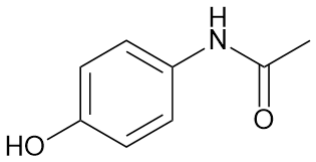
TD A4 : Interactions intermoléculaires et cohésion des molécules

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 interactions hydrogènes.

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

Exercice 2: Inventaire des interactions moléculaires ■□□□

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

- Argon gazeux
- Dichlorométhane liquide
- Ammoniac NH_3 gazeux
- Ammoniac NH_3 liquide
- Solution de diiode dans le dichlorométhane
- 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 NH_3 gazeux : C'est un gaz donc a priori aucune interaction selon le modèle des gaz parfaits.
- Ammoniac 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 interactions hydrogènes.
- Solution de diiode dans le dichlorométhane : Entre deux molécules de diiodes, 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 :

	Na^+	Cl^-	H_2O
Na^+	I/I, London	I/I, London	I/Dipole, Debye, London
Cl^-	I/I, London	I/I, London	I/Dipole, Debye, London
H_2O	I/Dipole, Debye, London	I/Dipole, Debye, London	Keesom, Debye, London, interaction H

Exercice 3: 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°C, 50°C, 69°C, 102°C et 157°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 interactions H et les interactions de Keesom, Debye et London.

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

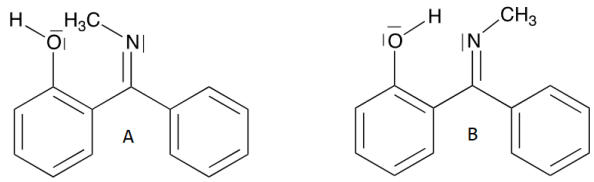
2,2'-diméthylbutane : Molécule apolaire et aprotique. Il n'y a que les interactions de London.

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

On s'attend donc a 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 interactions H intramoléculaire ce qui limite ses interactions H intermoléculaires. Sa température de fusion est donc plus basse.

Exercice 4: Solubilité ■□□□

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

Acide éthanoïque : Polaire protique. Interaction 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 interactions H, ce que ne peut pas le chloroéthane.

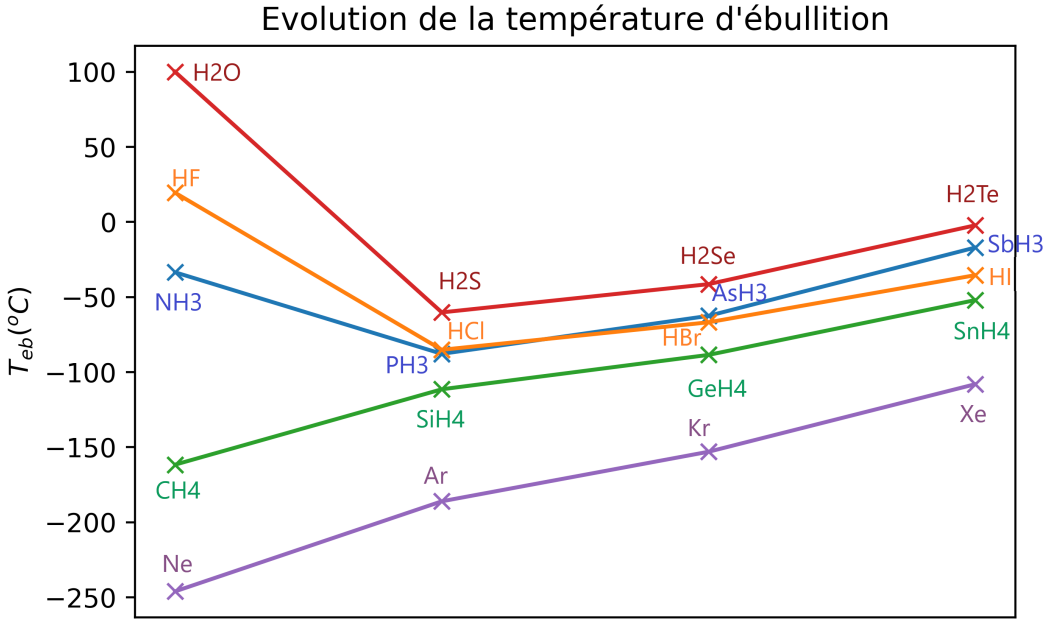
2) Justifier la solubilité des gaz suivants dans l'eau :

