

LC 15 : Solvants

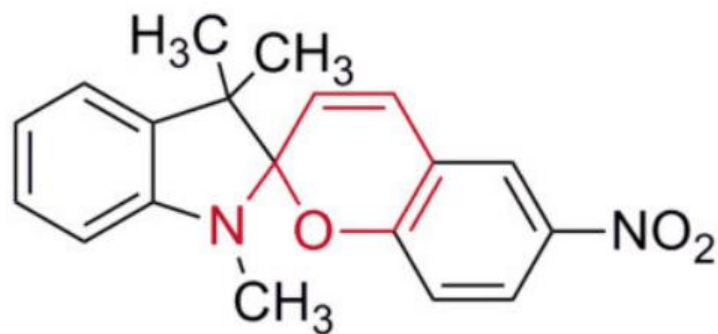
Niveau : CPGE

Prérequis :

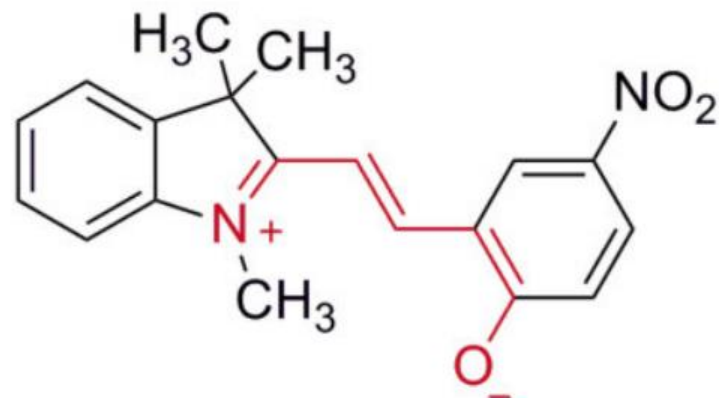
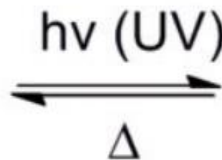
- Interactions intermoléculaires (Van der Waals, liaisons hydrogène)
- Moment dipolaire
- Loi de Coulomb
- Constante d'équilibre thermodynamique
- Solubilité
- Cinétique chimique, loi de Beer-Lambert
- Spectrophotométrie UV-visible
- Extraction liquide-liquide

Introduction : solvatochromisme

6-NO₂-BIPS

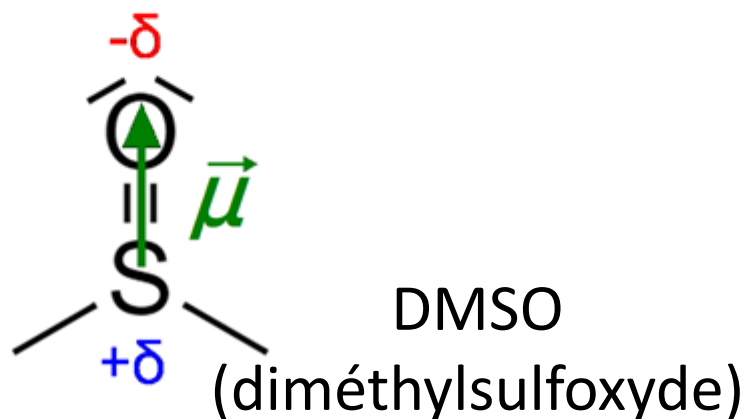
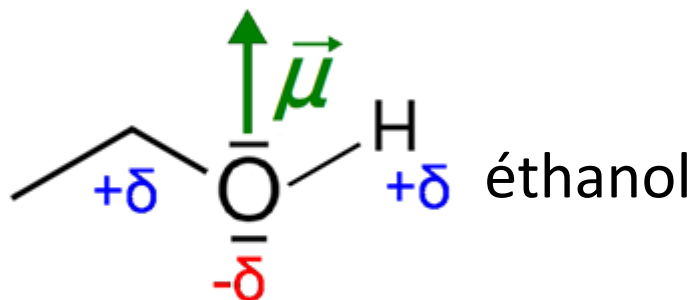
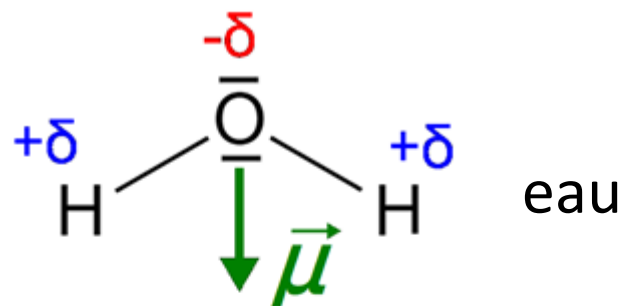


