

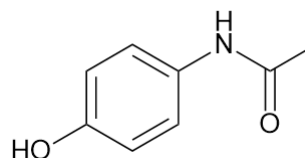
TD A4 : Forces intermoléculaires et cohésion des molécules

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

Exercice 2: Inventaire des interactions moléculaires

■□□□

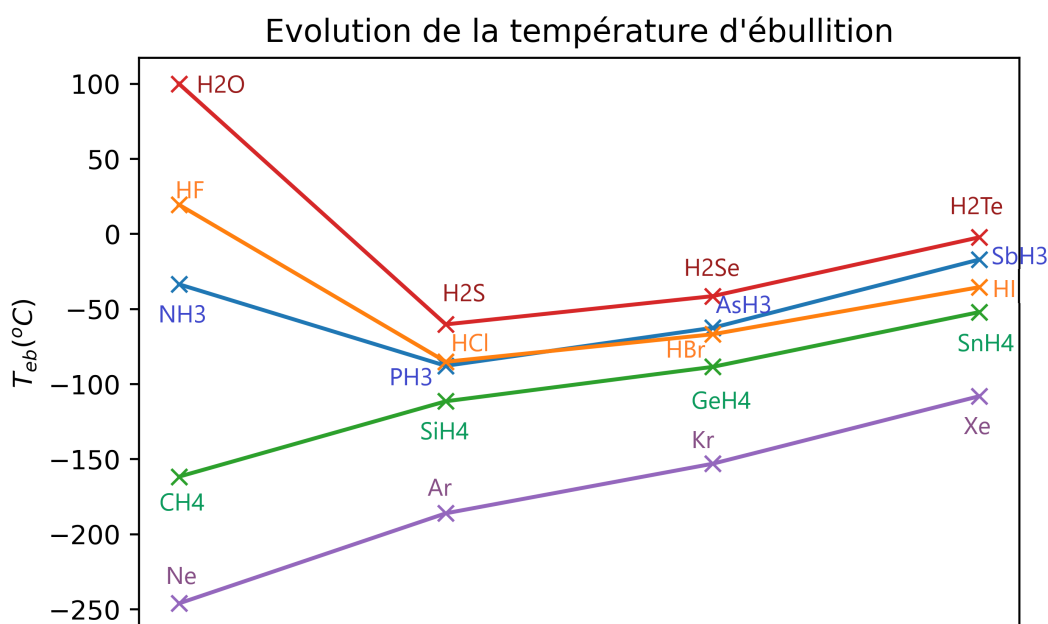
Préciser la nature des interactions intermoléculaires pour chacun des systèmes suivants :

- | | |
|---------------------------------|--|
| — Argon gazeux | — Ammoniac NH_3 liquide |
| — Dichlorométhane liquide | — Solution de diiode dans le dichlorométhane |
| — Ammoniac NH_3 gazeux | — Solution de chlorure de sodium dans l'eau |

Exercice 3: Températures d'ébullition

■□□□

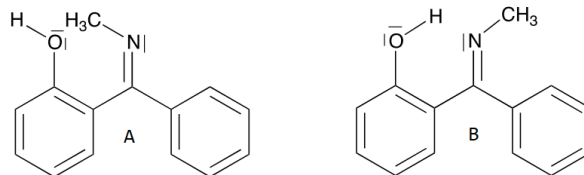
Expliquer précisément les évolutions des températures d'ébullition données ci-dessous :



Exercice 4: Comparaison de températures de changement d'état

■□□□

- On considère les composés suivants : hexane ; pentan-1-ol ; diméthylpropane ; 2,2-diméthylbutane ; 2-méthylbutan-2-ol. Attribuer leur température d'ébullition : 9,5°C, 50°C, 69°C, 102°C et 157°C.
- Les deux molécules ci-dessous ont des températures de fusion différentes. Quel est celle qui a une température de fusion plus basse ?

