à dissocier une paire d'ions. Il augmente avec ϵ_r (correspond à un effet d'écrantage)



1.3 Proticité

Un solvant est dit **protique** s'il possède des protons H susceptibles de former des **liaisons hydrogène**.

Diapo : Liaisons hydrogène dans l'eau et l'éthanol.

Solvatation : les molécules de solvant s'arrangent autour des espèces à solvater en formant des interactions (Van der Waals, liaisons hydrogène).

Remarque : pour des solutés moléculaires, les notions de pouvoir dissociant/pouvoir dispersant n'interviennent plus.

Vidéo (lien dans le diapo) : Solvatation de NaCl par l'eau.

Bilan :

- Les solvants solvatent bien les espèces qui leur ressemblent, ie. les interactions solvant-solvant et solvant-soluté sont semblables.
- Il en va de même pour la miscibilité de deux solvants.

Insister sur le caractère microscopique de la solvatation : un soluté va bien pouvoir s'insérer dans la matrice du solvant s'il forme avec lui des interactions microscopiques semblables à celle solvant-solvant. De fait, la cohésion de l'ensemble solvant-soluté sera similaire à celle du solvant seul.

Diapo : Classification de différents solvants en fonction de leur propriétés.

Exemple :

- eau et éthanol sont miscibles ;
- eau et cyclohexane sont non miscibles.

Transition didactique : On va à présent voir comment on peut choisir un solvant en fonction de nos besoins expérimentaux, à partir des propriétés qu'on a considérées.

2 Choix du solvant

On va voir ici quels sont les critères qui peuvent nous amener à choisir tel ou tel solvant selon nos besoins.

2.1 Solubilisation d'un composé: NaCl

Manipulation :

- 1 g de sel dans 25 mL d'eau : bien solubilisé
- 1 g de sel dans 25 mL d'éthanol : mal solubilisé, il reste du sel solide dans le fond du tube à essai

Diapo : Comparaison des propriétés des deux solvants : μ , $\epsilon_r \Rightarrow$ l'eau a un plus grand pouvoir dispersant que l'éthanol.

Le sel est plus soluble dans l'eau que l'éthanol.

2.2 Extraction liquide liquide d'un composé: I₂

Diapo : Principe de l'extraction, contextualisation de l'envie d'extraire un produit d'un brut réactionnel par exemple, schéma de l'ampoule à décantier, détails du protocole. Le diiode est polaire aprotique comme le cyclohexane, il y est donc a priori plus soluble que dans l'eau. On va chercher à le quantifier ici.

Manipulation : Montrer la décoloration de l'eau iodée quand on ajoute du cyclohexane (qualitatif), présenter l'ampoule à décantier avec les deux phases.



On définit la constante de partage de cet équilibre :

$$K_p = \frac{[I_{2(org)}]}{[I_{2(aq)}]}$$

Diapo : Schéma du titrage

Manipulation : Titration colorimétrique du diiode dans la phase aqueuse par le thio-sulfate de sodium

$$\begin{aligned}V_e &= \pm mL \\ [I_{2(aq)}] &= \pm mol/L \\ [I_{2(org)}] &= \pm mol/L \\ K_p &= \pm\end{aligned}$$

Diapo : Détails des calculs

Le cyclohexane solvate ?? fois mieux le diiode que l'eau : c'est donc un choix judicieux de solvant pour l'extraction liquide-liquide du diiode (comparer à une valeur tabulée pour K_p , voir [1])

2.3 Chimie Verte [4] ou solvatochromisme (switch avec la conclusion)

- Mentionner les 12 principes sans tous les citer
- Résumer l'idée générale en quelques aspects: Faire moins de déchets, limiter le superflu, rendre la chimie moins toxique...
- Comparer l'évolution de l'utilisation de certains solvants. Passer du toluène au cyclohexane. Passer du méthanol à l'éthanol. Utilisation du limonène, voire ne pas utiliser de solvants du tout
- Exemple du chlorure de tertio-butyle (cf Blanchard)
- Selon le rapport INRS, 14.7% des travailleurs français seraient exposés à des solvants potentiellement toxiques donc c'est un enjeu de taille.