Isomère N
Incolore



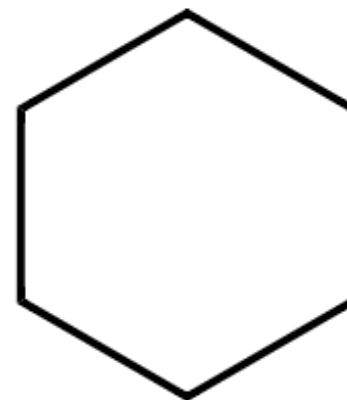
Isomère MC
Coloré

Solvants polaires ($\mu \neq 0$)

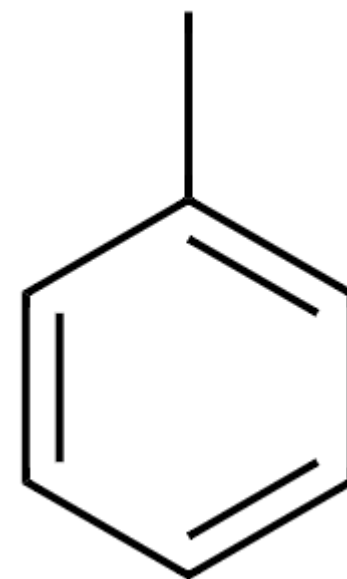


Solvants apolaires ($\mu \approx 0$)

