

LC10 – SOLVANTS (CPGE)

19 juin 2021

Corentin Naveau & Simon Jeanne

Niveau : MPSI

Prérequis

- Équilibre chimique
- Électronégativité
- moment dipolaire

Expériences

- ☛ solubilité du sel dans l'eau et dans l'éther
- ☛ Coefficient de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane

Table des matières

| | | |
|----------|---------------------------------|----------|
| 1 | Différents solvants | 2 |
| 1.1 | Polarité | 2 |
| 1.2 | Permittivité relative | 3 |
| 1.3 | Solvant protique | 3 |
| 2 | Propriétés des solvants | 3 |
| 2.1 | Solubilité | 3 |
| 2.2 | Miscibilité | 3 |
| 2.3 | Chimie verte | 4 |

Attention, PCSI et PC ne sont pas des CPGE, le jury peut ne pas apprécier qu'on suive ces programmes. On se place au niveau MPSI.

2. Molécules et solvants

| Notions et contenus | Capacités exigibles |
|--|---|
| Description des entités chimiques moléculaires | |
| Schéma de Lewis d'une molécule ou d'un ion polyatomique. Liaison covalente localisée. Ordres de grandeur de la longueur et de l'énergie d'une liaison covalente. | Établir un schéma de Lewis pour une entité donnée |
| Liaison polarisée. Molécule polaire. Moment dipolaire. | 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. |
| Forces intermoléculaires | |
| Interactions de van der Waals. | Lier qualitativement la valeur plus ou moins grande |

© Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche, 2013

29

<http://www.enseignementsup-recherche.gouv.fr>

| | |
|---|--|
| Liaison hydrogène. Ordres de grandeur énergétiques. | des forces intermoléculaires à la polarité et la polarisabilité des molécules. Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence d'interactions 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

La plupart du temps, en TP, on fait de la chimie en phase aqueuse. On écrit nos équations de réaction et souvent on ne note même pas l'espèce la plus abondante : l'eau ! Est-ce à dire que le solvant est neutre, qu'il n'importe peu ? Et bien non, la chimie sera très différente si on change de solvant. C'est ce que nous allons étudier aujourd'hui.

Expérience : on place un peu de sel dans de l'eau et dans de l'éther. Le sel ne se dissout pas dans l'éther ! Il y a donc bien une certaine importance du solvant

1 Différents solvants

Commençons par voir les différentes propriétés des solvants.

1.1 Polarité

Lorsqu'un solvant est composé d'atome d'électronégativités différentes, il se crée autour de la molécule un champ dipolaire : l'atome le plus électronégatif est chargé négativement, celui le moins électronégatif est chargé positivement. Le moment dipolaire $\vec{p} = \sum q_i \vec{r}_i$ s'exprime en Debye (1D=3.34e-30 C.m).

Ordres de grandeurs :

- eau : p=1.8D (fort)

- acétone : $p=2.9D$ (fort)
- cyclohexane : $p=0D$ (faible)
- tétrachlorométhane : $p=0.4D$ (faible)

Un solvant avec un fort moment dipolaire est dit polaire. Sinon, il est dit apolaire.

Plus un solvant est polaire, plus les interactions de van der Waals (interaction dipôle-dipôle) sont fortes.

1.2 Permittivité relative

Un solvant est caractérisé par sa permittivité relative. En effet, deux ions chargés exercent l'un sur l'autre une force électrique de potentiel $U = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$. Plus la permittivité du solvant est forte, plus les ions sont "aveugles" les uns aux autres. On dit que le solvant est "dissociant". Pour ϵ_r inférieur à 10, on dit que le solvant n'est pas dissociant. Entre 10 et 40 il est moyennement dissociant, au-delà de 40 il est fortement dissociant.

