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

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

**Exercice 1 : Comparaison des propriétés physiques**

**Règle à connaître** :

Plus les interactions intermoléculaires sont importantes, plus il y a de cohésion et plus la température d’ébullition sera élevée.

1. **Les** **interactions de Van der Waals sont d’autant plus intenses que les molécules sont proches (Energie en 1/r6) et que leurs moments dipolaires permanents, induits ou instantanés sont importants.**
2. La formation de liaison hydrogène intermoléculaire rajoute beaucoup de cohésion ( 25 kJ/mol )

**Application :**

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

* Liaison hydrogène : **seule l’amine primaire peut former des liaisons hydrogène intermoléculaire** car l’amine tertiaire ne possède aucun atome d’hydrogène H lié à l’azote N. La cohésion de l’amine primaire est plus importante à l’état liquide que celle de l’amine tertiaire et la température d’ébullition de l’amine primaire sera plus élevée.











Rq : Autres arguments en faveur d’une plus grande cohésion de l’amine primaire :

Amine tertiaire  / Amine primaire linéaire

* Proximité des molécules en interaction : La **distance qui sépare deux molécules voisines** d’amines tertiaires est plus grande que la distance qui sépare deux molécules voisines linéaires. De plus, l’approche d’une deuxième molécule est facilitée près d’une molécule linéaire ( zones plus accessibles ) => Les interactions attractives de Van der Waals (LONDON) qui ont une courte portée (1/r6) sont favorisées pour les molécules linéaires.
* Moment dipolaire instantané :

**Les amines linéaires sont plus longues que leurs isomères tertiaires**. Leur moment dipolaire instantané ( µ = q x d ), qui dépend de la distance d entre les barycentres des charges partielles positives et négatives nouvellement formées, est plus grand car la distance d est plus importante. Les amines primaires interagissent de manière plus intenses pour former des liaisons de Van der Waals (London)

* Moment dipolaire permanent :

La géométrie du groupe amine ( type AX3E) est une pyramide à base triangulaire. Une amine est polaire car il existe un moment dipolaire non nul lié à la polarisation de la liaison C-N ou N-H

D’après les valeurs de l’électroneutralité, C(C) = 2,55 ; C (N) = 3,04  C (H) = 2,20 , la liaison N-H est plus polarisée que C-N. L**’amine primaire, qui comporte plusieurs liaisons N-H, a un caractère de dipôle permanent plus marquée que l’amine tertiaire**=> Les interactions de Van der Waals de type Keesom et Debye seront plus intenses entre molécules d’amines primaires.

Conclusion : L’amine primaire forme beaucoup plus de liaisons intermoléculaires (( Van der Waals Keesom, Debye, London) et liaison hydrogène ) que l’amine tertiaire. Sa cohésion est donc plus grande et sa température d’ébullition plus élevée (amine tertiaire(3°C) < amine primaire (49°C )).

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

Il y a formation de liaisons hydrogène intra-moléculaires pour le 2-hydroxybenzaldéhyde ce qui limite la formation des liaisons hydrogène intermoléculaires stabilisantes par rapport au 4-hydroxybenzaldéhyde. Les températures de fusion (-7 ° C < 114 °C ) sont en accord avec la cohésion plus importante du 4-hydroxybenzaldéhyde.











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

L’eau est un solvant polaire et protogène ( protogène ou protique = qui forme des liaisons hydrogènes dans l’eau ) => L’eau va dissoudre les molécules polaires et protiques avec lesquelles elles peut former des liaisons hydrogènes

* L’acide éthanoïque (très polaire et protogène) sera le plus soluble dans l’eau
* La propanone (polaire) peut former des liaisons hydrogènes avec l’eau grâce à son oxygène et sera soluble dans l’eau
* Le chloroéthane (moyennement polaire, aprotique et polarisable) sera le moins soluble dans l’eau: L’atome de chlore ( n = 3 ) ne forme pas de liaisons hydrogènes dans l’eau car il est trop volumineux.











Chloroéthane Propanone Acide éthanoïque

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_>

**SOLUBILITE CROISSANTE DANS L’EAU LIEE A LA POLARITE CROISSANTE ET AUX LIAISONS HYDROGENES**

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).

CO2 : type AX2 molécule linéaire et apolaire (le barycentre des charges positives coïncide avec le barycentre des charges négatives)

SO2 : type AX2E molécule coudée et polaire

Ainsi SO2 est beaucoup plus polaire que CO2.

L’eau est un solvant polaire protique qui solubilise fortement les molécules polaires comme SO2 (interaction de Van der Waals de type Keesom majoritaire) et qui solubilise peu les molécules apolaires (CO2). Ceci est cohérent avec la très forte solubilité dans l’eau observée pour SO2 ( 94,1 g.L-1) et seulement 1,45 g.L-1 pour le dioxyde de carbone CO2(g).