cyclohexane



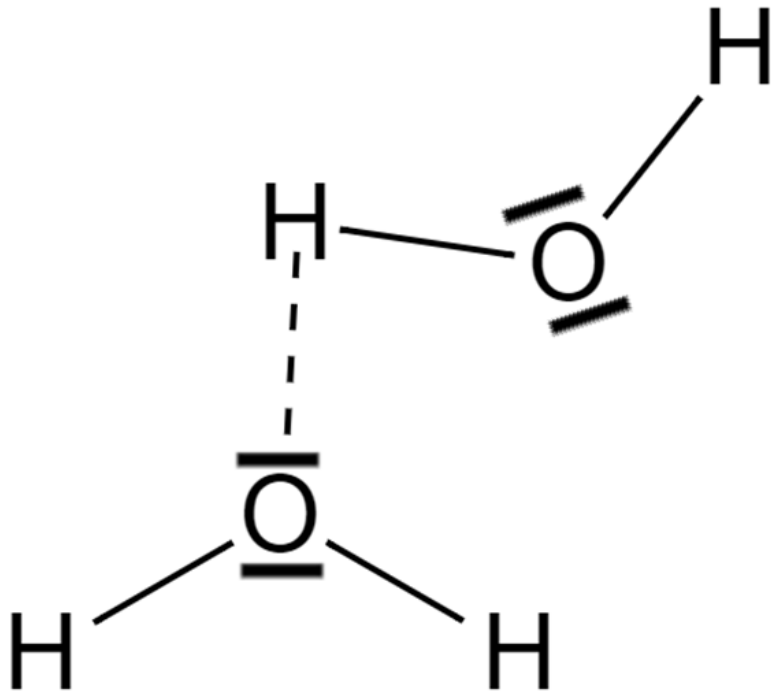
toluène



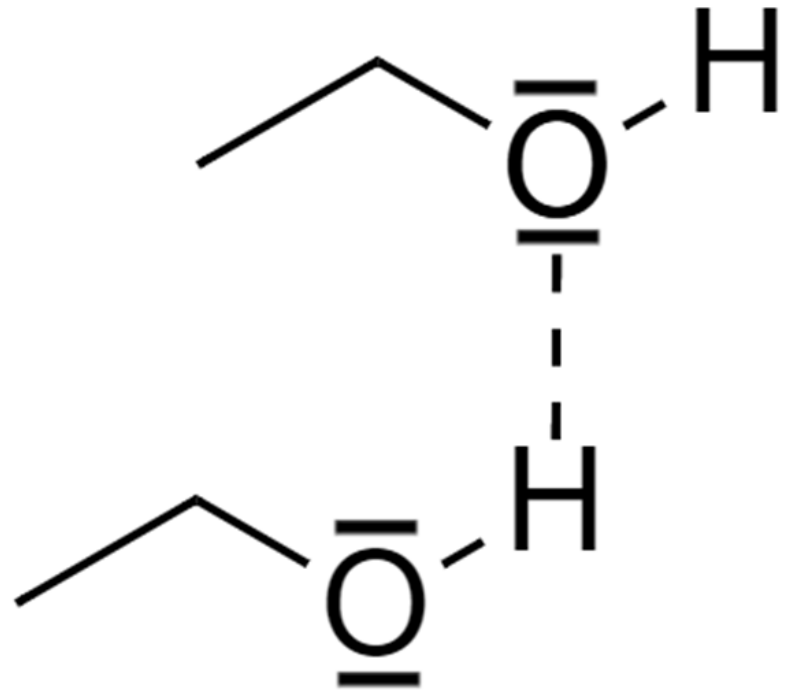
Pouvoir dissociant : permittivité relative ϵ_r

