|  |
| --- |
|  **TD de chimie n°4****Interactions entre entités** |

***TD : exercices 1,2,3,6***

**Exercice 1 : Comparaison des propriétés physiques**

1. Interpréter les différences de températures d’ébullition de la triméthylamine et de la propan-1-amine :

 et 

 Teb = 3°C Teb = 49°C

1. Comment interpréter les différences des températures de fusion du 2-hydroxybenzaldéhyde et du 4-hydroxybenzaldéhyde :

 et 

 Tfus = -7°C

 Tfus = 114°C

1. Classer par ordre de solubilité dans l’eau :

l’acide éthanoïque, le chloroéthane et la propanone.

1. Expliquer la différence de solubilité dans l'eau entre le dioxyde de soufre SO2(g) (94,1 g.L-1) et le dioxyde de carbone CO2(g) (1,45 g.L-1).

**Exercice 2 : Les alcools**

En [chimie organique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Chimie_organique), un alcool est un [composé organique](https://fr.wikipedia.org/wiki/Compos%C3%A9_organique) dont l'un des [carbones](https://fr.wikipedia.org/wiki/Carbone) (celui-ci étant tétraédrique) est lié à un [groupe](https://fr.wikipedia.org/wiki/Groupe_fonctionnel) [hydroxyle](https://fr.wikipedia.org/wiki/Hydroxyle) (-OH). Pour certains d'entre eux, la température d'ébullition et la solubilité dans l'eau sont données dans le tableau ci-dessous. Interpréter les évolutions observées.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Nom** | Méthanol | Ethanol | Propan-1-ol | Butan-1-ol | Pentan-1-ol | Hexan-1-ol |
| **Téb (°C)** | 65 | 79 | 97 | 117 | 138 | 157 |
| **Solubilité dans l'eau (mol.L-1)** | Infinie | Infinie | Infinie | 1,04 | 0,25 | 0,06 |

**Exercice 3 : Ordres de grandeur énergétiques**

****

1. On donne ci-contre une représentation de l'organisation des molécules d'eau dans la glace. Celles-ci forment un ensemble très structuré où chaque atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par les atomes d'oxygène des 4 molécules d'eau voisines.

La mesure de l'énergie thermique nécessaire pour sublimer une mole d'eau correspond à 51,2 kJ.mol-1. En déduire, d'après la structure de la glace, l'ordre de grandeur de l'énergie d'une liaison hydrogène.

1. Le diiode cristallise dans un réseau de type cubique où chaque molécule est en interaction de Van der Waals avec douze autres molécules voisines. L'énergie thermique pour sublimer le diode est de 62,4 kJ.mol-1. En déduire l'ordre de grandeur de l'énergie d'une interaction de Van der Waals dans le diiode.

**Exercice 4 : Influence de la ramification**

Classer les composés suivants par ordre croissant de température d'ébullition des corps purs :



**Exercice 5 :**

1. Représenter les isomères du 1,2-dichloroéthène en respectant leur géométrie et en les distinguant à l'aide de stéréodescripteurs.
2. Que peut-on prévoir quant aux polarisabilités de chacun de ces isomères ?
3. Comparer leurs polarités respectives.
4. Lister les interactions intermoléculaires responsables de la cohésion de chacun de ces corps purs.
5. Justifier que la température d'ébullition de l'isomère Z est de 60°C alors que celle de l'isomère E est de 40°C.

**Exercice 6 : Choix d'un solvant d'extraction liquide-liquide**

Lors de l'élaboration d'un protocole de synthèse organique, il convient de trouver des conditions opératoires aboutissant au meilleur rendement possible. Les aspects sécurité, coût et environnement doivent être aussi pris en compte. On s'intéresse ici à un procédé fréquemment utilisé dans les laboratoires : l'extraction liquide-liquide. On dispose d'une solution aqueuse saturée d'acide benzoïque. On veut extraire l'acide benzoïque de la phase aqueuse à l'aide d'un solvant extracteur approprié.

*Données :*

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Solvant** | Eau | Dichlorométhane | Ethanol | Ethoxyéthane = « Ether » | Ethanoate d’éthyle |
| **Miscibilité dans l’eau** | Oui | Non | Oui | Non | Non |
| **Densité** | 1,00 | 1,33 | 0,789 | 0,714 | 0,925 |
| **Solubilité de l’acide benzoïque** | Faible | Grande | Grande | Grande | Grande |
| **Température d’ébullition (°C)** | 100 | 40,0 | 79,0 | 34,6 | 77,1 |
| **Sécurité** | **-** |  |  |  |  |

1. Écrire la formule topologique des composés chimiques cités : acide benzoïque, eau, dichlorométhane, éthanol, éthoxyéthane, éthanoate d’éthyle. Ces composés sont-ils polaires ? sont-ils protiques ?
2. En analysant les liaisons intermoléculaires mises en jeu, pouvait-on prévoir les miscibilités avec l’eau ? les solubilités de l’acide benzoïque ?
3. Rappeler en quoi consiste l’extraction liquide-liquide. Quelles propriétés doit vérifier le solvant d’extraction ? En déduire le (ou les ) solvant(s) pouvant être utilisés pour extraire l’acide benzoïque de l’eau. En tenant compte de leur toxicité et propriétés physiques, choisir le solvant le plus adapté pour réaliser l’extraction liquide-liquide.
4. Quelles sont les règles à respecter lors de l’utilisation d’une ampoule à décanter ?

