

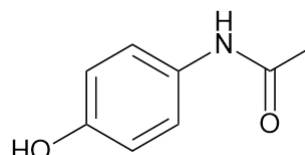
# TD A4 : Forces intermoléculaires et cohésion des molécules

## Application du cours

### Exercice 1: Etude du paracétamol

■□□□

On considère le paracétamol dont la structure est donnée ci contre :



- 1) Préciser les interactions de Van der Waals que deux molécules de paracétamol exercent l'une sur l'autre.

Il y a toujours l'interaction de London. De plus, le paracétamol est polaire, il y a donc également les interactions de Debye et de Keesom.

- 2) Préciser les atomes du paracétamol permettant d'effectuer des liaisons hydrogènes.

Les H des groupes OH et NH peuvent participer à des liaisons H en tant que donneur. Les atomes O (OH ou C=O) et N peuvent accepter des liaisons H.

### Exercice 2: Inventaire des interactions moléculaires

■□□□

Préciser la nature des interactions intermoléculaires pour chacun des systèmes suivants :

- |                                 |  |
|---------------------------------|--|
| — Argon gazeux                  | — Ammoniac $\text{NH}_3$ liquide             |
| — Dichlorométhane liquide       | — Solution de diiode dans le dichlorométhane |
| — Ammoniac $\text{NH}_3$ gazeux | — Solution de chlorure de sodium dans l'eau  |

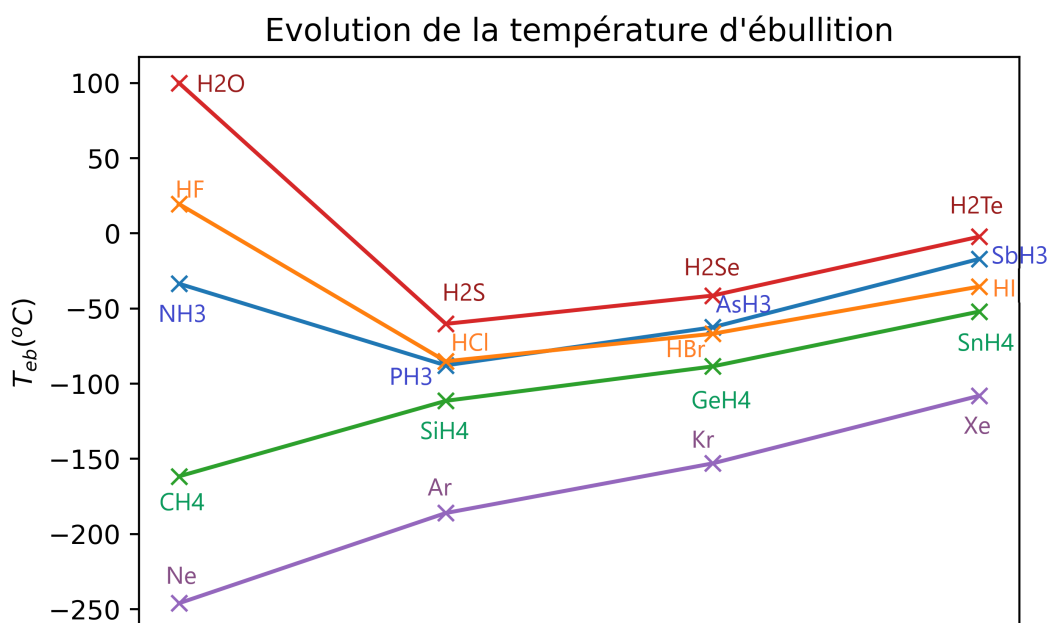
- Argon gazeux : C'est un gaz donc a priori aucune interaction selon le modèle des gaz parfaits.
- Dichlorométhane liquide : C'est un composé polaire. Entre deux molécules de dichlorométhane, il y a donc les interactions de Keesom, Debye et London.
- Ammoniac  $\text{NH}_3$  gazeux : C'est un gaz donc a priori aucune interaction selon le modèle des gaz parfaits.
- Ammoniac  $\text{NH}_3$  liquide : C'est un composé polaire. Entre deux molécules de dichlorométhane, il y a donc les interactions de Keesom, Debye et London. Il y a de plus des liaisons hydrogènes.
- Solution de diiode dans le dichlorométhane : Entre deux molécules de diodes, il n'y a que des interactions de London. Entre deux molécules de dichlorométhane, il y a donc les interactions de Keesom, Debye et London. Entre une molécule de diiode et une molécule de dichlorométhane, il y a des interactions de Debye et London.
- Solution de chlorure de sodium dans l'eau :

	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{O}$
$\text{Na}^+$	I/I, London	I/I, London	I/Dipole, Debye, London
$\text{Cl}^-$	I/I, London	I/I, London	I/Dipole, Debye, London
$\text{H}_2\text{O}$	I/Dipole, Debye, London	I/Dipole, Debye, London	Keesom, Debye, London, Liaison H

### Exercice 3: Températures d'ébullition



Expliquer précisément les évolutions des températures d'ébullition données ci-dessous :



**Chez les gaz nobles :** Ce sont des composés atomiques et donc apolaires. Seul l'interaction de London a lieu et elle augmente avec la polarisabilité. Or, plus le gaz noble est gros, plus il est polarisable. Ainsi, plus on descend dans la colonne, plus la température d'ébullition est élevée.

**CH<sub>4</sub>, SiH<sub>4</sub>, GeH<sub>4</sub> et SnH<sub>4</sub> :** Même raisonnement. Globalement leur température d'ébullition est plus élevée que celle des gaz nobles car ce sont des molécules plus grosses que les simples atomes. Ainsi l'interaction de London est globalement plus forte.

**NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, SbH<sub>3</sub> :** Ce sont des composés polaires. Ainsi, en plus de l'interaction de London s'ajoutent les interactions de Debye et de Keesom. Leur température d'ébullition est donc globalement plus élevée que celles de la série précédente. Au sein de cette série, la polarisabilité augmente et donc les interactions de London et de Debye également. A noter l'exception de NH<sub>3</sub> liée à la possibilité de former des liaisons hydrogènes.