Solvants	eau	éthanol	DMSO	cyclohexane	toluène
ϵ_r	78,4	24,5	46,7	2,02	2,38

Solvant protique : liaisons hydrogènes



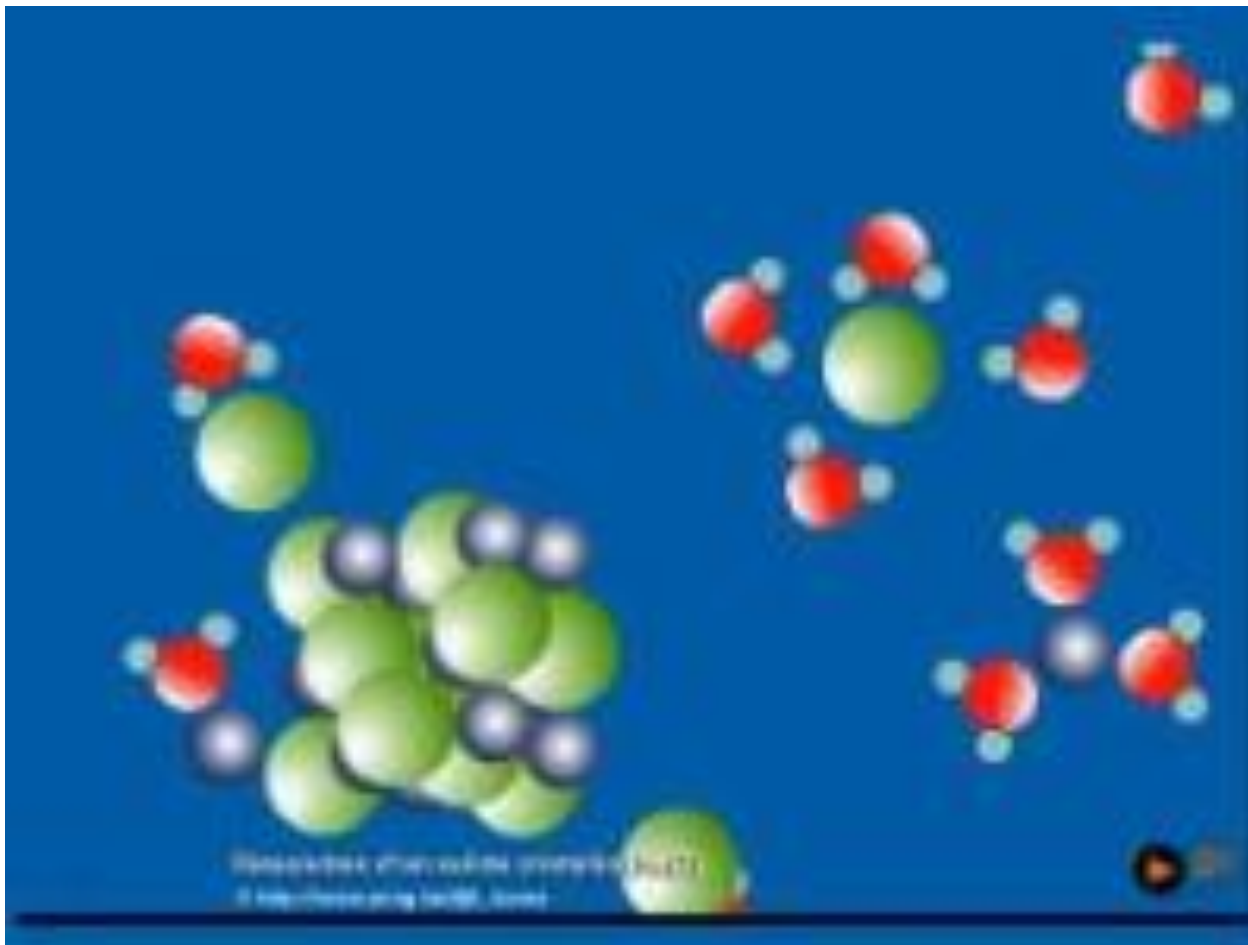
eau



éthanol

Solvatation de NaCl

<https://youtu.be/R4RkKvyf-dg>



Récapitulatif : classification des solvants

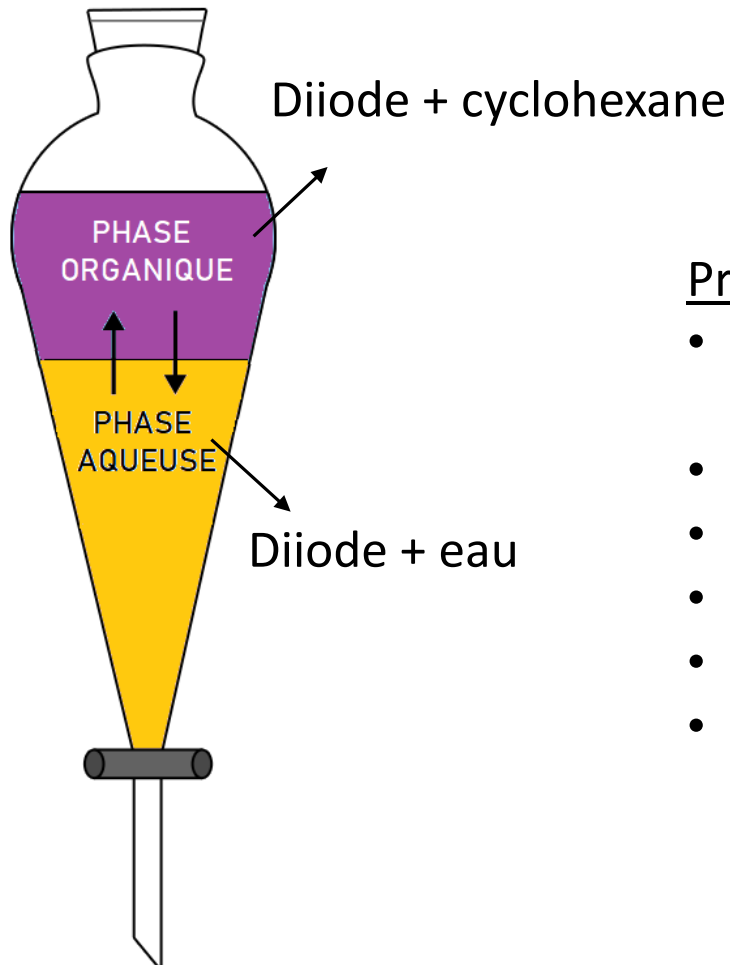
Solvants	Caractères	Moment dipolaire μ (en D)	Permittivité relative (à 25°C)
eau	Polaire et protique	1,80	78,4
éthanol	Polaire et protique	1,74	24,5
DMSO	Polaire et aprotique	3,90	46,7
cyclohexane	Apolaire et aprotique	0,00	2,02
toluène	Apolaire et aprotique	0,43	2,38

