

FORCES INTERMOLECULAIRES

Exercices

1 Solubilité de différents gaz

On indique ci-dessous les valeurs de la solubilité s de plusieurs gaz dans l'eau à 20 °C sous pression atmosphérique.

gaz	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆
s	$8,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1,5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

1. Comment peut-on interpréter l'évolution constatée ?

Solution: Ces molécules sont apolaires et aprotiques, les interactions attractives qu'elles peuvent établir sont donc des interactions de VAN DER WAALS de type DEBYE et LONDON. Plus les molécules sont grosses, plus elles sont polarisables (plus α est grand), et plus les interactions attractives qu'elles établissent avec l'eau sont grandes. La solubilité est d'autant plus grande que ces interactions de VAN DER WAALS sont fortes.

On indique ci-dessous les valeurs de la solubilité s de deux gaz triatomiques dans l'eau à 20 °C sous pression atmosphérique.

gaz	CO ₂	SO ₂
s	$3,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1,77 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

2. Comment peut-on interpréter l'importante différence observée ?

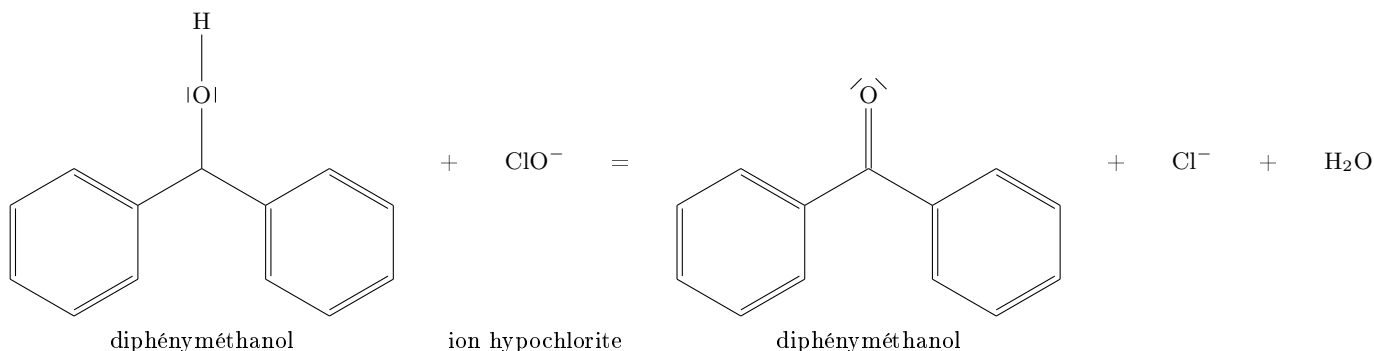
Solution: La molécule de CO₂ est de type AX₂, donc linéaire et apolaire, tandis que la molécule de SO₂ est de type AX₂E₂, donc coudée et polaire. L'interaction de VAN DER WAALS de type KEESOM (interaction dipôle-dipôle) est plus importante dans l'eau que ne le sont les autres interactions de VAN DER WAALS (*"qui se ressemble, s'assemble"*). Les interactions attractives entre l'eau et le dioxyde de soufre (SO₂) sont plus importantes qu'entre l'eau et le dioxyde de carbone (CO₂). La solubilité de SO₂ est donc plus grande.

3. Cette même solubilité s est égale à 31,1 mol · L⁻¹ dans le cas de l'ammoniac NH₃. Comment expliquer une valeur aussi importante de la solubilité comparée aux valeurs précédentes ?

Solution: Les deux molécules d'eau et d'ammoniac sont capables de recevoir et donner des liaisons H. L'eau et l'ammoniac forment donc de nombreuses liaisons H, fortement attractives. La solubilité de l'ammoniac dans l'eau est donc très importante.

2 Étude d'une oxydation catalysée par transfert de phase

Nous étudions dans cet exercice l'oxydation du diphenylméthanol par les ions hypochlorite ClO⁻, dont le bilan s'écrit :



L'ion hypochlorite est présent en phase aqueuse. Le diphénylméthanol est introduit solubilisé dans l'éthanoate d'éthyle (solvant organique de type ester).

1. Comment expliquer la grande solvation des ions hypochlorite dans l'eau ?

Solution: Les ions hypochlorites sont des anions : l'interaction entre les ions et les molécules polaires (ici l'eau) est attractive et favorise la solvation. De plus, l'atome d'oxygène des ions hypochlorites peut recevoir des liaisons hydrogènes, ce qui favorise fortement l'hydratation de ces ions.

2. Justifier le choix du solvant organique retenu : pourquoi ne pas avoir choisi un solvant organique de type alcool ?

Solution: Le rôle du solvant est de mettre en contact les réactifs, mais il ne doit pas réagir lui-même. Un solvant de type alcool aurait pu être oxydé par les ions hypochlorites.