**HF, HCl, HBr et HI :** Même raisonnement.

**H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se et H<sub>2</sub>Te :** Même raisonnement.

**Argon gazeux :** Dans un gaz, les interactions sont nulles.

**Dichlorométhane liquide :** Le dichlorométhane est polaire. Il établit donc des interactions de type Keesom, Debye et bien sûr London.

**Ammoniac  $\text{NH}_3$  gazeux :** Dans un gaz, les interactions sont nulles.

**Ammoniac  $\text{NH}_3$  liquide :** L'ammoniac est polaire. Elle établit donc des interactions de type Keesom, Debye et bien sur London. De plus, il y a possibilité de faire des liaisons hydrogène.

**Solution de diiode dans le dichlorométhane :** Le diiode est apolaire, le dichlorométhane est polaire. On peut donc dresser le tableau :

Molécule A \ Molécule B	Diiode	Dichlorométhane
Diiode	L	L, D
Dichlorométhane	L, D	L, D, K

**Solution de chlorure de sodium dans l'eau :** Le chlorure de sodium est un composé ionique, l'eau est polaire.

Entité A \ Entité B	Eau	$\text{Na}^+$	$\text{Cl}^-$
Eau	L, D, K, H	D/I, L, D, K	D/I, L, D, K
$\text{Na}^+$	D/I, L, D, K	I/I, L	I/I, L
$\text{Cl}^-$	D/I, L, D, K	I/I, L	I/I, L

#### Exercice 4: Comparaison de températures de changement d'état



- 1) On considère les composés suivants : hexane ; pentan-1-ol ; diméthylpropane ; 2,2-diméthylbutane ; 2-méthylbutan-2-ol. Attribuer leur température d'ébullition :  $9,5^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $69^\circ\text{C}$ ,  $102^\circ\text{C}$  et  $157^\circ\text{C}$ .

Il faut raisonner sur les interactions intermoléculaires :

**Hexane :** Molécule apolaire et aprotique. Il n'y a que les interactions de London.

**Pentan-1-ol :** Molécule polaire protique. Il y a des liaisons H et les interactions de Keesom, Debye et London.

**Diméthylpropane :** Molécule apolaire et aprotique. Il n'y a que les interactions de London.

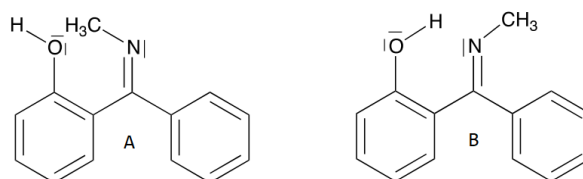
**2,2'-diméthylbutane :** Molécule apolaire et aprotique. Il n'y a que les interactions de London.

**2-méthylbutan-2-ol :** Molécule polaire protique. Il y a des liaisons H et les interactions de Keesom, Debye et London.

On s'attend donc à cet ordre croissant dans les température d'ébullition :

- 1 : Pentan-1-ol : c'est la molécule polaire protique la plus polarisable car la plus volumineuse.
- 2 : 2-méthylbutan-2-ol : 2e molécule polaire protique.
- 3 : Hexane car la plus polarisable des apolaires aprotiques.
- 4 : 2,2'-diméthylbutane
- 5 : Diméthylpropane, la moins polarisable.

- 2) Les deux molécules ci-dessous ont des températures de fusion différentes. Quel est celle qui a une température de fusion plus basse ?



Les deux sont polaires protiques. En revanche, B peut facilement faire des liaisons H intramoléculaire ce qui limite ses liaisons H intermoléculaires. Sa température de fusion est donc plus basse.

### Exercice 5: Solubilité



- 1) Classer par ordre croissant de solubilité dans l'eau les trois composés suivants : acide éthanoïque, chloroéthane, propanone.

**Acide éthanoïque** : Polaire protique. Liaison H, Debye, London, Keesom.

**Chloroéthane** : Moyennement polaire, aprotique. Debye, London, Keesom.

**Propanone** : Polaire aprotique. Debye, London, Keesom.

Le plus soluble sera l'acide éthanoïque. L'acétone vient en deuxième car elle peut accepter des liaisons H, ce que ne peut pas le chloroéthane.

- 2) Justifier la solubilité des gaz suivants dans l'eau :

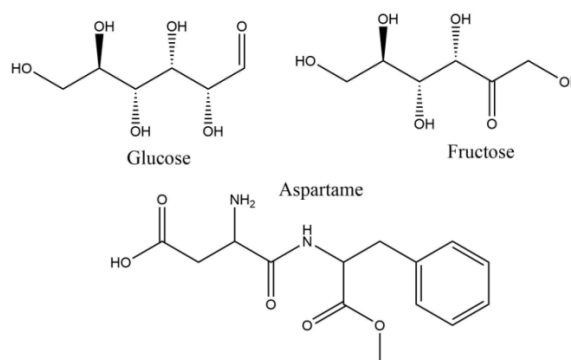
Gaz	CO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>
Solubilité (mol · L <sup>-1</sup> )	$3.8 \times 10^{-2}$	1,77	31,1

Si on dessine la formule de Lewis de ces composés et que l'on détermine leur géométrie, on se rend compte que le CO<sub>2</sub> est apolaire, alors que les deux autres composés sont polaires. Ainsi, le CO<sub>2</sub> ne peut pas établir autant d'interaction que les deux autres, en particulier des interactions de Keesom. Il est donc moins soluble. A l'opposé, NH<sub>3</sub> peut non seulement faire des interactions de Keesom, Debye et London, comme SO<sub>2</sub>, mais en plus il peut établir des liaisons hydrogène en tant que donneur. Ce que ne peut pas faire SO<sub>2</sub>. Ainsi, ce dernier est moins soluble que NH<sub>3</sub>.

### Exercice 6: Viscosité



- Expliquer pourquoi la soude est très visqueuse lorsque concentrée.
- Expliquer pourquoi les acides phosphoriques et sulfuriques sont visqueux.
- Comment distinguer un sirop/soda sucré (contenant du glucose ou du fructose) d'un sirop/soda allégé ou édulcoré à l'aspartame ?