- eau : $\epsilon_r = 78.5$
- éthanol : $\epsilon_r = 28.4$
- cyclohexane : $\epsilon_r = 2$

1.3 Solvant protique

Un solvant est dit protique s'il possède au moins un hydrogène capable de faire une liaison hydrogène. Cela signifie que cet atome d'hydrogène doit être chargé : pour être protique, un solvant doit être polaire. On peut montrer l'animation de la dissolution du sel dans l'eau.

Les solvants protiques sont également capables de céder leur hydrogène chargé : ils peuvent intervenir en tant que acide dans une réaction.

Finalement, on peut classer les solvants en trois catégories : les apolaires, les polaires aprotiques et les polaires protiques.

| | polaire | apolaire |
|-----------|-------------------------------|----------------------|
| protique | eau, éthanol | X |
| aprotique | acétone, Dichlorométhane, THF | Cyclohexane, Toluène |

2 Propriétés des solvants

2.1 Solubilité

Que se passe-t-il exactement lorsqu'on dissout du sel dans l'eau ? Cela se produit en 3 étapes : ionisations (par pour le sel qui est déjà ionique), dissociation (les ions s'éloignent), solvatation (les ions forment des interactions électrostatiques stables avec le solvant). Remonter l'animation pour illustrer.

L'eau dissout bien le sel car l'eau comme le sel sont polaires : les interactions de van der Waals sont fortes et permettent la dissolution du cristal de sel.

On peut généraliser : une espèce sera facilement dissoute dans un solvant si l'espèce et le solvant ont des propriétés similaires, et donc partagent le même type d'interaction.

Expérience : Coefficient de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane. Le diiode est apolaire : il interagit mieux avec le cyclohexane polaire qu'avec l'eau (protocole chimie tout en un MPSI PTSI, Fosset p274)

Petite modif par rapport au protocole du livre : on ne dose pas le diiode dans le cyclo (trop long). On se contente de mettre des quantités (mesurées précisément) de diiode, d'eau et de cyclo dans un erlenmeyer (viser un peu plus de 0.02mol/L de diiode dans le cyclo), et on agite (on évite ainsi de faire plusieurs dissolutions longues, comme dans le livre : la on fait dissolution et partage en même temps!). On extrait la phase aqueuse avec une ampoule à décanter, et on la titre avec du thiosulfate de sodium. Comme on connaît toutes les quantités de matière introduite, on en déduit la concentration dans la phase aqueuse ET dans le cyclo, et on a le coefficient de partage (autour de 70).

Le diiode dans le cyclohexane doit être neutralisé avec le thiosulfate avant de pouvoir être jeté!

Le diiode est apolaire, il est beaucoup plus soluble dans un solvant apolaire que dans l'eau.

2.2 Miscibilité

De la même manière, les solvants avec des propriétés proches seront miscibles, comme l'eau et l'éthanol. Les solvants avec des propriétés éloignées ne sont pas miscibles (eau cyclohexane).

2.3 Chimie verte

Qu'est-ce que la chimie verte ? La chimie verte est une chimie qui se préoccupe de l'environnement et du développement durable et est décomposée en 12 principes. Le cinquième principe stipule qu'il faut essayer de limiter l'utilisation et la dangerosité des substances chimiques auxiliaires.

En fait, d'autres principes sont applicables aux solvants, sur l'économie et l'impact environnemental... Les solvants sont très utilisés en chimie (56% des déchets issus de l'industrie pharmaceutique, Augé, Chimie verte) mais présentent plusieurs défauts. Idéalement, on s'en passe : synthèse d'une chalcone (TP de chimie organique 3 : mélange de 2 liquides purs + catalyseur solide).

Mais on peut aussi réduire la dangerosité et l'impact environnemental des solvants :

- CO₂ supercritique. On utilise les déchets de l'industrie chimique (CO₂) pour en faire un solvant apolaire, non-toxique, non-polluant, non-inflammable et recyclable. C'est notamment utilisé pour extraire la caféine.
- méthyltétrahydrofurane : Issu du sucre de canne et constitue une alternative au THF qui est un dérivé pétrochimique. Il est de plus moins toxique.
- Les liquides ioniques : Sels à l'état liquide (par exemple un petit anion et un gros cation qui cristallise donc mal). Ceci permet d'avoir un solvant non inflammable, et peu volatil. Non soluble avec solvant orga donc permet des extractions (organomagnésiens...)

