

5-L-Solvants

Bibliographie :

- j'intègre PCSI – B.Fosset (DUNOD)
- Tec et doc BCPST - Migeon

Intro : Carte Mentale (démarrer en disant qu'on utilise des solvants au quotidien, sucre dans l'eau ... solvant et soluté)

Le rôle du solvant est multiple en chimie. Il peut servir en tout premier lieu à dissoudre les réactifs intervenant dans une réaction chimique et à permettre la rencontre des molécules réagissantes, mais il peut être utilisé dans un objectif de purification et d'isolement (extraction et séparation). (1)

Le problème essentiel est de savoir quels sont les solutés qui seront **efficacement solvato**. La **solvatation** d'un soluté est une étape de création d'interactions attractives stabilisantes entre le solvant et le soluté.

Et pour cela il va falloir estimer les propriétés du solvant (2)

Enchaîner avec (3)

Post Bac :

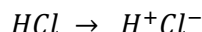
Le solvant le plus utilisé est l'eau, c'est aussi le plus approprié en ce qui concerne le respect de l'environnement (chimie verte)

1. Dissolution dans le solvant eau (polaire et protique).

Pour cette étude nous allons utiliser un composé partiellement ionique le chlorure d'hydrogène (HCl), possédant un fort caractère δ^+ sur l'atome d'hydrogène et un fort caractère δ^- sur l'atome de chlore (donc polaire)

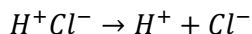
Cette dissolution s'effectue en 3 étapes :

- **Etape d'ionisation** : création de paire d'ion favorisé avec solvant ayant un fort moment dipolaire. (c'est le cas de l'eau)



Remarque : cette étape n'a pas lieu pour les composés initialement ioniques

- **Etape de dissociation** : séparation de la paire d'ion



Cette étape est d'autant plus forte que le solvant possède une permittivité relative importante, on parle alors de solvant dissociant (c'est le cas de l'eau). Cela s'explique par le fait que dans le solvant la force coulombienne (électrostatique) qui s'exerce entre les 2 atomes chargés s'exprime :

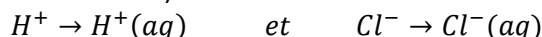
$$f = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{qq'}{r^2}$$

Cette force électrostatique est presque 80 fois plus faible de l'eau ($\epsilon_r=80$) que dans l'air.

De simple choc avec le solvant sont suffisant pour séparer les 2 ions (calcul possible en utilisant l'agitation thermique $k_B T$)

La dissociation est un processus endothermique (je crois que c'est lié au fait que pour séparer les ions il faut apporter de l'énergie au système)

- **Etape de solvatation** : établissement d'interactions attractives stabilisantes entre les ions et le solvant (hydratation dans le cas de la molécule d'eau)

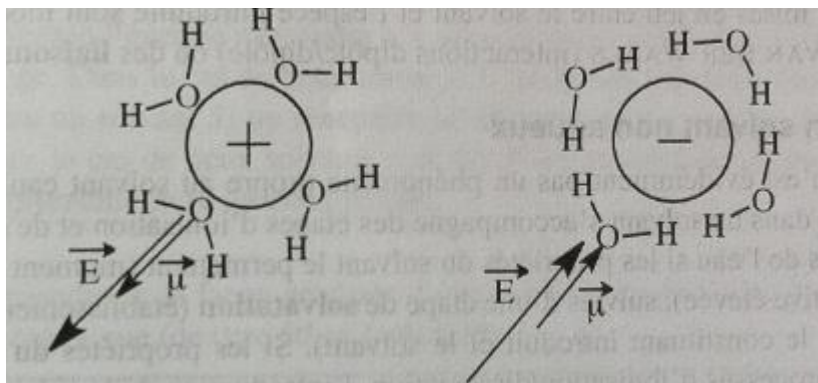


X(aq) représente une entité solvaté

Il s'agit d'interactions ion/dipôle qui tendent à aligner le champ E créé par l'ion avec le moment dipolaire de l'eau.

Energie électrostatique : $U = -\vec{\mu} \cdot \vec{E} = -\mu \times E \times \cos \theta$

On dérive par rapport à θ pour avoir les positions d'équilibre, et on dérive une seconde fois par rapport à θ pour avoir les conditions d'équilibre stable et instable. On a un équilibre stable lorsque $\vec{\mu}$ et \vec{E} sont alignés (voir démo en annexe)



La solvation est un processus exothermique, car comme il stabilise le milieu en abaissant son énergie.