La soude est composée de NaOH en solution aqueuse, c'est-à-dire les ions Na<sup>+</sup><sub>(aq)</sub> et Cl<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>. Ces ions peuvent donc faire des interactions ions/ions entre eux et ions/dipôle avec l'eau. Plus il y en a, plus il y a d'interaction donc plus la soude est visqueuse.

Les acides phosphoriques et sulfuriques sont des composés polaires protiques. Il y a donc de nombreuses liaisons H possibles, ainsi que des interactions de Debye et Keesom en plus de London. Donc ce sont des liquides visqueux.

Le but d'un édulcorant comme l'aspartame est d'en mettre peu. Ainsi, il y aura peu d'aspartame lorsqu'il y a près de 10 fois plus de glucose et de fructose. Donc il y a plus d'interactions (molécules polaires protiques) donc le soda sucré est plus visqueux.

### Exercice 7: Solubilité et miscibilité

■□□□

Le cyclohexane ( $C_6H_{12}$ ) n'est pas miscible avec le méthanol ( $CH_3OH$ ) mais est miscible avec l'éthanol ( $CH_3CH_2OH$ ).

- 1) Expliquer ces observations.

Le cyclohexane est apolaire aprotique alors que le méthanol et l'éthanol sont polaires protiques. Ainsi, mélanger le cyclohexane avec le méthanol détruit beaucoup trop d'interactions favorables et en mettre trop peu en place. Dans le cas de l'éthanol, c'est moins marqué car l'éthanol est plus polarisable et un peu moins polaire. donc il y a miscibilité avec l'éthanol mais pas avec le méthanol.

- 2) Le cyclohexane sera-t-il miscible avec l'eau ? Avec l'éthanal ( $CH_3CHO$ ) ?

Non pour l'eau, même raisons que précédemment. Pour l'éthanal, on peut raisonner comme avec l'éthanol en plus favorable car c'est une molécule aprotique. Donc on attend une miscibilité avec l'éthanal.

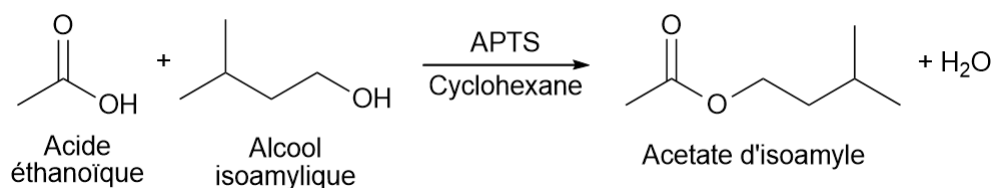
- 3) Expliquer la variation de solubilité de NaCl entre l'eau, le méthanol et l'éthanol, respectivement  $360 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $14 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $0,65 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ .

NaCl est un composé ionique. Pour se dissoudre il faut donc un solvant polaire et dispersif. La proticité est peu importante (faible liaison H avec  $Cl^-$ ). Parmi les solvants proposés, c'est l'eau le plus polaire. L'eau est également le plus dispersif, et de loin. C'est ce qui explique la très grande différence de solubilité. Suivent le méthanol et l'éthanol.

### Exercice 8: Analyse par CCM

■ ■ □ □

On dépose sur une CCM de l'alcool isoamylique et de l'acétate d'isoamyle qui sont respectivement réactif et produit dans la synthèse ci-dessous :



- 1) Indiquer qui de l'alcool isoamylique ou de l'acétate d'isoamyle élue le plus.

C'est l'acétate d'isoamyle qui élue le plus car il ne peut pas établir d'interaction hydrogène avec la silice comme va le faire l'alcool. Il est donc plus facilement emmené par le solvant.

- 2) Indiquer des deux éluants suivants celui qui entrainera les plus grands rapports frontaux : cyclohexane et propanone.

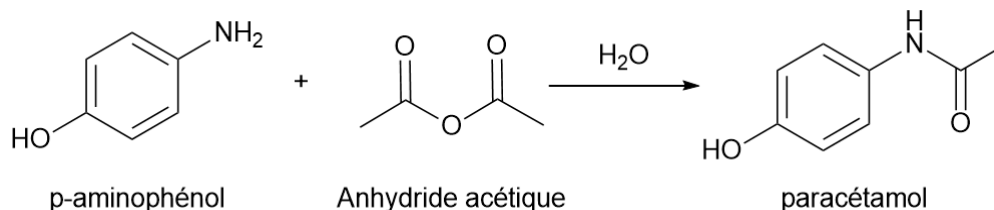
La propanone est polaire alors que le cyclohexane ne l'est pas. Ainsi, la propanone va davantage interagir avec les molécules déposées et donc celles-ci vont davantage éluer. Les rapports frontaux seront donc plus grands.

## Pour réfléchir un peu plus

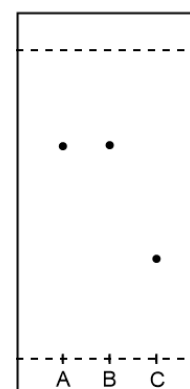
### Exercice 9: Caractérisation de la synthèse du paracétamol



On considère la réaction de synthèse suivante :



A l'issue de la synthèse, on ajoute de l'eau dans le milieu réactionnel. Cela permet de dégrader l'anhydride éthanóïque éventuellement en excès en acide éthanóïque  $CH_3COOH$ . On réalise une CCM une fois le paracétamol récupéré par précipitation. Celle-ci est donnée ci-contre.



- 1) Justifier que l'acide éthanóïque soit soluble en phase aqueuse.

L'acide éthanóïque possède une petite chaîne carbonée et une partie polaire. C'est donc une molécule polaire qui peut alors établir des interactions de London, Debye et Keesom avec l'eau, qui est un solvant polaire. De plus, grâce à sa fonction acide carboxylique, il peut établir des interactions hydrogène avec l'eau, comme accepteur et donneur. Toutes ces interactions lui permettent d'être bien soluble dans l'eau.

- 2) Indiquer les dépôts à effectuer sur la CCM.

On dépose le paracétamol obtenu, du paracétamol commercial qui servira de référence et le réactif, le paraaminophénol.

- 3) Identifier les dépôts sur la CCM et justifier l'ordre d'élution des produits déposés.