Solubilité du sel dans l'eau et l'éthanol

Solvants	Caractères	Moment dipolaire μ (en D)	Permittivité relative (à 25°C)
eau	Polaire et protique	1,80	78,4
éthanol	Polaire et protique	1,74	24,5

$$s_{\text{eau}} = 360\text{g/L} \gg s_{\text{éthanol}} = 0,65\text{ g/L à } 25^{\circ}\text{C}$$

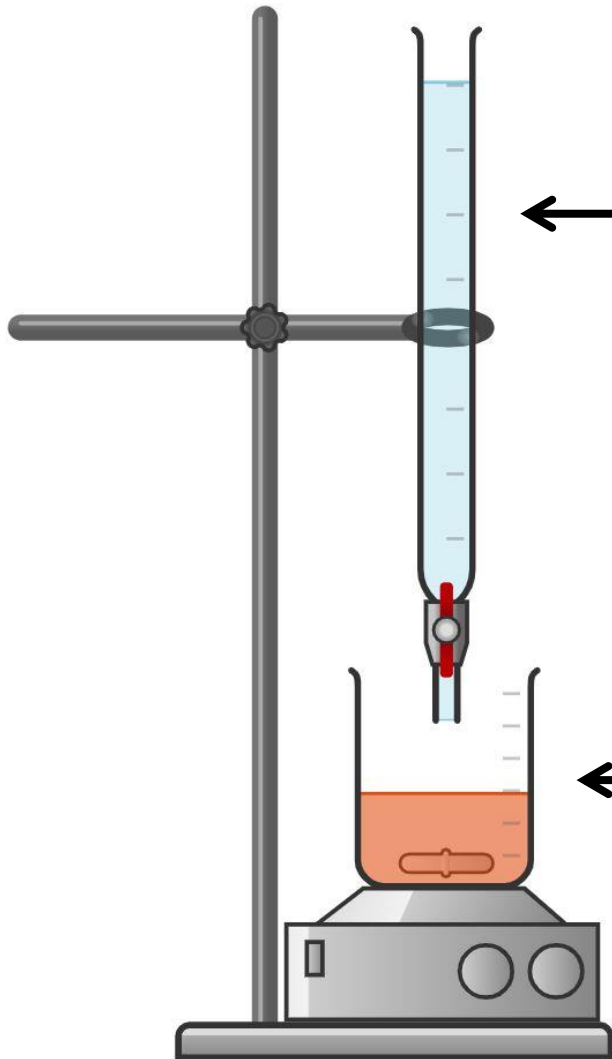
Extraction liquide-liquide : principe



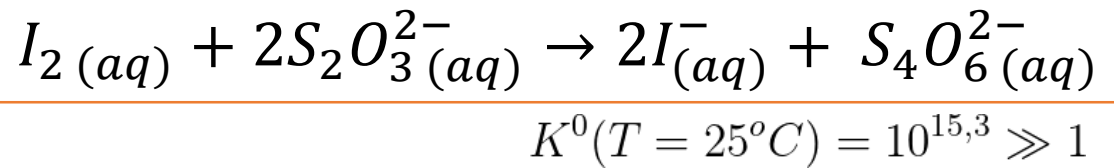
Protocole :