**Exercice 5: Solubilité**

■□□□

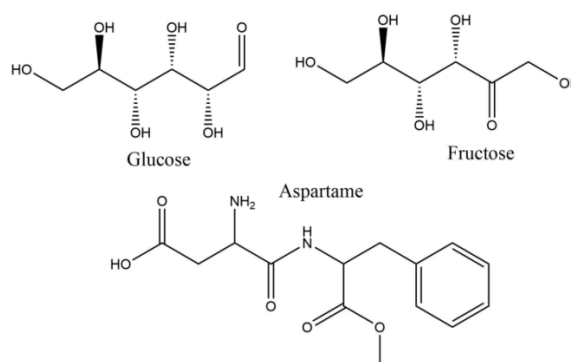
- Classer par ordre croissant de solubilité dans l'eau les trois composés suivants : acide éthanoïque, chloroéthane, propanone.
- Justifier la solubilité des gaz suivants dans l'eau :

Gaz	CO ₂	SO ₂	NH ₃
Solubilité (mol · L ⁻¹)	3,8 × 10 ⁻²	1,77	31,1

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 ?

**Exercice 7: Solubilité et miscibilité**

■□□□

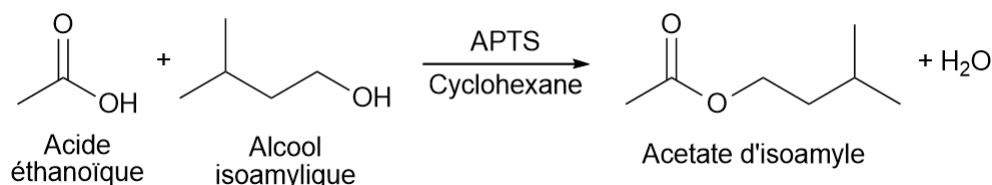
Le cyclohexane (C₆H₁₂) n'est pas miscible avec le méthanol (CH₃OH) mais est miscible avec l'éthanol (CH₃CH₂OH).

- Expliquer ces observations.
- Le cyclohexane sera-t-il miscible avec l'eau ? Avec l'éthanal (CH₃CHO) ?
- Expliquer la variation de solubilité de NaCl entre l'eau, le méthanol et l'éthanol, respectivement 360 g · L⁻¹, 14 g · L⁻¹ et 0,65 g · L⁻¹.

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 :



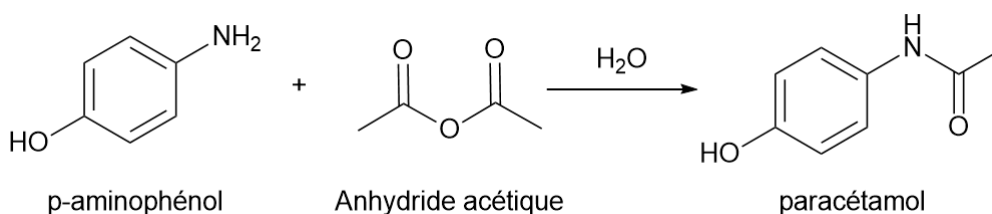
- 1) Indiquer qui de l'alcool isoamylique ou de l'acétate d'isoamyle élué le plus.
- 2) Indiquer des deux éluants suivants celui qui entrainera les plus grands rapports frontaux : cyclohexane et propanone.

Pour réfléchir un peu plus

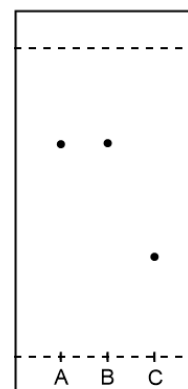
Exercice 9: Caractérisation de la synthèse du paracétamol

■ ■ □ □

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 éthanoïque éventuellement en excès en acide éthanoïque CH3COOH. On réalise une CCM une fois le paracétamol récupéré par précipitation. Celle-ci est donnée ci-contre.



- 1) Justifier que l'acide éthanoïque soit soluble en phase aqueuse.
- 2) Indiquer les dépôts à effectuer sur la CCM.
- 3) Identifier les dépôts sur la CCM et justifier l'ordre d'élution des produits déposés.

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

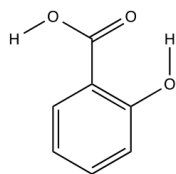
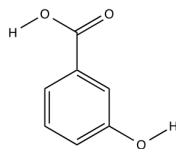
■ ■ □ □

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.