Remarque : dans certains cas (ion fluorure) ce sont les liaisons H qui contribuent le plus efficacement au phénomène de solvation. (voir SN1)

Electrolyte fort : substance ionique(ou partiellement) dont la dissolution se traduit par un passage total en solution sous forme d'ions solvatés (cas HCl)

Electrolyte faible : si on a un équilibre entre les composés non dissocié électriquement neutre et les espèces ioniques solvatées.

La mise en solution ne s'accompagne pas obligatoirement de l'apparition d'ion (éthanol dans l'eau). Le processus se limite à la solvation et les interactions mis en jeu sont des interactions de Van der Waals ou des liaisons hydrogène.

Faire le diagramme d'énergie, mais je ne vois pas où le trouver et je ne sais pas si c'est réellement nécessaire.

2. Choix du solvant en chimie organique : SN1-SN2

Deux comportements singuliers émergent de l'immensité des études cinétiques et stéréochimique consacrés aux réactions de substitution nucléophile.

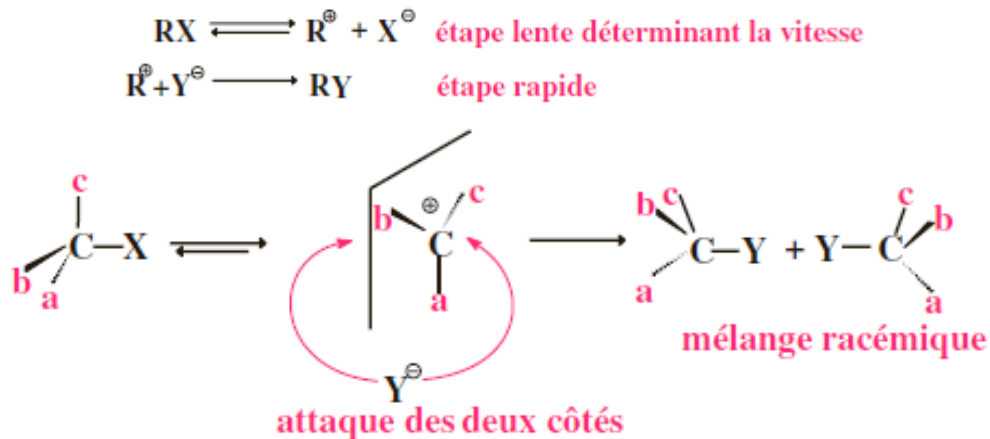
Dans un cas on observe une loi de **vitesse d'ordre globale 2** avec **inversion de configuration** (inversion de Walden) alors que d'en l'autre cas on observe une loi **de vitesse d'ordre global 1** avec **racémisation** du milieu réactionnel. Au moins deux mécanismes différents sont envisagés, qui dépendent de beaucoup de paramètres (nature du substrat, solvant, nature du nucléophile, du groupe partant).

- Réaction de substitution nucléophile du 1^{er} ordre : SN1

Dans le cas de la racémisation il y a perte d'information stéréochimique à au moins un stade de la réaction ; le carbone fonctionnel passe par un état symétrique, une hypothèse proposée est le passage par un intermédiaire carbocation localement plan et possédant un plan de symétrie.

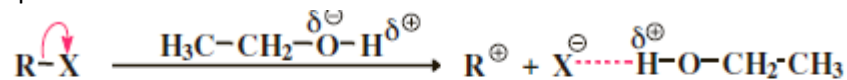
Mécanisme

Les réactions de substitution nucléophile du premier ordre ont une vitesse qui obéit à la loi de vitesse : $v = k[RX]$. La réaction est monomoléculaire, elle se fait en deux étapes avec un **carbocation** comme entité intermédiaire :