- Dissoudre 1g de diiode dans 200mL de cyclohexane ($C = 1,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$)
- Prélever $V_{\text{org}} = 20 \text{ mL}$ de cette solution
- Ajouter $V_{\text{aq}} = 200 \text{ mL}$ d'eau distillée
- Agiter pendant 30 minutes
- Laisser décanter 30 minutes
- Extraire la phase aqueuse pour le titrage, en prélever $V_0 = 50 \text{ mL}$

Titrage du diiode dans la phase aqueuse



Thiosulfate de sodium
 V volume versé
 $C_e = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$



Phase aqueuse
 $V_0 = 50 \text{ mL}$
 $[I_2]_{aq} = ?$

Calcul de la constante de partage

A l'équivalence :
$$\frac{n(I_2)_{aq}}{1} = \frac{n(S_2O_3^{2-})}{2} \Rightarrow [I_2]_{aq} = \frac{C_e V_e}{2V_0}$$

$$n_{tot} = CV_{org}$$

$$n_{org} = n_{tot} - n_{aq} = CV_{org} - [I_2]_{aq} V_0$$

$$[I_2]_{org} = \frac{n_{org}}{V_{org}}$$

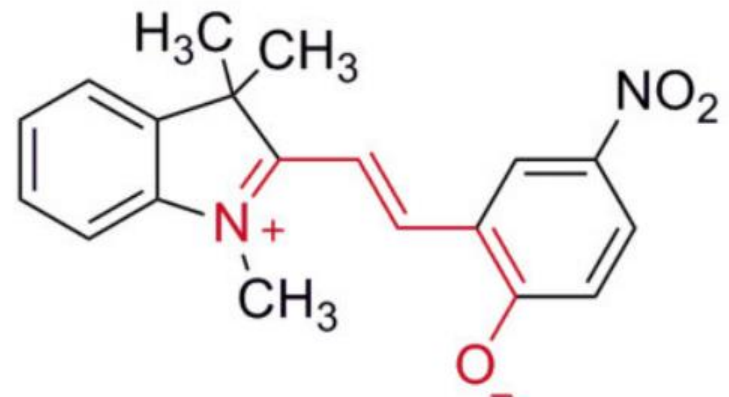
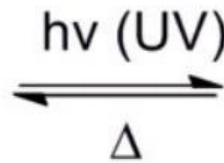
$$K_p = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}}$$