3. Le mélange de la solution d'ions hypochlorites et de la solution de diphénylméthanol ne permet pas de réaliser la réaction. Fournir une explication. On ajoute de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium, dont la formule s'écrit $(C_4H_9)_4N^+ \cdot HSO_4^-$.

Solution: La phase aqueuse contenant les ions hypochlorites et la phase organique (éthanoate d'éthyle) contenant le diphénylméthanol ne sont pas miscibles. Les deux réactifs ne sont donc pas en contact.

4. Pourquoi la solvation de l'ion tétrabutylammonium $(C_4H_9)_4N^+$ est-elle importante dans chacun des deux solvants ? Quelles sont les conséquences de la solubilité de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium ?

Solution: L'ion tétrabutylammonium est un cation, ce qui favorise sa solvation dans les solvants polaires (ici l'eau). De plus, l'ion tétrabutylammonium possède des longues chaînes carbonées apolaires qui favorisent sa solvation dans les solvants organiques (ici l'éthanoate d'éthyle).

5. On constate après l'ajout de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium que la réaction d'oxydation a effectivement lieu. Proposer une explication. Quel est le rôle de l'ion tétrabutylammonium ?

Solution: L'ion tétrabutylammonium est un agent de transfert de phase. Il peut passer dans la phase organique sous forme électriquement neutre, en s'associant par exemple à l'ion hypochlorite, agent oxydant de la réaction. En apportant l'ion hypochlorite dans la phase organique, l'ion tétrabutylammonium permet de réunir les réactifs, et la réaction peut avoir lieu.

La progression de la réaction d'oxydation est suivie par CCM. La phase stationnaire est constituée de silice (SiO_2). L'éluant est un mélange éthanoate d'éthyle - éther de pétrole (80% - 20%).

- La première analyse est réalisée à partir de la solution de diphénylméthanol dans l'éthanoate d'éthyle.
- La deuxième analyse est réalisée après 30 minutes de réaction à partir de la phase organique.

On observe une tache unique dans les deux cas, avec un rapport frontal supérieur dans le deuxième cas.

6. Au cours d'une CCM, de quels paramètres dépend la valeur du rapport frontal ?

Solution: La valeur du rapport frontal dépend de :

- la nature de la substance analysée (polaire ou apolaire, protique ou aprotique),
- la nature de la phase stationnaire (polaire ou apolaire),
- la nature du solvant éluant (polaire ou apolaire, bon ou mauvais solvant de la substance déposée).

7. Comment interpréter ici l'ordre des rapports frontaux ?

Solution: La cétone est plus mobile que l'alcool sur la phase stationnaire : la silice. En effet, l'alcool est capable de donner des liaisons H à la silice, capable d'en recevoir grâce à ses atomes d'oxygène. L'interaction entre la phase stationnaire et l'alcool est donc plus forte, et l'alcool migre moins.

3 Températures de changement d'état

On indique ci-dessous les valeurs de températures d'ébullition de composés non polaires :

Corps	H ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Cl ₂	Br ₂
T_{vap} (K)	20	77	90	85	238	331

1. Interpréter l'évolution constatée.

Solution: Les molécules sont apolaires, la cohésion du liquide est donc due à des interactions de VAN DER WAALS de type LONDON. Plus les molécules sont grandes, plus leur polarisabilité α est grande et plus ces interactions sont fortes. Ceci explique l'évolution observée des températures d'ébullition.

On indique ci-dessous les valeurs de températures d'ébullition de composés polaires de taille comparable :

Composé	PH ₃	H ₂ S
T_{vap} (K)	185	212
μ (D)	0,55	0,97

2. Interpréter l'évolution constatée, compte tenu de la valeur des moments dipolaires de chaque composé.

Solution: Ces molécules sont de tailles comparables, elles ont donc des polarisabilités proches. La différence de température d'ébullition observée peut s'expliquer par la différence de moment dipolaire μ : plus le moment dipolaire est important, plus les interactions de VAN DER WAALS de type DEBYE et de type KEESOM sont importantes.

3. Parmi la liste de substances ci-dessous, identifier la celle dont la température de fusion est la plus basse, et celle dont la température de fusion est la plus haute. Justifier.

Substances : hélium He, Argon Ar, méthane CH₄, acide éthanoïque CH₃COOH.

Solution: L'hélium est une molécule monoatomique de petite taille, donc faiblement polarisable. Les interactions avec les molécules voisines sont donc faible, et l'hélium présente la température de fusion la plus basse.

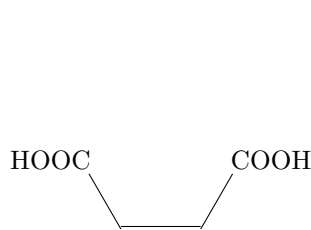
L'acide éthanoïque est une molécule de grande taille, fortement polarisable, polaire et capable de former des liaisons hydrogène. Il semble donc que l'acide éthanoïque présente la température de fusion la plus haute.