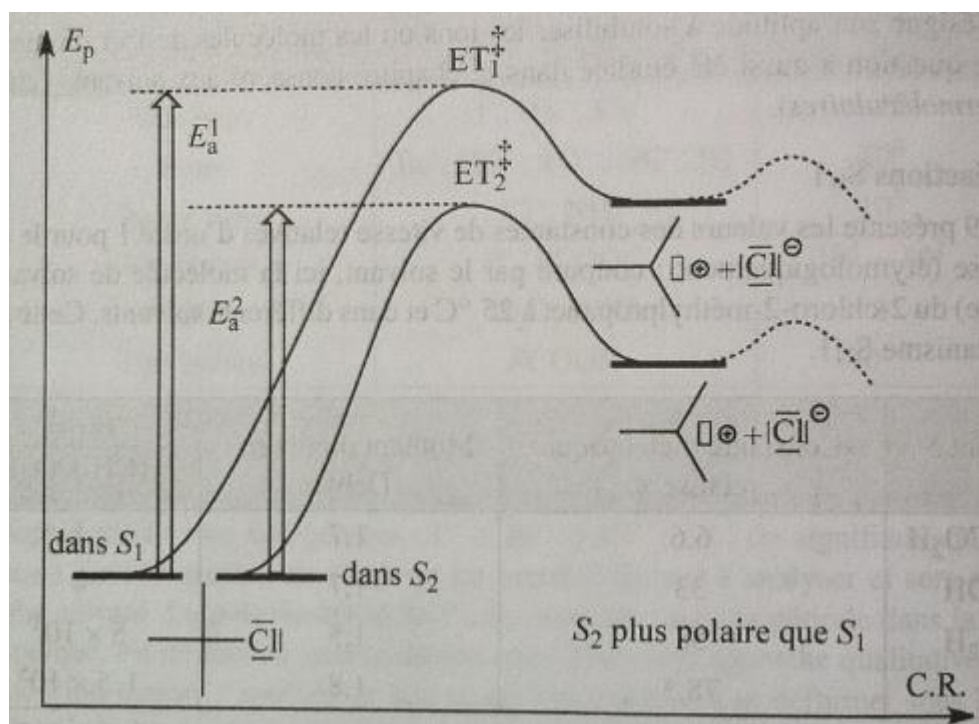
Influence du solvant (Protique polaire) : Les produits de l'étape cinétiquement déterminante sont ioniques (carbocation + anion), ils sont d'autant mieux stabilisés que le solvant est polaire.

Et si le solvant est protique c'est encore mieux car les anions X^- vont être encore mieux stabilisés par des liaisons H



La réaction est donc fortement accélérée par les solvants **protiques polaires**.

Remarque : (il ne faut pas en parler à l'oral pour éviter les questions) : Les liaisons H vont aussi se faire sur le nucléophile Y^- , et donc le stabiliser et le rendre moins réactif, seulement on s'en fiche car ce n'est pas l'étape cinétiquement déterminante.



Influence de la polarité sur du solvant sur l'étape cinétiquement déterminante.

Pour une réaction se déroulant selon un mécanisme SN1, l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement déterminante est plus basse dans un solvant polaire protique, la réaction est donc accélérée

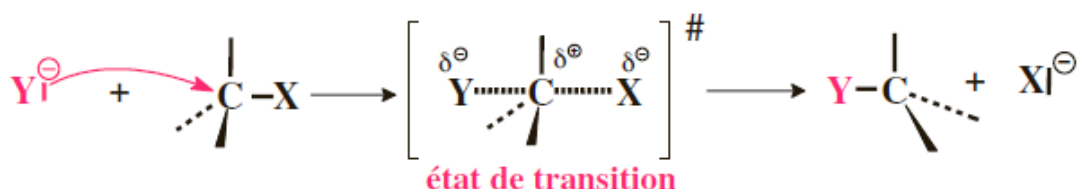
Remarque : On exerce un contrôle cinétique mais aucun changement au niveau thermodynamique donc l'énergie des réactifs et des produits de la réaction bilan seront toujours au même niveau

- Réaction de substitution nucléophile du 2ème ordre : SN2

Comme on a une inversion de configuration, il est nécessaire, à chaque instant du déroulement microscopique de la réaction, que l'information stéréochimique soit conservée, ce qui exclut la formation d'un carbocation.

Mécanisme

Pour rendre compte du second ordre cinétique ($v = k[RX][Y^-]$), Ingold a proposé un mécanisme bimoléculaire concerté.



L'attaque par le nucléophile Y^- se fait par le côté opposé à l'halogène, selon un processus de déplacement concerté (en une seule étape). L'état de transition est un état de « dispersion de charges » qui met en jeu à la fois le nucléophile et le substrat.

Influence du solvant (aprotique polaire) : Dans l'état de transition la charge se développe sur l'ensemble du système qui est volumineux et il est donc moins sensible à la solvation par un solvant polaire.

De plus la réaction est ralentie par un solvant protique puisque le réactif nucléophile Y^- sera plus stabilisé par solvation, du à la formation de liaison H et donc moins réactif (car ça va augmenter l'énergie d'activation).