Photochromisme : réaction

6-NO₂-BIPS

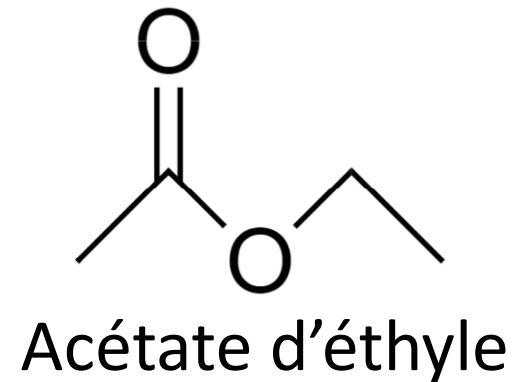
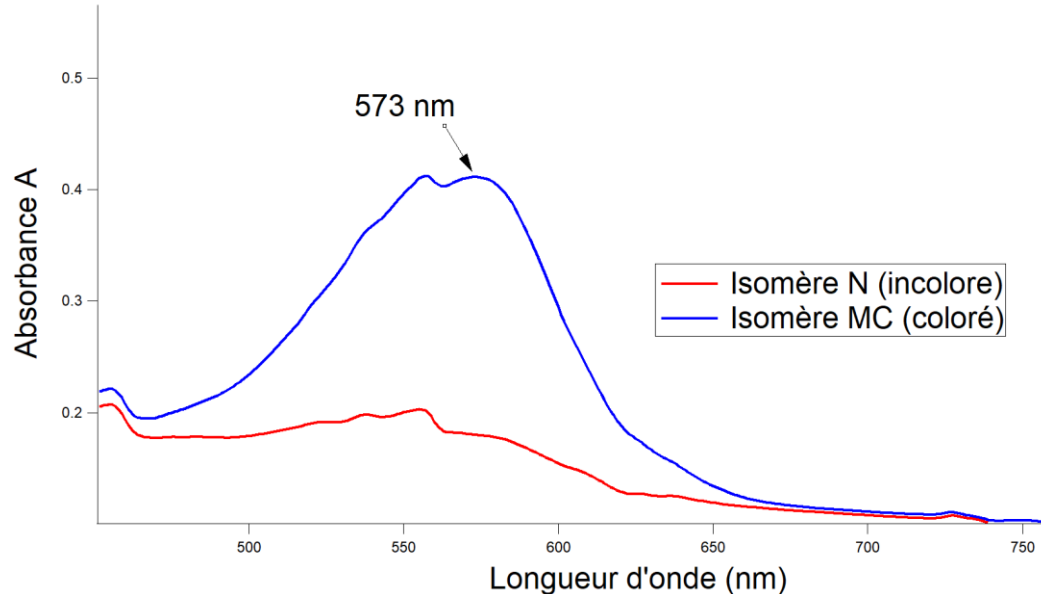
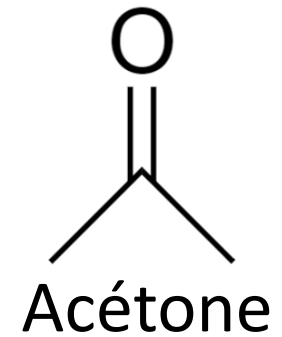
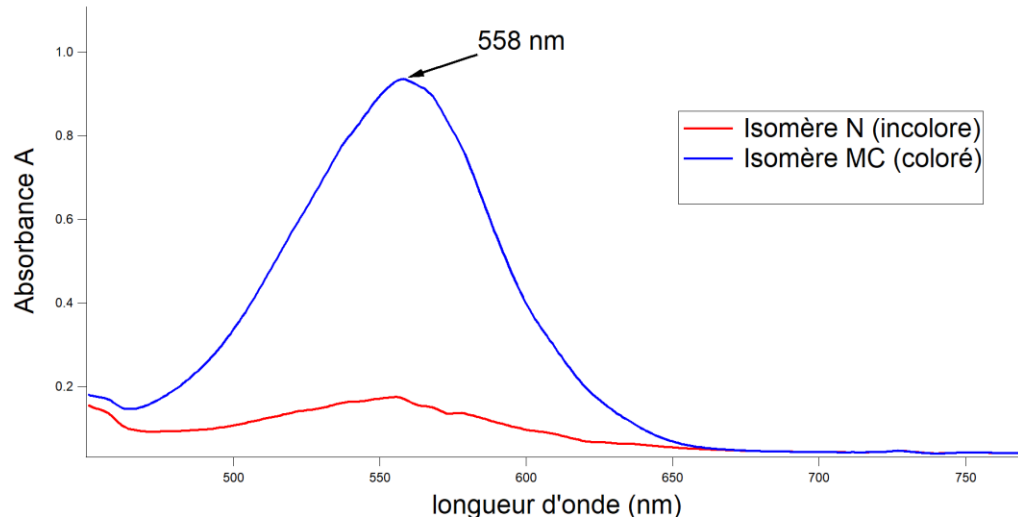