Gaz	CO_2	SO_2	NH_3
Solubilité $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	3.8×10^{-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_2 est apolaire, alors que les deux autres composés sont polaires. Ainsi, le CO_2 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_3 peut non seulement faire des interactions de Keesom, Debye et London, comme SO_2, mais en plus il peut établir des interactions hydrogène en tant que donneur. Ce que ne peut pas faire SO_2. Ainsi, ce dernier est moins soluble que NH_3.

Exercice 5: 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_4, SiH_4, GeH_4 et SnH_4 : 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_3, PH_3, AsH_3, SbH_3 : Ce sont des composés polaires. Ainsi, en plus de l'interaction de London s'ajoutent les interaction 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 intercations de London et de Debye également. A noter l'exception de NH_3 liée à la possibilité de former des interactions hydrogènes.

HF, HCl, HBr et HI : Même raisonnement.

H_2O, H_2S, H_2Se et H_2Te : 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 sur London.

Ammoniac NH_3 gazeux : Dans un gaz, les interactions sont nulles.

Ammoniac 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 interactions hydrogène.

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

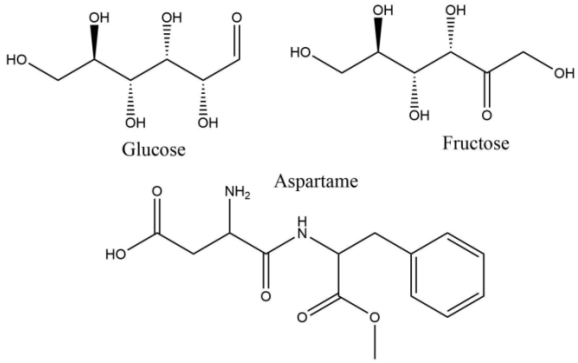
Molécule A \ Molécule B	Diiode	Dichlorométhane
Diiode	L	L, D
Dichlorométhane	L, D	L, D, K

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	Na^+	Cl^-
Eau	L, D, K, H	D/I, L, D, K	D/I, L, D, K
Na^+	D/I L, D, K	I/I, L	I/I, L
Cl^-	D/I, L ,D, K	I/I, L	I/I, L

Exercice 6: Viscosité ■□□□

1) Expliquer pourquoi la soude est très visqueuse lorsque concentrée.
2) Expliquer pourquoi les acides phosphoriques et sulfuriques sont visqueux.
3) 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 $Na^+_{(aq)}$ et $Cl^-_{(aq)}$. 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 interactions 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) ?

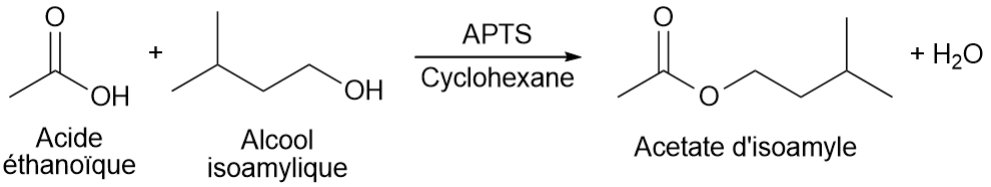
Non pour l'eau, même raisons que précédemment. Pour l'éthanal, on peut raisonner comme avec l'éthanol en plus favorable car c'est une molécule aprotique. Donc on attend une miscibilité avec l'éthanal.

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

NaCl est un composé ionique. Pour se dissoudre il faut donc un solvant polaire et dispersif. La proticité est peu importante (faible interaction 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.