Exercice 11: Températures d'ébullition (bis)

■ ■ □ □

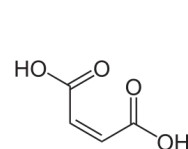
Expliquer la différence dans les températures d'ébullition des composés ci-dessous :

(a) $T_{\text{eb}} = 159^{\circ}\text{C}$ (b) $T_{\text{eb}} = 203^{\circ}\text{C}$

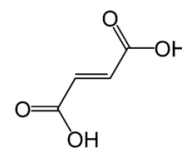
Exercice 12: Etude de l'acide butènedioïque



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°C et 287°C et la solubilité dans l'eau est respectivement 788 g.L^{-1} et 7 g.L^{-1} . Expliquer les différences sur les propriétés physiques des deux acides proposés.



(c) Acide maléique



(d) Acide fumarique

Exercice 13: Étude de composées benzéniques



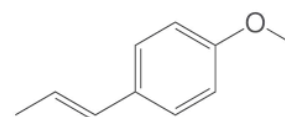
On considère le toluène (méthylbenzène) de moment dipolaire $\mu_T = 0,36 \text{ D}$, le phénol (hydroxybenzène) de moment dipolaire $\mu_P = 1,6 \text{ D}$ ainsi que les 2-méthylphénol, 3-méthylphénol et 4-méthylphénol dont les températures de fusion respectives sont $30,9^{\circ}\text{C}$, $11,5^{\circ}\text{C}$,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

- 1) Justifier que le toluène ne soit pas apolaire. Représenter son vecteur moment dipolaire.
- 2) Représenter le vecteur moment dipolaire du phénol. On pourra s'aider de formes mésomères.
- 3) Préciser qui du 2-méthylphénol, du 3-méthylphénol ou du 4-méthylphénol est le plus polaire. Justifier.
- 4) Justifier les températures d'ébullition de ces trois composés.

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 gout particulier. Le degré d'alcool est de 40 à 45°. Expliquer les observations suivantes :



L'anéthol

- 1) Le pastis est translucide.
- 2) Lorsque l'on ajoute de l'eau, il se trouble.
- 3) Lorsque l'on ajoute ensuite du savon, il redevient à nouveau limpide.

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.

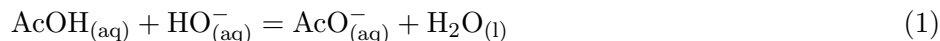
Exercice 16: La liaison hydrogène plus forte que le Titanic ?



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.

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 AcOH et l'ion propanoate 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.
- 2) En déduire la quantité d'acide propanoïque extraite dans la phase organique.
- 3) Calculer alors le coefficient de partage K .
- 4) Calculer le rendement d'extraction.
- 5) Donner deux moyens d'extraire plus d'acide propanoïque.
- 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.
- 7) Comment évoluerait cette constante de partage si on avait choisi d'étudier l'acide butanoïque ?

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.
- 2) Calculer la concentration de l'acide benzoïque dans la phase aqueuse après l'extraction.
- 3) En déduire la quantité d'acide benzoïque extraite, c'est-à-dire dans la phase organique.
- 4) Calculer le rendement de l'extraction.
- 5) Déterminer le coefficient de partage de l'acide benzoïque entre l'eau et le dichlorométhane.
- 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 .
 - b) En déduire la quantité de matière d'acide benzoïque en phase aqueuse et en phase organique.
 - c) En déduire le rendement de l'extraction par 50 mL de dichlorométhane. Commenter.
- 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.
 - 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.
 - c) Calculer le rendement de la double extraction. Commenter.

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 un 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.
- 2) Sous quelle forme peut-on introduire des ions HO^- ? Préciser les transformations subies.
- 3) Indiquer dans quelle phase se situe chaque réactif.
- 4) Pourquoi la réaction ne se fait pas en l'absence de bromure de tétrabutylammonium ?
- 5) Quelles sont les propriétés du tétrabutylammonium ? Dans quelle phase peut-on le trouver ?
- 6) Quel est le rôle du tétrabutylammonium ? Schématisez toutes les transformations chimiques qui se déroulent (réaction, changement de phase, association, dissociation...)

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.

Exercice 21: Salage des routes en hiver

Pourquoi sale-t-on les routes en hiver ?