On constate que la réaction chimique modifie l'amine en amide. Ce dernier est plus encombré et aura plus de difficulté à établir des liaisons hydrogène, d'autant plus qu'il possède un H protique de moins. Ainsi, le paracétamol établit moins d'interactions avec la silice que le paraaminophénol, il élué donc davantage. Les dépôts A et B sont donc du paracétamol pur, le C est le paraaminophénol.

### Exercice 10: Estimation de l'énergie d'une liaison hydrogène



L'énergie de sublimation de la glace est de  $51,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . En déduire, d'après la structure de la glace, l'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison hydrogène. Préciser les approximations effectuées.

La sublimation c'est le passage de l'état solide à gazeux. Il faut donc casser toutes les interactions intermoléculaires, à savoir les liaisons H et les interactions de London, Debye et Keesom. Comme on a vu que c'est la liaison H la plus énergétique des quatre, on va négliger la participation des trois interactions de Van der Waals. Considérons alors une mole de molécules d'eau solide. Une molécule d'eau peut faire

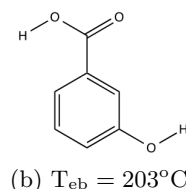
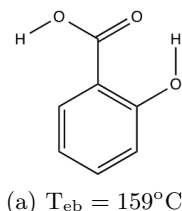
quatre liaisons hydrogène (2 en accepteur et 2 en donneur) donc il y a donc 4 interactions H par couple de molécule d'eau. Ainsi, on trouve :

$$E_H = \frac{2}{4} E_{Sub} = 25,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### Exercice 11: Températures d'ébullition (bis)



Expliquer la différence dans les températures d'ébullition des composés ci-dessous :

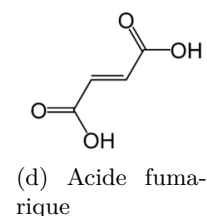
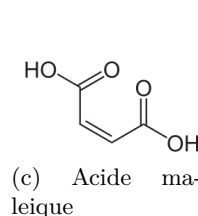


Le composé a) est légèrement plus polaire que le composé b). Ainsi, les interactions de Debye et Keessom sont attendues plus grande. Il ne semble pas a priori y avoir de différence fondamentale de taille donc la force de London devrait être analogue dans les deux composés. On constate de plus pour chacun la possibilité de faire des liaisons hydrogène. Au bilan, on s'attend donc à ce que la température d'ébullition de a) soit légèrement plus grande que celle de b. Pourtant ce n'est pas du tout ce qui est observé. En réalité, on constate que a) fait des liaisons hydrogène intramoléculaires qui ne participent alors pas à la cohésion de la matière. Sa température d'ébullition est alors grandement abaissée.

### Exercice 12: Etude de l'acide butènedioïque



L'acide butènedioïque peut être présent sous les configurations Z ou E, nommés acide maléique ou acide fumarique. Les températures de fusion sont respectivement  $131^\circ\text{C}$  et  $287^\circ\text{C}$  et la solubilité dans l'eau est respectivement  $788 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  et  $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ . Expliquer les différences sur les propriétés physiques des deux acides proposés.



Grâce aux formules topologiques proposées, on peut constater que l'acide maléique est polaire alors que l'acide fumarique est apolaire. En effet, ce dernier est symétrique. Cette augmentation de polarité permet d'établir des interactions de Debye et de Keesom bien plus importantes pour l'acide maléique. Il en résulte des températures de fusion plus importante pour l'acide maléique. OUPS non ce n'est pas ce qu'on observe. Il y a donc un piège... Ah oui, les liaisons H intramoléculaires. On constate en effet que l'acide maléique établit des liaisons H intramoléculaires. Ainsi il y a moins de cohésion entre les molécules. Donc sa température de fusion est beaucoup plus basse qu'attendue.

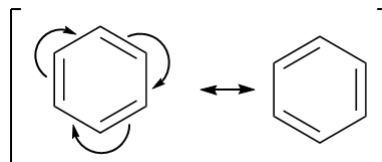
Concernant la solubilité dans l'eau, on rappelle que l'eau est polaire protique. Il peut donc établir des liaisons H avec les deux acides. A priori, toutes les liaisons H que l'on peut établir (Eau/Acide vs Acide/Acide vs Eau/Eau) sont du type  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ . Donc Les liaisons H ne sont pas déterminantes car elles s'établissent toutes de manière indifférente. On rappelle que l'acide maléique est polaire alors que l'acide fumarique ne l'est pas. Le premier peut donc établir des interactions de Debye et de Keesom avec l'eau, ce que ne peut pas faire l'acide fumarique. Donc l'acide maléique est plus soluble que l'acide fumarique.

**Exercice 13: Étude de composées benzéniques**

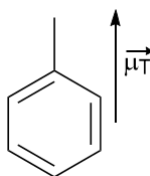
On considère le toluène (méthylbenzène) de moment dipolaire  $\mu_T = 0,36$  D, le phénol (hydroxybenzène) de moment dipolaire  $\mu_P = 1,6$  D ainsi que les 2-méthylphénol, 3-méthylphénol et 4-méthylphénol dont les températures de fusion respectives sont  $30,9^\circ\text{C}$ ,  $11,5^\circ\text{C}$ ,  $34,8^\circ\text{C}$ .

- 1) Justifier que le toluène ne soit pas apolaire. Représenter son vecteur moment dipolaire.

On s'attend à ce que le toluène soit apolaire car il ne contient que des atomes de carbone. Cependant, le cycle benzénique est très chargé en électrons, notamment grâce à la mésomérie :

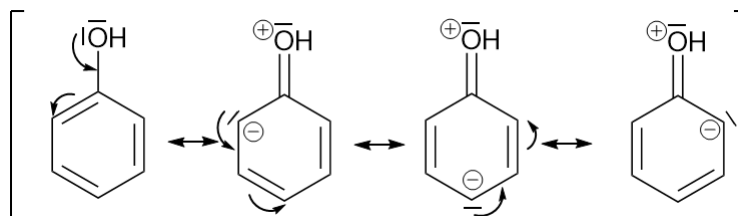


La direction du vecteur moment dipolaire est nécessairement selon la liaison avec le méthyle pour des raisons de géométrie. Son sens est depuis le cycle (chargé -) vers le méthyle. On a donc :

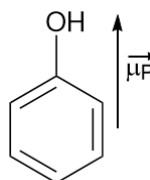


- 2) Représenter le vecteur moment dipolaire du phénol. On pourra s'aider de formes mésomères.