**Exercice 7 : Efficacité d'une extraction liquide-liquide**

On appelle extraction liquide-liquide d'un soluté, le fait de retirer ce soluté d'un solvant dans lequel il est initialement en solution en le solubilisant dans un autre solvant. Cette opération se fait dans une ampoule à décanter. Deux conditions sont à remplir :

* le soluté doit être plus soluble dans le solvant dit extracteur que dans le solvant dans lequel il est initialement en solution ;
* les deux solvants ne doivent pas être miscibles.

On souhaite extraire le diiode I2 d'une solution aqueuse par du cyclohexane. On appelle coefficient de partage du diiode entre l'eau et le cyclohexane, la constante thermodynamique P de l'équilibre : I2(aq) = I2(cyclohexane) ; à 25°C, P = 8.

1. Pourquoi le solvant extracteur et le solvant initial ne doivent-ils pas être miscibles ?
2. Justifier le fait que le diiode soit plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau. On précisera les interactions soluté-solvant mises en jeu.
3. Justifier le fait que le cyclohexane et l'eau ne soient pas miscibles.
4. On extrait 40 mL d'une solution aqueuse de diiode à 2,0.10-3 mol.L-1 par 10 mL de cyclohexane. A l'aide d'un tableau d'avancement en quantité de matière, calculer la quantité de diiode extraite par le cylohexane à l'équilibre.
5. On extrait 40 mL d'une solution aqueuse de diiode à 2,0.10-3 mol.L-1 par 5 mL de cyclohexane. La phase aqueuse récupérée est à nouveau extraite par 5 mL de cyclohexane. Les deux phases organiques sont récupérées. Calculer la quantité totale de diiode extraite par le cyclohexane. Conclure.

**Éléments de correction**

**Exercice 4**

Les températures d'ébullition des alcools sont plus élevées que celles des alcanes car les alcools sont associés entre eux par des liaisons hydrogène en plus des interactions de Van der Waals.

Les molécules ont toutes sensiblement la même taille (environ le même nombre d'atomes, de tailles similaires), elles ont donc la même polarisabilité. Les ramifications présentes dans les molécules C et D impliquent une diminution des interactions par un éloignement des molécules entre elles. On a donc : Teb(C) < Teb(A) < Teb(D) < Teb(B)



**Exercice 5**

1. isomère Z et isomère E
2. Ces molécules ont la même polarisabilité car elles font à peu près la même taille.
3. L'isomère E est apolaire (les moments dipolaires des liaisons C-Cl se compensent) alors que l'isomère Z est polaire car les moment dipolaires des liaisons C-Cl s'ajoutent. Le moment dipolaire résultant est perpendiculaire à la liaison double C=C.
4. Isomère Z : interactions de Van der Waals (Keesom, Debye, London) ; Isomère E : VdW (London uniquement)
5. Les deux isomères ont des interactions de London de même intensité environ (polarisabilités identiques) mais l'isomère Z possède en plus des interactions de Keesom et de Debye, sa cohésion est donc plus grande, sa température d'ébullition est donc plus élevée.

**Exercice 7**

1. Ils ne doivent pas être miscibles pour pouvoir être séparés facilement par décantation.
2. I2 est apolaire et polarisable comme le cyclohexane alors que l’eau est une petite molécule polaire et protique. Les interactions que I2 peut réaliser avec le cyclohexane (London) sont donc plus intenses que celles qu’il peut réaliser avec l’eau (London et Debye dans une moindre mesure). Il est donc plus soluble dans le cyclohexane.
3. Le cyclohexane est apolaire, donc associé par des interactions de London, alors que l’eau est polaire protique, donc associée par des liaisons hydrogène. Ce ne sont pas du tout le même type d’interactions, ces deux solvants ne sont pas miscibles.
4. Soit V0 le volume de la solution aqueuse et V1 le volume de cyclohexane ajouté pour l'extraction.

Soit n0 la quantité de diiode initialement présente en solution : n0 = C0V0 = 8,0.10–5 mol.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | I2(aq)  = | I2(cyclohexane) |
| EI | n0 | 0 |
| EF | n0 – xéq = n0 – n | n = xéq  |

 A l’équilibre :  ce qui donne après calcul :

 Ce qui donne après calcul

Application numérique : n = 5,3.10–5 mol.

1. On cherche d'abord n', la quantité de diiode passée en phase organique après la première extraction par 5 mL. On effectue le même calcul que précédemment avec un volume V2 = 5 mL de cyclohexane. Application numérique : n’ = 4,0.10–5 mol < n. Pour la deuxième extraction, il reste initialement en phase aqueuse une quantité n0 – n’ de diiode. On note n’’ la quantité de diiode extraite par la deuxième extraction.

A l’équilibre de la deuxième extraction : . Application numérique : n’’ = 2,0.10–5 mol.

La quantité totale extraite par le

cyclohexane est donc n’ + n’’ = 6,0.10–5 mol > n. pour un même volume de solvant extracteur donné (ici 10 mL), il est plus efficace de réaliser l’extraction en deux fois qu’en une fois.