Conclusion

Nous venons de voir que le choix du solvant est très important en physique ! Certains réactifs ne seront solubles que dans certains solvants, ce qui peut être gênant pour réaliser certaines réactions !

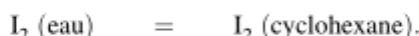
Néanmoins, on peut aussi utiliser les propriétés des solvants à notre avantage. Citons en vrac quelques techniques :

- La séparation liquide-liquide : on utilise la différence des coefficients de partage de deux produits pour les séparer (l'un va dans un solvant, l'autre dans l'autre).
- Recristalisation : on utilise un solvant dans lequel le produit d'intérêt est soluble à chaud, mais pas à froid. Lors de la recristalisation, les impuretés solubles à chaud ET à froid restent dans le solvant.

Nous étudierons cela plus en détail dans la leçon "Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)".

Mesure expérimentale d'un coefficient de partage

Nous proposons ici la mesure expérimentale d'un **coefficient de partage** entre deux solvants. Le cas étudié est le partage du diiode entre le solvant eau et le solvant cyclohexane. Le coefficient de partage correspond à la constante associée à l'équilibre :



Nous utilisons une solution de diiode dans le cyclohexane ($c_0 = 0,040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$). 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. L'objectif est d'évaluer dans cette situation d'équilibre les **concentrations en diiode** dans la phase organique cyclohexane ($[I_2]_{\text{orga}}$) et dans la phase aqueuse ($[I_2]_{\text{aq}}$) afin de calculer le coefficient de partage défini par :

$$K^\circ = \frac{[I_2]_{\text{orga}}}{[I_2]_{\text{aq}}}.$$

- Évaluation de la concentration en diiode dans la phase organique

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 $\lambda = 520 \text{ nm}$, 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 $\lambda = 520 \text{ nm}$ et la concentration en diiode sous la forme :

$$A = \alpha [I_2]_{\text{orga}}.$$

L'utilisation de cette relation linéaire et de la mesure A_1 permet d'estimer la valeur de la concentration en diiode $[I_2]_{\text{orga}}$ dans l'échantillon initialement prélevé dans l'ampoule à décanter par :

$$[I_2]_{\text{orga}} = 50 \frac{A_1}{\alpha}.$$

- Évaluation de la concentration en diiode dans la phase aqueuse

Nous prélevons le volume $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ de phase aqueuse dans l'ampoule à décanter. Cette solution est titrée **par une solution de** thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) de concentration $c = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Au moment où la solution devient jaune pâle, on ajoute quelques gouttes d'un indicateur coloré (type empois d'amidon) donnant une coloration marquée avec le diiode (coloration bleutée). L'équivalence du titrage est détectée par la disparition de la couleur de l'indicateur coloré. Le volume de titrant versé (solution de thiosulfate de sodium) est alors égal au **volume équivalent** v_{eq} . La réaction de titrage est une **réaction d'oxydoréduction** (voir chapitre 9 *Oxydo-réduction*) totale et rapide dont l'équation-bilan s'écrit :



L'équivalence du titrage correspond à une mise en présence de réactifs dans les **proportions stœchiométriques** :

$$\frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = n(I_2 (\text{aq}))$$

ou encore :

$$\frac{c v_{\text{eq}}}{2} = [I_2]_{\text{aq}} V_0$$

5

qui permet le calcul de la concentration en diiode dans la phase aqueuse $[I_2]_{\text{aq}}$.

- Valeur du coefficient de partage

Les deux concentrations en diiode dans chacune des deux phases permet de calculer le coefficient de partage. Le résultat obtenu est de l'ordre de $K^\circ \sim 70$ 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.