On peut dessiner les formes mésomères du phénol :



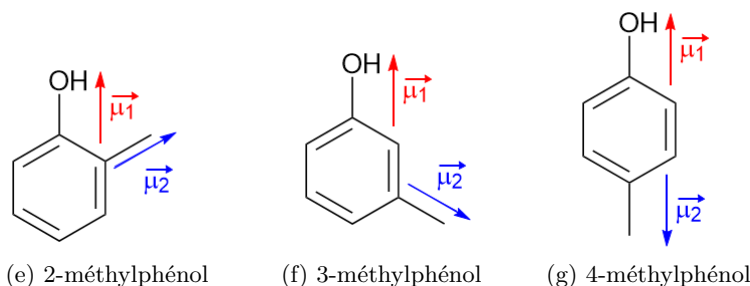
On constate donc que contrairement à ce qu'on pouvait s'attendre, c'est le centre benzénique qui est chargé négativement. Par géométrie, la direction est selon la liaison C-O et le sens depuis le cycle vers le groupe hydroxyle. On peut donc représenter :



- 3) Préciser qui du 2-méthylphénol, du 3-méthylphénol ou du 4-méthylphénol est le plus polaire. Justifier.

On peut représenter les trois situations :





On constate donc par somme de vecteurs que c'est le 4-méthylphénol le moins polaire et le 2-méthylphénol le plus polaire.

#### 4) Justifier les températures d'ébullition de ces trois composés.

On rappelle que plus il y a d'interactions intermoléculaires, plus la température de fusion est élevée. Pour les trois cas, on observe une liaison hydrogène possible, ainsi que des interactions de London, Keesom et Debye. Il faut donc nuancer ces interactions :

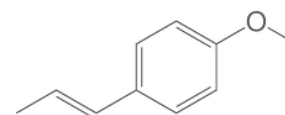
- Le 2-méthylphénol est le plus polaire donc ses interactions de Keesom et Debye sont les plus fortes. C'est cohérent avec sa température de fusion assez élevée.
- Le 4-méthylphénol est le moins polaire ce qui n'est pas en accord avec sa température de fusion. Cela est sans doute dû à son volume occupé, ce qui engendre une grande polarisabilité et donc une forte interaction de London.

on observe sans doute ici une compétition entre l'interaction de London, significative pour le 4-méthylphénol, et l'interaction de Keesom, significative pour le 2-méthylphénol.

### Exercice 14: Ça se trouble à l'apéro !



Le pastis est une boisson alcoolisée appréciée généralement à Marseille à l'heure de l'apéro. Elle contient de l'anéthol, molécule responsable de ce goût particulier. Le degré d'alcool est de 40 à 45°. Expliquer les observations suivantes :



L'anéthol

#### 1) Le pastis est translucide.

L'anéthol est une molécule peu polaire. Elle établit avec l'éthanol des interactions de type London, Debye et Hydrogène majoritairement. Elle est donc bien solubilisée, la solution est translucide.

#### 2) Lorsque l'on ajoute de l'eau, il se trouble.

L'eau ne peut pas solubiliser l'anéthol, trop peu polaire. Celui-ci forme alors des gouttes et on observe une émulsion. Ces gouttes diffusent la lumière et donc la solution se trouble.

#### 3) Lorsque l'on ajoute ensuite du savon, il redevient à nouveau limpide.

Le savon permet de créer des micelles avec l'anéthol à l'intérieur. On resolubilise les gouttes précédemment formées, la solution redevient incolore.

### Exercice 15: Mélange Eau/Ethanol



On introduit dans une fiole jaugée 25 mL d'éthanol et 25 mL d'eau. Le volume final obtenu est de 48 mL. Expliquer en considérant les forces intermoléculaires.

Déjà, on peut justifier que l'eau et l'éthanol sont miscibles. En effet, ils possèdent de nombreuses interactions en commun : Keesom, Debye, London et liaison Hydrogène. Ces interactions sont plus fortes entre une molécule d'eau et une d'éthanol qu'entre deux molécules d'éthanol. Ainsi, les molécules d'éthanol se rapprochent davantage grâce à l'eau. Le volume global est donc plus faible qu'attendu.

### Exercice 16: La liaison hydrogène plus forte que le Titanic ?



Expliquer pourquoi une même masse d'eau possède un plus grand volume à l'état solide qu'à l'état liquide. En déduire pourquoi les icebergs flottent.

A l'état liquide, l'eau effectue de nombreuses interactions : Keesom, Debye, London et liaison Hydrogène. A l'état solide également mais ces interactions sont figées. En particulier, les liaisons hydrogènes orientent les molécules et donc laissent des trous entre les molécules. Ce qui n'est pas vrai à l'état liquide puisque les interactions changent constamment. Ainsi, la place occupée à l'état solide est plus grande. La masse volumique de la glace est donc plus grande que celle de l'eau liquide.

Faisons le bilan des forces sur un iceberg :

**Le poids :**  $\vec{P}$ , vertical, vers le bas,  $P = mg = \rho_{\text{glace}} V_{\text{glace}} g$

**La poussée d'Archimède :**  $\vec{\Pi}$ , verticale, vers le haut,  $\Pi = \rho_{\text{eau}} V_{\text{glace}} g$

La résultante des forces est donc :

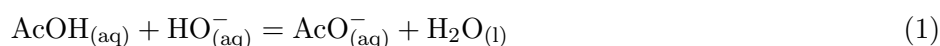
$$\vec{F} = \vec{P} + \vec{\Pi} = (\rho_{\text{eau}} - \rho_{\text{glace}}) V_{\text{glace}} g \times \vec{u}_z$$

où  $\vec{u}_z$  est le vecteur unitaire vertical vers le haut. Comme  $\rho_{\text{eau}} > \rho_{\text{glace}}$ , la norme de la force est positive, l'iceberg flotte.