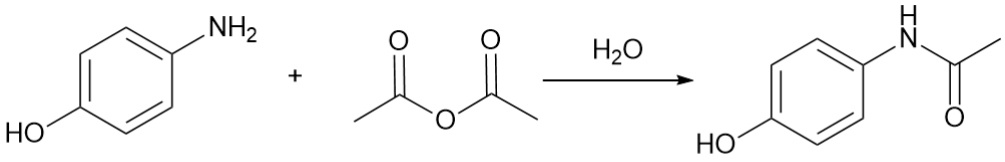
2) Indiquer des deux éluants suivants celui qui entrainera les plus grands rapports frontaux : cyclohexane et propanone.

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

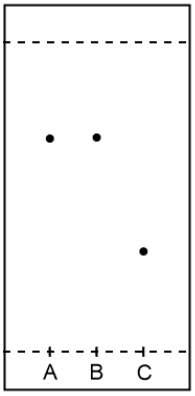
Exercice 9: Caractérisation de la synthèse du paracétamol ■■□□

On considère la réaction de synthèse suivante :



p-aminophénol Anhydride acétique paracétamol

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 CH_3COOH. On réalise une CCM une fois le paracétamol récupéré par précipitation. Celle-ci est donnée ci-contre.



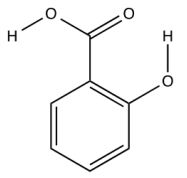
1) Justifier que l'acide éthanoique soit soluble en phase aqueuse.
2) Indiquer les dépôts à effectuer sur la CCM.
3) Identifier les dépôts sur la CCM et justifier l'ordre d'élution des produits déposés.

Exercice 10: Estimation de l'énergie d'une interaction hydrogène ■■□□

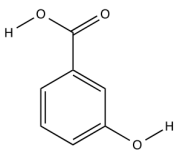
L'énergie de sublimation de la glace est de 51,2 $kJ \cdot mol^{-1}$. En déduire, d'après la structure de la glace, l'ordre de grandeur de l'énergie d'une interaction hydrogène. Préciser les approximations effectuées.

Exercice 11: Températures d'ébullition (bis) ■■□□

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



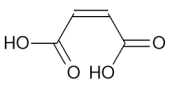
(a) $T_{eb} = 159°C$



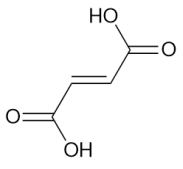
(b) $T_{eb} = 203°C$

Exercice 12: Etude de l'acide butèndioïque ■■□□

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 $g \cdot L^{-1}$et 7 $g \cdot L^{-1}$. Expliquer les différences sur les propriétés physiques des deux acides proposés.



(a) Acide maleique



(b) Acide fumarique

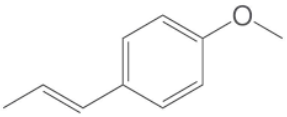
Exercice 13: Étude de composées benzéniques ■■□□

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°C, 11,5°C, 34,8°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 48mL. Expliquer en considérant les interactions intermoléculaires.

Exercice 16: L'interaction 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 $C_o = 1,00$ mol $\cdot$ L^{-1} à l'aide de 45,0 mL d'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 mol $\cdot$ 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 :

$$\mathrm{AcOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = AcO^-_{(aq)} + H_2O_{(l)}} \quad (1)$$

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 :

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

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 ?

Réponse : K=1,5 ; $\rho = 0,736$

Exercice 18: Partage de l'acide benzoïque ■■■□

On souhaite extraire l'acide benzoïque présent dans 100 mL d'une solution aqueuse à $C_o = 5,0 \cdot 10^{-4}$ mol $\cdot$ 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 $C_1 = 12,5 \times 10^{-5}$ mol $\cdot$ 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 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.

Réponse : $r_{25} = 0,9$; K = 36 ; $r_{50} = 0,94$; $r_{double} = 0,96$

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.
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 route en hiver ■■■□

Pourquoi sale-t-on les routes en hiver ?