

Correction activité S1.12 : Structure et propriétés physiques

activité 12.1 Température de changement d'état

1°) Les différences entre les températures d'ébullition des composés étudiés sont dues à la nature des forces intermoléculaires mises en jeu. Les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 sont apolaires ; en effet, du fait de la géométrie tétraédrique de la molécule, la somme des moments dipolaires des liaisons A-H est nulle. Les composés AH₄ sont donc liés uniquement par des forces de Van der Waals de London (dipôle instantané/dipôle induit).

Les composés hydrogénés des éléments de la colonne 17 sont polaires et mettent en jeu les trois types de forces de Van der Waals (Keesom, Debye et London). Or, plus les forces intermoléculaires sont importantes, plus la température d'ébullition du corps pur est élevée. C'est pourquoi les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 ont des températures d'ébullition plus basses que celles des composés hydrogénés des éléments de la colonne 17.

2°) Les éléments Cl, Br et I sont des halogènes. De Cl à I, le rayon atomique augmente, donc les molécules sont de plus en plus polarisables et les interactions de Van der Waals augmentent. De même, leur masse molaire augmente et il faut plus d'énergie pour augmenter leur vitesse de déplacement. Ceci explique l'augmentation de la température d'ébullition pour la série de HCl à HI.

3°) L'anomalie apparente observée pour HF est due au fait que l'atome de fluor est petit et très électronégatif, ce qui permet la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires (énergie de 10 à 30 kJ.mol⁻¹), prépondérantes par rapport aux forces de Van der Waals. Les forces intermoléculaires sont donc plus importantes que pour les autres composés HX (X étant Cl, Br ou I), d'où la température d'ébullition particulièrement élevée.

activité 12.2 Isomère de position

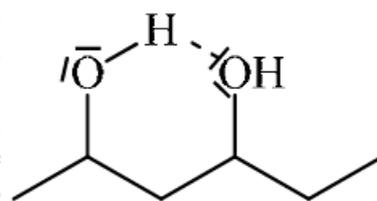
On constate que $\theta_{eb}(\text{hexane-1,5-diol}) > \theta_{eb}(\text{hexane-2,4-diol})$, ce qui suggère des forces intermoléculaires plus importantes dans le cas de l'isomère 1,5.

Les deux isomères portent deux fonctions alcool et seule la position relative de ces fonctions change d'un isomère à l'autre. Les forces intermoléculaires qui assurent la cohésion de ces composés à l'état liquide sont les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène. Les deux alcools sont des molécules polaires, et les forces de Van der Waals de Keesom, Debye et London sont donc équivalentes pour les deux composés, dont la masse molaire moléculaire est identique.

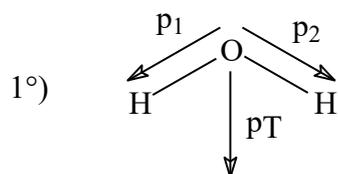
De même, les deux isomères établissent des liaisons hydrogène intermoléculaires.

La différence s'explique par la possibilité pour les molécules d'hexane-2,4-diol d'établir des liaisons hydrogène intramoléculaires en plus des liaisons hydrogène intermoléculaires. Ces liaisons tendent à individualiser les molécules qui établissent donc en moyenne moins de liaisons hydrogène intermoléculaires que l'hexane-1,5-diol. Dans l'hexane-1,5-diol, les groupes -OH sont trop éloignés et ne peuvent pas établir de liaison hydrogène intramoléculaire, ils sont donc d'avantage disponibles pour former des liaisons hydrogène intermoléculaires, ce qui augmente la cohésion du corps pur à l'état liquide.

La température d'ébullition de l'isomère 1,5 est donc plus élevée que celle de l'isomère 2,4.



activité 12.3 La liaison hydrogène dans une structure cristalline de la glace H₂O_(s)



AX₂E₂ => la molécule d'eau est coudée (105,5 °) et polaire

$$2^\circ) \quad \frac{a \times \sqrt{3}}{2} = d_1 + d_2 \Leftrightarrow d_2 = \frac{a \times \sqrt{3}}{2} - d_1 = 176 \text{ pm}$$

3°) Une liaison hydrogène plus longue d_2 (cohésion plus faible) en pointillé et une liaison covalente plus courte d_1 (cohésion plus forte) en gras.