### Exercice 17: Extraction de l'acide propanoïque



On réalise l'extraction liquide-liquide de l'acide propanoïque contenu dans 25,0 mL de solution aqueuse de concentration  $C_o = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à l'aide de 45,0 mL l'éther diéthylique. L'acide restant dans la phase aqueuse est dosé en opérant sur 10,0 mL de celle-ci. La solution titrante est une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration  $0,500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Le volume équivalent obtenu est de 5,3 mL. En notant l'acide propanoïque  $\text{AcOH}$  et l'ion propanoate  $\text{AcO}^-$ , le bilan de la réaction de titrage est :



A partir de ce titrage, on peut remonter à la concentration dans les deux phases et donc déterminer le coefficient de partage  $K$  défini par :

$$K = \frac{[\text{AcOH}]_{(\text{org})}}{[\text{AcOH}]_{(\text{aq})}}$$

- 1) Déterminer la concentration d'acide propanoïque dans la phase aqueuse après extraction. Faire l'application numérique.

On en déduit :

$$C_o = \frac{C_B \times V_{Eq}}{V_o}$$

AN :

$$C_o = \frac{0,500 \times 5,3}{10,0} = 0,27 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 2) En déduire la quantité d'acide propanoïque extraite dans la phase organique.

Il y a conservation de la quantité de matière d'acide propanoïque. On peut donc écrire :

$$n_{org} = n_{initial} - n_{aq}$$

Il y a un volume  $V_{aq}$  de phase aqueuse à la concentration  $C_{aq}$ . Il y a donc :

$$n_{aq} = C_{aq} \times V_{aq}$$

De la même manière on a :

$$n_{initial} = C_o \times V_{aq}$$

On a donc extrait :

$$n_{org} = C_o \times V_{aq} - C_{aq} \times V_{aq}$$

L'application numérique donne :

$$n_{org} = (1,00 - 0,27) \times 25 \times 10^{-3} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

- 3) Calculer alors le coefficient de partage K.

Calculons la concentration dans la phase organique :

$$C_{org} = \frac{n_{org}}{V_{org}} = \frac{1,8 \times 10^{-2}}{45,0 \times 10^{-3}} = 0,409 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc calculer la constante de partage :

$$K = \frac{[\text{AcOH}]_{(org)}}{[\text{AcOH}]_{(aq)}} = \frac{0,409}{0,265} = 1,5$$

- 4) Calculer le rendement d'extraction.

Le rendement d'extraction est défini par :

$$\rho = \frac{n_{org}}{n_{initial}} = \frac{1,84 \times 10^{-2}}{25,0 \times 10^{-3}} = 0,736$$

- 5) Donner deux moyens d'extraire plus d'acide propanoïque.

On peut obtenir une extraction plus efficace en :

- Augmentant le volume du solvant d'extraction.
- Exécutant une extraction multiple avec la même quantité totale de solvant d'extraction.

- 6) Commenter la valeur de la constante de partage trouvée en étudiant les interactions intermoléculaires que l'acide propanoïque peut établir avec les deux solvants choisis.

La valeur de la constante de partage est assez proche de 1. Cela signifie que l'acide propanoïque a de bonnes affinités avec l'eau et l'éther diéthylique. Étant polaire et protique, il peut établir les trois interactions de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogènes avec l'eau. En revanche sa partie apolaire n'interagit pas. Dans l'éther, un solvant moyennement polaire, l'acide propanoïque peut également établir les interactions de Van der Waals. Il peut également faire des liaisons H en tant que donneur mais pas accepteur car l'éther n'est pas protique. Finalement, l'acide propanoïque possède une bonne affinité avec les deux solvants, d'où ce coefficient de partage moyen.

- 7) Comment évoluerait cette constante de partage si on avait choisi d'étudier l'acide butanoïque ?

L'acide butanoïque possède une partie apolaire plus importante que l'acide propanoïque. Ainsi, une grande partie de la molécule ne sera pas en interaction avec le solvant, eau ou éther. Or le faire interagir avec ce solvant, c'est détruire les interactions déjà présentes dans le solvant. Comme

l'eau possède plus d'interactions intermoléculaires que l'éther diéthylique, c'est plus coûteux pour ce premier. Ainsi le coefficient de partage devrait augmenter.

### Exercice 18: Partage de l'acide benzoïque



On souhaite extraire l'acide benzoïque présent dans 100 mL d'une solution aqueuse à  $C_o = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . A l'issue de l'extraction par 25 mL de dichlorométhane, on titre 25 mL de la phase aqueuse par une solution de soude à  $C_1 = 12,5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . On obtient un volume équivalent de 10 mL.

- 1) On choisit pour solvant d'extraction le dichlorométhane. Justifier.

Il faut choisir un solvant non miscible avec l'eau. Ce dernier étant une solution aqueuse, il faut choisir un solvant organique comme le dichlorométhane. Il faut de plus que l'acide benzoïque soit soluble dans le dichlorométhane.

- 2) Calculer la concentration de l'acide benzoïque dans la phase aqueuse après l'extraction.

On a à l'équivalence :

$$n_1 = n_B$$

Donc :

$$C_{aq} = \frac{V_E}{V_A} \times C_B = \frac{10}{25} \times 12,5 \times 10^{-5} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- 3) En déduire la quantité d'acide benzoïque extraite, c'est-à-dire dans la phase organique.

Il y a conservation de la quantité de matière d'acide benzoïque. On a donc :

$$n_o = n_{aq} + n_{org}$$

On a donc extrait une quantité :

$$n_{org} = n_o - n_{aq} = V_{aq}(C_o - C_{aq}) = 0,1 \times (5 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-5}) = 4,5 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

- 4) Calculer le rendement de l'extraction.

Le rendement est défini par :

$$r_{25} = \frac{n_{extrait}}{n_{tot}} = \frac{4,5 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-5}} = 0,9$$

- 5) Déterminer le coefficient de partage de l'acide benzoïque entre l'eau et le dichlorométhane.