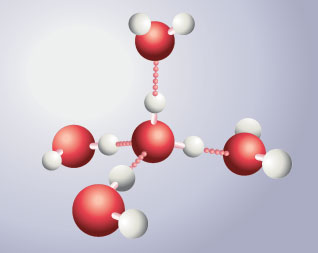
**Exercice 2 : Les alcools**



|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **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 |

La température d’ébullition augmente avec la longueur de chaîne. Ceci traduit le fait que la cohésion augmente entre molécules d’alcools avec la longueur de chaîne et qu’il faut fournir davantage d’énergie pour rompre ces interactions . En effet, il y a de plus en plus d’interaction intermoléculaire de Van der Waals (LONDON) lorsque le nombre de carbone et d’hydrogène augmente sur la longue chaîne hydrocarbonée ce qui accroît la cohésion.

L’eau est une petite molécule, polaire, protique qui interagit avec d’autres molécules d’eau par des interactions de Van der Waals (type Keesom) et des liaisons hydrogènes. C’est pourquoi elle solubilise fortement des petites molécules d’alcools qui lui ressemblent (polaire, protique) mais moins favorablement les molécules qui développent des interactions différentes type LONDON. Ces molécules d’alcool à longue chaîne carbonée s’associent davantage entre elles. C’est pourquoi la solubilité diminue avec la longueur de chaîne ( infinie > 1,04>0,25>0,06)



**Exercice 3 : Ordres de grandeur énergétiques**

1. On forme 4 liaisons hydrogènes avec les 4 molécules d’eau voisines. Chaque liaisons H compte en propre pour ½ . Il y a alors deux liaisons hydrogènes en propre par molécule d’eau. Soit encore 2 moles de liaisons hydrogène par mole de molécules d’eau

La mesure de l'énergie thermique nécessaire pour sublimer une mole d'eau correspond à 51,2 kJ.mol-1. L’énergie de liaison correspondant à une liaison hydrogène est alors 51,2 / 2 = 25,6 kJ/mol (cohérent avec les valeurs du cours )

1. De même pour le diiode, il y a 12 liaisons formés mais chaque liaison est partagée entre deux molécules de diiode. Ainsi il y a 6 liaisons formées comptant en propre par molécule de I2. L'énergie thermique pour sublimer le diode est de 62,4 kJ.mol-1 ce qui correspond à 6 moles de liaison brisée. L'ordre de grandeur de l'énergie d'une interaction de Van der Waals dans le diiode vaut 62,4/6=10,4 kJ/mol (cohérent avec les valeurs du cours)

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

*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. Formule topologique des composés chimiques cités :





acide benzoïque, eau, éthanol : polaire, protique

dichlorométhane, éthoxyéthane, éthanoate d’éthyle : polaire, aprotique.

* L’eau est une molécule polaire protogène miscible avec des solvants qui lui ressemblent. L’éthanol est une petite molécule polaire protogène qui est miscible avec l’eau. Interactions de Van der Waals ( Keesom, Debye) et liaisons hydrogènes principalement.
* L’acide benzoïque possède un noyau aromatique C6H5- apolaire et une tête polaire -CO2H. Les noyaux aromatiques de plusieurs molécules interagissent entre eux préférentiellement ou avec des solvants comportant des chaînes hydrocarbonées ( Van der Waals de type London ). C’est pourquoi la solubilité dans l’éthanoate d’éthyle, l’éther, l’éthanol, le dichlorométhane est importante. Ces solvants sont polaires et possèdent une chaîne carbonée comme l’acide benzoïque.

L’eau est polaire mais ne possède pas de chaîne carbonée La solubilité est plus faible dans l’eau car les noyaux aromatiques C6H5- restent associer entre eux pour conserver leur cohésion.

1. L’extraction liquide-liquide est une technique de séparation. Elle est fondée sur la différence de solubilité d’un soluté entre deux solvants non miscibles entre eux ( en général une phase aqueuse et une phase organique)

Quelles propriétés doit vérifier le solvant d’extraction ? Il doit solubiliser l’espèce à extraire. Le solvant extracteur doit être non miscible avec l’autre liquide et être volatile afin d’être éliminé facilement.

* Dichlorométhane, éther, éthanoate d’éthyle peuvent être utilisés.

L’éther et l’éthanoate d’éthyle sont toutefois les moins toxiques d’après les pictogrammes

1. Quelles sont les règles à respecter lors de l’utilisation d’une ampoule à décanter ?

* Travailler sous la hotte  et loin d’une source de chaleur ( solvant inflammable)
* Placer un bécher sous l’ampoule à décanter
* Dégazer vers un mur après agitation jamais vers soi .

Rq : Pour un volume de solvant donné, une extraction multiple est plus efficace qu’une extraction simple.

**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**

** **

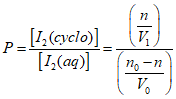
1. isomère Z : ; isomère E :
2. Ces molécules ont la même polarisabilité car elles font à peu près la même taille.
3. L'isomère est E est apolaire (les moments dipolaires des liaisons C-Cl se compensent) alors que l'isomère Z est polaire car les moment dipolaires des liaisons C-Cl s'ajoutent. Le moment 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.

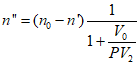
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | I2(aq) = | I2(cyclohexane) |
| EI | n0 | 0 |
| EF | n0 – xéq = n0 – n | n = xéq |

 A l’équilibre :

ce qui donne après calcul : .



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.