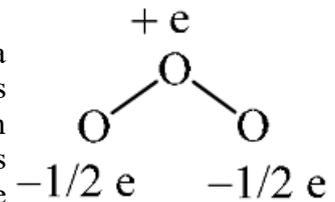
activité 12.4 Solubilité de l'ozone dans l'eau

La formule de Lewis de la molécule d'ozone s'établit avec les formes mésomères suivantes :

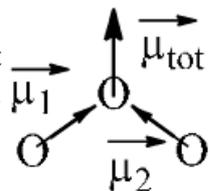


Selon le modèle VSEPR, l'édifice O_3 est de type AX_2E (sous-type AX_3), la géométrie est donc coudée à 120° . On peut prévoir un angle de liaison inférieur à 120° à cause de la répulsion entre le doublet non-liant et les doublets liants, plus importante qu'entre les deux doublets de liaison.

Les formes mésomères montrent l'équivalence des deux liaisons de la molécule d'ozone. Les deux liaisons sont donc de même longueur, plus courtes qu'une liaison simple $\text{O}-\text{O}$, mais plus longues qu'une liaison double $\text{O}=\text{O}$. Les formes mésomères montrent aussi que les deux atomes d'oxygène aux extrémités de la molécule d'ozone portent une même charge, égale à $-1/2 e$, l'atome du milieu portant une charge $+e$.



La séparation de charges montre que les deux liaisons oxygène-oxygène sont polarisées. La somme des vecteurs moment dipolaire des liaisons est dirigée selon la bissectrice de l'angle des liaisons, conduisant à un vecteur moment dipolaire total non nul : la molécule d'ozone est polaire.



La molécule de dioxygène est apolaire et peut établir avec l'eau (molécule polaire et protique) des liaisons de Debye et London. La molécule d'ozone est polaire et peut donc établir avec l'eau des liaisons de Keesom, de Debye et London, ainsi que des liaisons hydrogène.

Les forces intermoléculaires entre l'ozone et l'eau sont donc plus importantes que celles entre le dioxygène et l'eau, justifiant une solubilité plus importante de l'ozone dans l'eau.

activité 12.5 Extraction liquide – liquide

1°) Soit l'équation d'extraction : $\text{I}_2(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{org})$ à l'état initial, il y a $n(\text{I}_2(\text{aq}))_0 = n_0 = 10^{-3} \text{ mol}$. Par contre à l'état final, on sait que $n(\text{I}_2(\text{org}))_{\text{final}} = n_1 = 47,4 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^{-3} = 4,74 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ donc si on considère la conservation de la quantité de matière de I_2 , on peut déduire que :

$n(\text{I}_2(\text{aq}))_{\text{final}} = n_0 - n_1 = 5,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$. Il reste à calculer les concentrations finales :

$$[\text{I}_2]_{\text{org}} = \frac{n(\text{I}_2(\text{org}))}{V_{\text{org}}} = 4,74 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{I}_2]_{\text{aq}} = \frac{n(\text{I}_2(\text{aq}))}{V_{\text{aq}}} = 5,26 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\Rightarrow P = \frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}} = 90,1 \text{ et } \log P = 1,95$$

2°) Par un raisonnement équivalent :

$$n(\text{I}_2(\text{aq}))_0 = n_0 = T_0 \times V_{\text{aq}} / M(\text{I}_2), n(\text{I}_2(\text{org}))_{\text{final}} = n_1 \text{ et } n(\text{I}_2(\text{aq}))_{\text{final}} = n_0 - n_1$$

$$[\text{I}_2]_{\text{org}} = \frac{n(\text{I}_2(\text{org}))}{V_{\text{org}}} = \frac{n_1}{V_{\text{org}}} ; [\text{I}_2]_{\text{aq}} = \frac{n(\text{I}_2(\text{aq}))}{V_{\text{aq}}} = \frac{n_0 - n_1}{V_{\text{aq}}} \text{ et } P = \frac{[\text{I}_2]_{\text{org}}}{[\text{I}_2]_{\text{aq}}} = \frac{\frac{n_1}{V_{\text{org}}}}{\frac{n_0 - n_1}{V_{\text{aq}}}}$$

$$\Rightarrow n_1 = \frac{4,5}{5,5} \times n_0 \text{ et } n(\text{I}_2(\text{aq}))_{\text{final}} = n_0 - n_1 = \frac{1}{5,5} \times n_0 \Rightarrow T(\text{I}_2(\text{aq}))_{\text{final}} = \frac{0,10}{5,5} = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ g.L}^{-1}$$