On calcule la concentration dans la phase organique :

$$C_{orga} = \frac{n_{extrait}}{V_{orga}} = \frac{4,5 \times 10^{-5}}{25 \times 10^{-3}} = 1,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Les deux concentrations ont été calculées, il ne reste qu'à faire l'application numérique :

$$K = \frac{C_{orga}}{C_{aq}} = \frac{1,8 \times 10^{-3}}{5 \times 10^{-5}} = 36$$

- 6) On considère toujours de faire une extraction simple de 100 mL d'acide benzoïque en solution aqueuse. Cependant, le volume du solvant d'extraction, le dichlorométhane, est augmenté à 50 mL.

- a) Déterminer la concentration en acide benzoïque dans la phase organique après extraction en fonction de la concentration en phase aqueuse après extraction et de K.

Dans l'hypothèse où l'équilibre thermodynamique est atteint, on a :

$$C_{org} = KC_{aq}$$

En effet, changer le volume d'extraction ne modifie pas la constante de partage.

- b) En déduire la quantité de matière d'acide benzoïque en phase aqueuse et en phase organique.

On a toujours :

$$n_{org} = n_o - n_{aq} = V_{aq}(C_o - C_{aq})$$

Donc avec la formule de la question précédente :

$$n_{org} = V_{aq}\left(C_o - \frac{C_{org}}{K}\right) = V_{aq}\left(C_o - \frac{n_{org}}{KV_{org}}\right)$$

Finalement, on obtient :

$$n_{org} = \frac{C_o V_{aq}}{1 + \frac{V_{aq}}{KV_{org}}}$$

L'application numérique donne :

$$n_{org} = 4,7 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

- c) En déduire le rendement de l'extraction par 50 mL de dichlorométhane. Commenter.

On a donc :

$$r_{50} = \frac{n_{org}}{n_o} = \frac{4,7}{5} = 0,94$$

On constate que  $r_{50} > r_{25}$ . C'était attendu car extraire avec un plus grand volume de solvant est plus efficace.

- 7) On considère maintenant de faire une double extraction par deux fois 12,5 mL de dichlorométhane de la même solution aqueuse d'acide benzoïque initiale.

- a) A l'aide du coefficient de partage, calculer la concentration de l'acide benzoïque dans le coca après la première extraction. En déduire la quantité de matière extraite par la première extraction.

On sait que la quantité totale à extraire vaut toujours  $n_{tot} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol}$ . On a donc la relation :

$$n_{tot} = n_{orga} + n_{aq} = V_{orga} \times C_{orga} + V_{aq} \times C_{aq}$$

Or on peut maintenant utiliser la constante de partage et obtenir la relation :

$$C_{orga} = C_{aq} \times K$$

Donc :

$$n_{tot} = V_{orga} \times C_{aq} \times K + V_{aq} \times C_{aq}$$

D'où :

$$C_{aq} = \frac{n_{tot}}{V_{aq} + K \times V_{orga}}$$

On a donc :

$$C_{aq} = \frac{5 \times 10^{-5}}{(100 + 36 \times 12,5) \times 10^{-3}} = 9,1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La première extraction a permis d'extraire :

$$n_1 = C_{orga} \times V_{orga} = K \times C_{aq} \times V_{orga} = 36 \times 9,1 \times 10^{-5} \times 12,5 \times 10^{-3} = 4,1 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

- b) A l'aide du coefficient de partage, calculer la concentration de l'acide benzoïque dans le coca après la deuxième extraction. En déduire la quantité de matière extraite par les deux extractions.

Faisons le bilan après cette première extraction :

Grandeur	Phase aqueuse	Phase organique
n (mol)	$9,1 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-5}$
C (mol · L <sup>-1</sup> )	$9,1 \times 10^{-5}$	$3,3 \times 10^{-3}$
V (mL)	100	12,5

On peut à nouveau appliquer la formule démontrée précédemment avec les nouvelles valeurs :

$$C'_{aq} = \frac{n_{aq}}{V_{aq} + K \times V_{orga}} = \frac{9,1 \times 10^{-6}}{(100 + 36 \times 12,5) \times 10^{-3}} = 1,7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On a donc pu extraire avec cette deuxième extraction :

$$n_2 = n_{aq} - C'_{aq} \times V_{aq} = 9,1 \times 10^{-6} - 1,7 \times 10^{-5} \times 0,1 = 7,4 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

La quantité totale extraite vaut donc :

$$n_{extraction} = n_1 + n_2 = 4,1 \times 10^{-5} + 7,4 \times 10^{-6} = 4,8 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

- c) Calculer le rendement de la double extraction. Commenter.

On calcule le rendement :

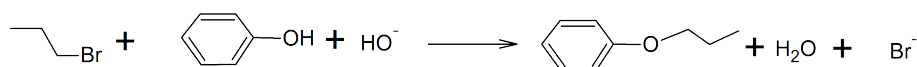
$$r_{double} = \frac{n_{extraction}}{n_{tot}} = \frac{4,8 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-5}} = 0,96$$

Le rendement a donc nettement augmenté. Il est toujours préférable de faire plusieurs extractions plutôt qu'une seule pour un volume total de solvant fixé.

## Exercice 19: Catalyse par transfert de phase



On cherche à réaliser la réaction de Williamson dont l'équation bilan est donnée ci-dessous :



Cette réaction est une substitution nucléophile et permet de former une éther à partir d'une fonction phénol. Les réactifs sont introduits dans un ballon contenant de l'eau et du dichlorométhane. On précise que dans l'eau, les ions hydroxydes déprotonent les phénol en ions phénolate. Sans ajout supplémentaire, la réaction ne se fait pas. On doit ajouter du bromure de tétrabutylammonium en quantité catalytique.

- 1) Justifier que l'eau et le dichlorométhane ne sont pas miscibles.

L'eau est un composé polaire protique. Il y a donc beaucoup d'interactions entre les molécules d'eau (liaison H, Debye, Keesom, London). Le dichlorométhane est aprotique peu polaire il y a donc peu d'interaction entre les molécules de dichlorométhane (London majoritairement). De même, il n'est pas possible d'établir que peu d'interaction entre l'eau et le dichlorométhane. Ainsi, il n'est pas stabilisant de rompre les interactions entre les molécules d'eau car cela ne conduirait à la création que de peu d'interaction avec le dichlorométhane.

- 2) Sous quelle forme peut-on introduire des ions HO<sup>-</sup> ? Préciser les transformations subies.