Isomère N
Incolore



Isomère MC
Coloré

Photochromisme : spectres d'absorbance



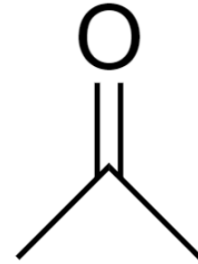
Photochromisme : cinétique de décoloration

- L'isomère MC est la seule espèce absorbante, donc d'après la loi de Beer-Lambert : $A = \epsilon_{max} l [MC]$
- Loi de vitesse d'ordre 1: $v = k [MC]$, on trace :
$$\ln(A) = f(t)$$
et on obtient une droite de pente $-k$
- On trouve :

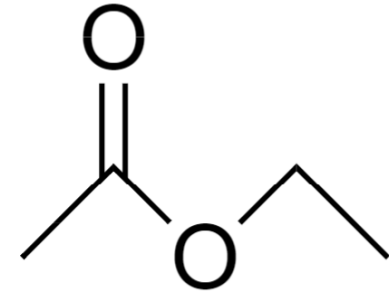
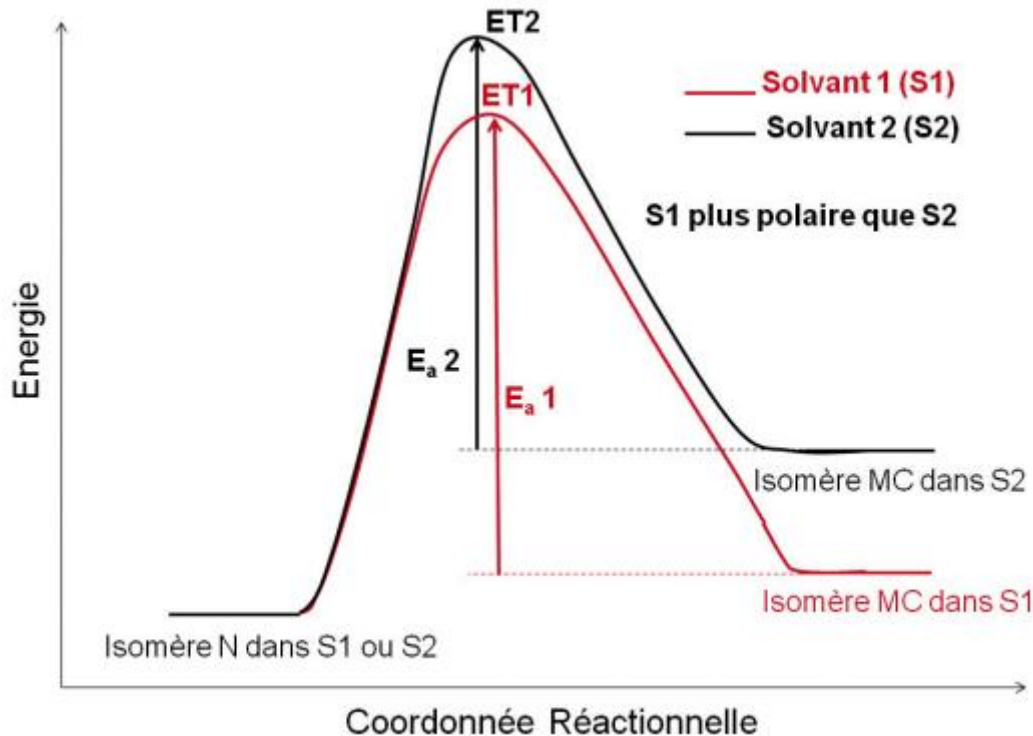
$$k_{acetone} = 1,47.10^{-3} s^{-1} < k_{acetate} = 4,40.10^{-3} s^{-1}$$

Photochromisme : stabilisation de la forme MC par le solvant

Loi d'Arrhénius : $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$



Acétone (S1) : $\mu = 2,88\text{D}$



Acétate d'éthyle (S2):
 $\mu = 1.78 \text{ D}$