L'intérêt d'utiliser un solvant polaire aprotique est de stabiliser les cations spectateurs qui sont dans la solution et ainsi augmenter la réactivité des nucléophiles.



Remarque : la nucléophilie augmente $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ car c'est du à la polarisabilité (aptitude à déformer son nuage électronique sous l'action d'un champ E local crée par l'halogénoalcane et le solvant) des gros atomes

Conclusion :

Péda : Evolution de la notion de « solvant » du collège au lycée

5ème : L'eau solvant : Peut-on dissoudre n'importe quel solide dans l'eau ? Peut-on réaliser un mélange homogène dans l'eau avec n'importe quel liquide ?

- Mise en place du vocabulaire scientifique adéquat
- conservation de la masse lors de la dissolution

2nd : Santé / « Diagnostic médical » et « Médicaments »

Pratique du sport / « Besoins et réponses de l'organisme lors d'une pratique sportive » et « Matériaux et molécules dans le sport »

- **Solution : solvant / soluté / dissolution d'une espèce moléculaire ou ionique**
- **Extraction, séparation et identification d'espèces chimiques**

1^{ère} S : Comprendre / Cohésion et transformation de la matière

- Effet du caractère polaire d'un solvant lors d'une dissolution.
Compétence : Mettre en œuvre un protocole pour extraire une espèce chimique d'un solvant.

Tale S : Comprendre / Temps, mouvement et évolution / Temps et évolution chimique : cinétique et catalyse

- Facteurs cinétiques. Évolution d'une quantité de matière au cours du temps.

Apport de la chimie au respect de l'environnement

Chimie durable : - choix des solvants

Agir / Synthétiser des molécules, fabriquer de nouveaux matériaux / Stratégie de la synthèse organique

Protocole de synthèse organique : choix des paramètres expérimentaux

1^{ère} STL : Solvant : facteur cinétique

Tale STL : Extraction par solvant

Péda : 2nd : Santé / « Diagnostic médical » et « Médicaments »

Je n'ai pas trouvé dans quel livre on pouvait trouver les documents.

Pré-requis :

- Notion de pH : Acidité et basicité
- Vocabulaire associé à la dissolution (solvant, soluté)

Objectif :

- Pratiquer une démarche expérimentale pour montrer qu'une espèce active interagit avec le milieu dans lequel elle se trouve (nature du solvant, pH).

THEME : La santé

Sous thème : Les médicaments.

TP 1	Bien choisir son aspirine.
-------------	-----------------------------------

Mme X est toujours aussi stressée par sa vie quotidienne. Ses douleurs au ventre (douleur à l'estomac et à l'intestin) sont encore présentes malgré la prise de Dolipran prescrit par son généraliste.

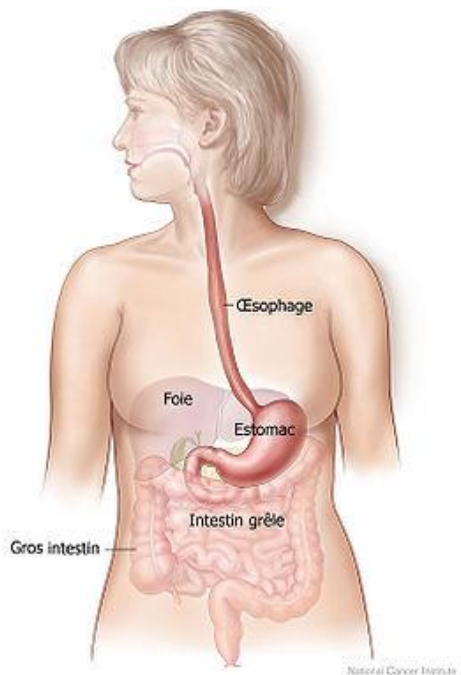
Elle décide de faire de l'automédication en cherchant de l'aspirine dans sa boîte à pharmacie. Elle trouve de l'aspirine du Rhône 500 mg et de l'aspirine pH8 500 mg. Un peu perdue, Mme X décide tout de même d'aller voir son pharmacien pour un conseil.

Vous êtes pharmacien, aidez Mme X à prendre une décision raisonnée en fonction des problèmes de santé qu'elle rencontre.

Vous devez rédiger un protocole expérimental et le tester (après vérification du professeur) afin d'aider Mme X dans sa prise d'Aspirine.