On peut les introduire par exemple sous la forme d'un solide ionique NaOH. Ce solide va donc se dissoudre dans l'eau en passant par les étapes d'ionisation, de dissociation et d'hydratation.

- 3) Indiquer dans quelle phase se situe chaque réactif.

Le phénol est protique polaire. Il se situe dans la phase aqueuse. Les ions  $\text{HO}^-$  également car il y a formation d'interactions ion/dipôle. Le bromopropane lui est peu polaire et aprotique, il se situe donc dans la phase organique.

- 4) Pourquoi la réaction ne se fait pas en l'absence de bromure de tétrabutylammonium ?

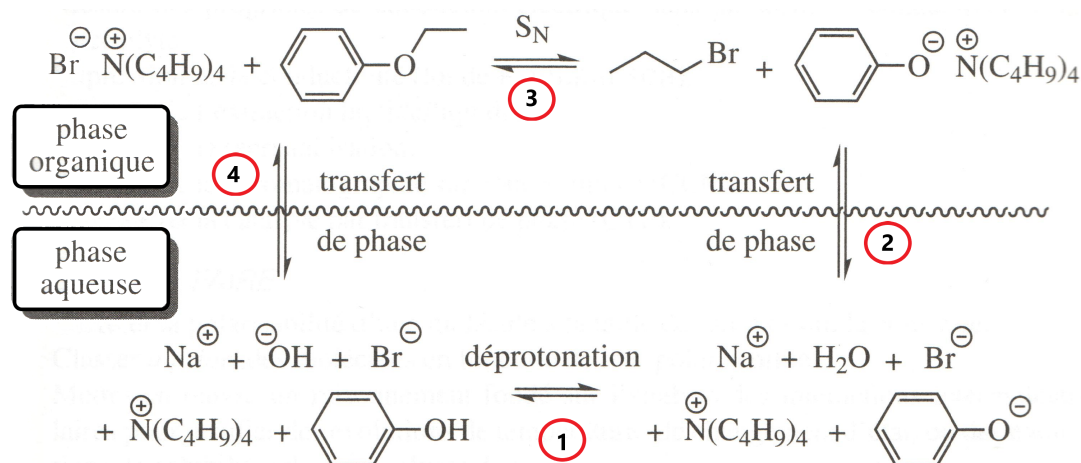
Les réactifs ne sont pas dans la même phase, ils ne peuvent donc pas réagir.

- 5) Quelles sont les propriétés du tétrabutylammonium ? Dans quelle phase peut-on le trouver ?

Il s'agit d'un composé ionique possédant de longues chaînes carbonnées apolaires. Ces dernières favorisent donc la dissolution dans la phase organique alors que la partie ionique favorise donc la dissolution dans la phase aqueuse. Ce composé peut donc aller dans la phase organique en s'associant avec un anion sous la forme d'une paire d'ion ou aller dans la phase aqueuse en se faisant solvater.

- 6) Quel est le rôle du tétrabutylammonium ? Schématisez toutes les transformations chimiques qui se déroulent (réaction, changement de phase, association, dissociation...)

Dans la phase aqueuse, l'ion  $\text{HO}^-$  déprotone le phénol pour former un phénolate. Le tétrabutylammonium s'associe avec ce dernier et l'amène dans la phase organique. En effet, il peut former une paire d'ion avec cet anion phénolate et passer en phase organique. Cela permet à la réaction de se faire. Le tétrabutylammonium s'associe avec l'anion produit par la réaction, le bromure, et peut repasser en phase aqueuse. Il y a alors un échange entre le bromure et un nouvel anion phénolate ce qui permet au processus de recommencer.

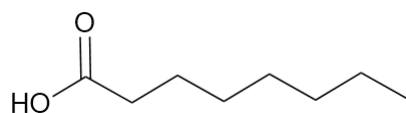


## Exercice 20: Extraction de l'acide pentanoïque

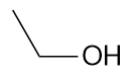


On considère une solution contenant deux solutés, l'acide octanoïque et l'éthanol, dans de l'éther diéthylique (éthoxyéthane). Proposer un protocole expérimental pour isoler l'acide octanoïque et le récupérer sous forme pure.

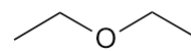
Commençons par dessiner les molécules :



(a) Acide octanoïque



(b) Ethanol



(c) Ether diéthylique

On peut proposer deux idées :

- Au vu des structures, la température d'ébullition de l'acide octanoïque doit être bien plus grande que celles de l'éthanol et de l'étherdiéthylique. On peut donc tout simplement proposer une distillation afin d'éliminer les deux composés les plus volatils. Il ne restera que l'acide octanoïque solide à la fin.
- On peut proposer d'extraire la solution par de l'eau. Celle-ci est non miscible avec l'éther diéthylique à cause des deux chaînes carbonées éthyle de ce dernier. L'éthanol en revanche, est très soluble dans l'eau. Après séparation, la solution d'éther diéthylique ne contiendra que de l'acide octanoïque. On peut ensuite extraire par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. C'est une base qui va déprotonner l'acide octanoïque en ion octanoate. Ce dernier est très soluble dans l'eau grâce à l'interaction ion/dipôle nouvellement créée. Il suffit à la fin d'acidifier la solution contenant les ions octanoates pour les retransformer en acide octanoïque qui, peu soluble dans l'eau, va précipiter. Il ne reste qu'à filtrer pour le récupérer.

## Exercice 21: Salage des routes en hiver



Pourquoi sale-t-on les routes en hiver ?

L'eau est initialement solide et effectue donc des interactions de type London, Debye, Keesom, Hydrogène. Le sel NaCl est un solide ionique qui est très soluble dans l'eau (liquide bien sûr). En effet, il établit des interactions de type ion/dipôle en particulier qui sont très fortes. Ainsi, il a tout intérêt à fondre afin de créer ces interactions en solubilisant le sel. Paradoxalement, la température de fusion de l'eau salée est plus basse que celle de l'eau pure (il suffit de comparer les forces intermoléculaires pour s'en rendre compte). Mais ici, il ne s'agit pas d'une simple fusion mais d'une fusion couplée à une dissolution ce qui rend le procédé intéressant énergétiquement.