Conclusion de la leçon

Ouverture vers le solvatochromisme (ou bien la chimie verte, switch avec 2.4) (exemple de propriétés variant d'un solvant à l'autre : spectre d'absorption et cinétique). Exemple possible : Décoloration du 6-NO₂-BIPS ([5], [6])

Manipulations

- Solubilité du sel dans l'éthanol (qualitatif, en direct)

- Calcul de la constante de partage à partir du titrage (quantitatif, en direct) de la phase aqueuse de l'extraction (faite en préparation : commencer par cette expérience là !). Pour le protocole, [1]. **Attention : ne pas mettre autant de diiode qu'indiqué : 0,25 g au lieu de 1 g dans 100 mL de cyclohexane, sinon quoi la dissolution prend du temps.**
- Solvatochromisme [6] (Calcul des constantes de vitesse de la décoloration du 6-NO₂-BIPS):
 - 6-NO₂ BIPS solide, lampe UV, cuves de spectro en quartz (ou petite fioles en verre si on veut faire l'expérience qualitativement), acétone, acétate d'éthyle
 - Mettre 5 mg de solide dans des cuves de spectro en quartz (sinon les solvants organiques rongent les cuves en plastique), compléter avec le solvant.
 - Acquérir les spectres UV-visible pour l'isomère N (et l'imposer comme ligne de base), puis l'isomère MC après irradiation à la lampe UV, noter les λ_{max} associés, dans chacun des deux solvants.
 - Irradier de nouveau la cuve puis lancer une acquisition de cinétique au $\lambda_{max,MC}$
 - Faire le traitement de données d'une cinétique du 1er ordre, voir [6]

Bibliographie

- 1 Florilège de Chimie Pratique : pour l'extraction liquide-liquide et le titrage.
- 2 Chimie PCSI - nouveau programme, collection prépas sciences, édition ellipses : pour les définitions.
- 3 Chimie PCSI - MPSI, tout-en-un, De Boeck
- 4 Rapport INRS: Chercher sur google "solvants inrs consommation 550000 tonnes"
- 5 BUP - Le photochromisme : définition et applications
- 6 Protocole de suivi de la décoloration du 6-NO₂-PIBS :
http://www.armelmartin.mon-site-a-moi.fr/doc/tipe/2-BUP_Spiro.pdf

Questions/remarques

- Pourquoi y a-t-il coloration lors de l'irradiation UV ? Système d'électrons π conjugués qui décale la transition dans le visible (l'énergie de la transition diminue car des OM vides se rapprochent, et donc λ augmente)

- *Peut on avoir une réaction entre deux réactifs qui ne sont pas solubles dans un même solvant ?* Catalyse par transfert de phase, réaction à l'interface.
- *La force de Coulomb est divisée par 80 par rapport à quoi ?* Par rapport au vide.
- *Ordre de grandeur des énergies des forces de VdW, des liaisons hydrogène ?*
- *Différentes interactions de VdW ? Laquelle est la plus intense ?* Keesom, Debye, London. London est la plus intense (pas très intuitif, à retenir donc).
- *De quels autres paramètres dépend la solubilité ?* La température (en général augmente avec T, contre-exemple du calcaire).
- *Intérêt du thiodène dans le titrage ?* Permet de mieux repérer l'équivalence : au lieu d'une décoloration progressive, on a une décoloration brusque. Le diode "libre" est d'abord consommé, puis celui complexé avec l'empois d'amidon. C'est pour cela qu'il ne faut pas trop mettre de thiodène : on consomme ainsi le diode complexé avec le thiodène à l'aide d'une goutte de titrant, et la décoloration se fait donc à la goutte près.
- *Caractéristiques d'une réaction de titrage ?* Quantitative, rapide, et univoque (prépondérante par rapport à d'autres éventuelles réactions). Bien calculer le K° associé !
- *Définition de l'équivalence d'un dosage ? Différentes sources d'incertitudes du titrage ?*
- *Précision sur la dangerosité de certains solvants ?*
- *Autres types de miscibilité ?* Miscibilité partielle.
- *Quel phénomène observe t-on lorsqu'on agite deux solvants non miscibles ?* Émulsion : formation de gouttes d'un solvant dans l'autre (on l'observe dans la manip de calcul de la constante de partage). On peut ajouter un tensioactif pour stabiliser les gouttes.