4. La température de fusion du (*E*)-1,2-dichloroéthène est égale à $T_{fus} = 321,7$ K, et la température de fusion du (*Z*)-1,2-dichloroéthène est égale à $T_{fus} = 342,1$ K. Justifier cette différence.

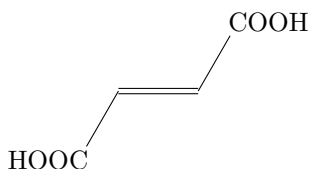
Solution: La molécule du (*E*)-1,2-dichloroéthène est apolaire, tandis que le (*Z*)-1,2-dichloroéthène est polaire. La molécule (*Z*) peut donc développer des interactions de VAN DER WAALS de types KEESOM et DEBYE en plus des interactions de type LONDON qui doivent être de même importance pour les deux molécules (tailles presque identiques). Sa température de fusion est donc plus élevée.

4 Recristallisation

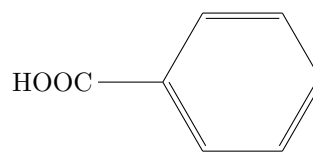
L'objectif de cette étape de synthèse est de purifier un échantillon solide d'acide fumarique par recristallisation dans l'eau. Le solide étudié contient essentiellement de l'acide fumarique et peut contenir des petites quantités d'acide maléique ou d'acide benzoïque.



Acide maléique A



Acide fumarique B



Acide benzoïque C

Solubilités s exprimées en grammes d'espèce chimique par litre d'eau pure à différentes températures.

	Acide A	Acide B	Acide C
298 K	790	7,0	2,4
373 K	4000	100	75

1. Rappeler brièvement la mise en œuvre classique de la recristallisation d'un solide dans un solvant.

Solution: Le solide à purifier est dissout dans un minimum de solvant chaud. Une filtration à chaud élimine les éventuelles impuretés insolubles à chaud. Le liquide est refroidi et le solide recristallise. Il est isolé par essorage. Les impuretés solubles à froid demeurent dans le solvant lors du refroidissement.

2. Quels paramètres sont à considérer pour rendre compte de la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau ? Quels sont ceux qui diffèrent entre l'acide maléique et l'acide fumarique ? Peut-on prévoir quel est l'acide le plus soluble ?

Solution: Pour être soluble dans l'eau une molécule doit avoir un moment dipolaire μ important ou pouvoir former des liaisons H intermoléculaires avec l'eau.

Ici, l'acide fumarique est une molécule apolaire, tandis que l'acide maléique est une molécule polaire. De plus, l'acide maléique peut réaliser des liaisons H intramoléculaires, ce qui n'est pas le cas de l'acide fumarique. L'acide maléique réalise donc moins de liaisons H intermoléculaires que l'acide fumarique. La cohésion de l'acide fumarique solide est donc plus grande, que celle de l'acide maléique solide. L'acide fumarique est donc plus difficile à dissoudre.

3. On envisage la recristallisation dans l'eau d'un échantillon contenant 10,0 g d'acide fumarique et 1,0 g d'acide maléique. Calculer V_{min} , le volume minimal d'eau nécessaire pour effectuer cette recristallisation en ayant intégralement dissous l'échantillon à 100 °C (373 K).

Solution: À 373 K, il faut un volume minimal V_{min} de 100 mL pour dissoudre totalement 10,0 g d'acide fumarique.

La solubilité de l'acide maléique étant plus beaucoup plus grande, et sa masse plus faible, il sera également totalement dissous dans ce volume d'eau.

4. Avec ce volume d'eau, calculer la masse d'acide fumarique solide isolée après filtration à 25 °C (298 K). Cet acide obtenu est-il pur ?

Solution: Avec ce volume V_{min} d'eau, on obtient $10,0 - 0,7 = 9,3$ g d'acide fumarique à 25 °C. L'acide maléique reste totalement solubilisé. On obtient donc l'acide fumarique pur.

5. Quel inconvénient peut présenter l'utilisation d'un volume d'eau supérieur au volume minimal nécessaire V_{min} ?

Solution: L'acide fumarique ne recrystallise pas complètement : même à froid, il en reste toujours en solution (0,7 g pour 100 mL). Plus le volume d'eau est important, moins on récupère de solide à la fin.

6. On envisage maintenant la recrystallisation dans l'eau d'un échantillon, contenant de l'acide benzoïque et 10,0 g d'acide fumarique. À quelle condition sur la masse m d'acide benzoïque présente dans l'échantillon la recrystallisation dans le même volume V_{min} d'eau peut-elle donner de l'acide fumarique solide pur à 25 °C ?

Solution: À 298 K, l'acide benzoïque doit être complètement dissous, la masse d'acide benzoïque doit donc être inférieure à 0,24 g.