Données

- pH de la solution stomacale (estomac) : 2
- pH du milieu intestinal : 9
- Test de présence d'amidon : eau iodée (couleur jaune, en présence d'amidon devient noire)



Un effet indésirable de l'aspirine : les lésions stomacales (estomac) et intestinales.

Les lésions induites par l'aspirine ne sont pas rares. Une étude réalisée par Nicholas Moore et al. entre septembre 1997 et mars 1998 sur 8677 personnes rapporte que des effets gastro-intestinaux indésirables sont survenus pour 17,6 % des patients traités à l'aspirine. Les particules d'aspirine insolubles ont une action corrosive vis à vis de la muqueuse gastrique.

Aspirine du Rhône 500 mg

acide acétylsalicylique 500 mg
Excipients : amidon de maïs, cellulose poudre.

Aspirine pH8

acide acétylsalicylique 500 mg
Excipients : amidon de riz, cellacéfate, phtalate d'éthyle.

Aide à la rédaction du protocole : (voir fiche méthode)

- ✓ Rappeler le but du TP
- ✓ Proposer une expérience avec son protocole
- ✓ Faire l'expérience (des schémas légendés sur votre compte rendu)
- ✓ Noter les observations
- ✓ Conclure.

Pré-requis :

- Notion de densité, de masse volumique

Objectif :

- Élaborer ou mettre en œuvre un protocole d'extraction à partir d'informations sur les propriétés physiques des espèces chimiques recherchées.
- Utiliser une ampoule à décanter
- Sensibilisation à la chimie verte

TP 2

L'extraction par solvant.

La **Bétadine**® est un antiseptique très utilisé en milieu hospitalier. Son principe actif, la povidone, est formée d'une molécule support, la povidone, sur laquelle se fixent les molécules de diiode (I_2) responsables de la coloration brune de la solution.

Comment extraire le diiode de la solution aqueuse de Bétadine® ?

Vous avez à votre disposition :

- une solution diluée de Bétadine®,
- ampoule à décanter, entonnoir, béchers, éprouvette graduée de 20 mL, éthanol, cyclohexane, dichlorométhane, lunettes et gants.

Consignes : À l'aide des documents ci-joints, élaborer un protocole permettant d'extraire le diiode de la Bétadine®. Le mettre en œuvre après accord du professeur.

Il sera exigé, tout au long de la séance, de manipuler en tenant compte des consignes de sécurité.

L'ensemble du travail devra être rédigé dans un compte-rendu organisé et illustré de schémas complets et légendés.

Document 1 : Présentation de la Bétadine**Indications thérapeutiques**

- Antisepsie des plaies ou brûlures superficielles et peu étendues.
- Traitement d'appoint des affections de la peau et des muqueuses primitivement bactériennes ou susceptibles de se sur-infecter.
- Antisepsie de la peau du champ opératoire.



Remarque : Les agents antiseptiques ne sont pas stérilisants. Ils réduisent temporairement le nombre des micro-organismes.

Posologie et mode d'administration

VOIE CUTANÉE.

A utiliser pure ou diluée.

- Utilisation pure : en badigeonnage sur la peau.
- Utilisation diluée : diluer la solution au 1/10ème avec de l'eau ou du sérum physiologique stérile pour le lavage des plaies et à 2% dans du sérum physiologique stérile pour les irrigations des plaies.

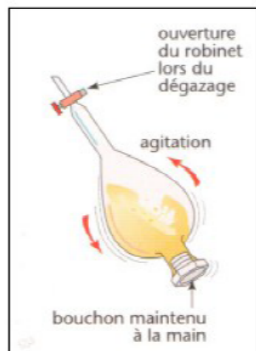
Composition :

Principe actif : Povidone iodée

Excipient : Nonoxinol 9 ; Citrique acide (E330) ; monohydraté ; sodium hydroxyde (E524) ; Glycérol (E422) ; Phosphate disodique dihydraté ; Eau purifiée.

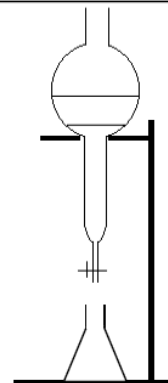
Document 2 : Fiche méthode - Comment séparer deux liquides non miscibles ?

Lorsqu'on obtient un mélange hétérogène après avoir mis en contact deux liquides en proportions voisines, on dit que les deux liquides ne sont pas miscibles.









Pour séparer deux liquides non miscibles, on utilise une ampoule à décanter, en respectant les indications suivantes :

- Poser l'ampoule à décanter sur son support et vérifier que le robinet soit fermé.
- Introduire le mélange dans l'ampoule à décanter à l'aide d'un entonnoir et boucher.
- Agiter et dégazer régulièrement, plusieurs fois.
- Enlever le bouchon pour laisser décanter : les deux liquides (une phase aqueuse et une phase organique) non miscibles se séparent.
- Recueillir séparément les deux phases.



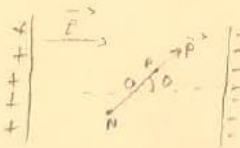
Document 3 : Propriétés physiques et dangerosité des produits utilisés

	Eau	Éthanol	Cyclohexane	Dichlorométhane
Solubilité du diiode à 25 °C	Peu soluble	Très soluble	Soluble	Soluble
Densité	1,0	0,81	0,78	1,33
Température d'ébullition	100 °C	79 °C	81 °C	39,8 °C
Température de fusion	0 °C	- 114 °C	6,5 °C	- 97 °C
Risques et sécurité		 Liquide et vapeurs très inflammables.	    Liquide et vapeurs très inflammables. Peut-être mortel en cas d'ingestion et de pénétration par voie respiratoire. Provoque une irritation cutanée. Peut provoquer somnolence et vertiges. Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.	 Susceptible de provoquer le cancer.

Attention : Question : On va forcément nous demander quels sont les autres facteurs influençant sur la compétition entre la SN1 et la SN2

- SN1 et SN2 de détailler d'avantage
- Donner des exemples de solvant protique aprotique ?
- Solvant Solide / solvant Gazeux ??????
- Parler de ce qui est un solvant et un soluté

Annexe 1 : Equilibre stable et instable d'un dipôle (moment dipolaire \vec{p}) plongé dans un champ électrique \vec{E}

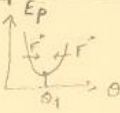


 Le moment en O est $\vec{\Gamma}_O = \vec{p} \wedge \vec{E}_{\text{ext}} = \begin{vmatrix} \cos \theta \times p & 0 \\ 0 & \sin \theta \times p \end{vmatrix} \wedge \begin{vmatrix} E \\ 0 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 \\ pE \sin \theta \vec{u}_y \end{vmatrix}$
 d'où $\Gamma_O = pE \sin \theta \vec{u}_y$

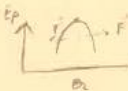
L'énergie potentiel d'interaction est $E_{\text{pd}} = -\vec{p} \cdot \vec{E} = -pE \cos \theta$: l'étude de l'équilibre nécessite le calcul des dérivées :

1^{ère} dérivée $\frac{\partial E_{\text{pd}}}{\partial \theta} = 0$ nous donne les positions d'équilibre : $\frac{\partial E_{\text{pd}}}{\partial \theta} = pE \sin \theta = 0$ pour $\theta = 0$ ou π
 (on retrouve bien que à l'équilibre $\Gamma_O = 0$)

2^{ème} dérivée $\frac{\partial^2 E_{\text{pd}}}{\partial \theta^2}$ nous donne la stabilité de l'équilibre : $\frac{\partial^2 E_{\text{pd}}}{\partial \theta^2} = pE \cos \theta$ pour $\theta = 0 \wedge$ équilibre stable
 pour $\theta = \pi \cup$ équilibre instable

On vérifie bien que le dipôle s'aligne ac le champ électrique.

$\frac{\partial^2 E_{\text{pd}}}{\partial \theta^2} = pE \cos \theta > 0$ pour $[0 \rightarrow \frac{\pi}{2}]$  $\left(\frac{\partial E_{\text{pd}}}{\partial \theta}\right) = 0$ $\theta_1 = 0$ Vérifiez pour Ep de sensibilité et de direction  c'est l'inverse
 $\vec{F} = -\text{grad } E_{\text{pd}} \wedge \begin{pmatrix} E_{\text{pd}} \nearrow \rightarrow F \leftarrow \\ E_{\text{pd}} \searrow \rightarrow F \rightarrow \end{pmatrix}$ \wedge équilibre instable

$\frac{\partial^2 E_{\text{pd}}}{\partial \theta^2} = pE \cos \theta < 0$ pour $[\frac{\pi}{2} \rightarrow \pi]$  $\left(\frac{\partial E_{\text{pd}}}{\partial \theta}\right) = 0$ $\theta_2 = \pi$ \cup équilibre stable
 au $\theta = 0$