

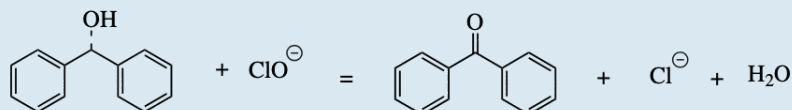
## Intéractions en chimie.

### Question de cours.

Définir le rayon et l'énergie de Van der Waals.

### Exercice - Réaction d'oxydation. (★★)

La réaction étudiée est l'oxydation du diphenylméthanol par les ions hypochlorite  $ClO^-$ .



1. Comment expliquer la bonne solubilité des ions hypochlorite dans l'eau ?
2. Justifier le choix du solvant. Pourquoi n'a-t-on pas choisi un solvant dans la famille des alcools ?
3. Le simple mélange des solutions d'hypochlorite et de diphenylméthanol ne permet pas l'observation de la réaction. Expliquer. On ajoute du tétrabutylammonium, de formule  $(C_4H_9)_4N^+$ ,  $HSO_4^-$ .
4. Pourquoi les ions tétrabutylammonium se solvatent de façon notable dans chacun des deux solvants ? Quelles sont les conséquences sur la solubilité de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium ?
5. Après l'ajout de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium, on constate que la réaction a eu lieu. Expliquer. Quel rôle joue l'ion tétrabutylammonium ?

La réaction est suivie par CCM. La phase stationnaire est constituée de silice. La première analyse est réalisée à partir de la solution de diphenylméthanol dans l'éthanoate d'éthyle, selon les *modalités habituelles* d'un dépôt sur couche mince. La deuxième analyse est réalisée 30 minutes après l'ajout des ions hypochlorite et de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium. L'éluant est constitué par un mélange 80%-20% d'éthanoate d'éthyle et d'éther de pétrole. On observe une tache unique dans chacun des deux cas, avec un rapport frontal supérieur dans le second.

6. Lors d'une CCM, de quels paramètres dépend la valeur du rapport frontal ?
7. Interpréter l'ordre des rapports frontaux.

### Question de cours.

Énoncer les trois grands types de solvants et en donner un exemple.

### Exercice - Propriétés physiques et stéréochimie. (★)

Le 1,2-dichloroéthène est une espèce chimique chirale présente sous forme de deux isomères.

1. Montrer que le 1,2-dichloroéthène est chirale. Représenter ses deux isomères en représentation topologique.
2. Le (E)-1,2-dichloroéthène bout à 40 °C, alors que son isomère (Z) bout à 60 °C. Expliquer.
3. On considère les deux diastéréoisomères de l'acide but-2-èn-1,4-dioïque : Commenter les données suivantes :

Molécule	Acide fumarique (E)	Acide maléique (Z)
$T_{\text{fus}} / ^\circ\text{C}$ (sous 1 bar)	287	131
Solubilité dans l'eau / $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ (à 25 °C)	6,3	780

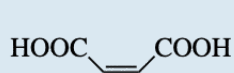
## Question de cours.

Décrire, en les nommant et en donnant leur ordre de grandeur, les différentes interactions de Van der Waals.

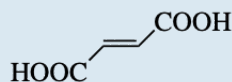
## Exercice - Recristallisation. (★★)

(Centrale-Supélec)

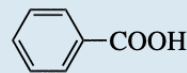
L'objectif de cet exercice est de purifier un échantillon solide d'acide fumarique par recristallisation dans l'eau. Le solide étudié contient essentiellement de l'acide fumarique et peut contenir de petites quantités d'acide maléique ou d'acide benzoïque.



Acide maléique A



Acide fumarique B



Acide benzoïque C

- Rappeler très brièvement la mise en œuvre classique de la recristallisation d'un solide dans un solvant. Les solubilités massiques dans l'eau de l'acide maléique, de l'acide fumarique et de l'acide benzoïque sont fournies à la fin de l'exercice. Ces solubilités sont considérées comme indépendantes de la présence d'autres espèces dissoutes ; elles évaluent la quantité de matière de chacune des substances que l'on peut dissoudre par litre de solvant.
- Quels paramètres sont à considérer pour rendre compte de la solubilité d'une espèce chimique dans l'eau ? Lesquels diffèrent entre l'acide maléique et l'acide fumarique ? Permettent-ils de prévoir quel est l'acide le plus soluble ?

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).
- Avec ce volume  $V_{\min}$  d'eau, calculer la masse d'acide fumarique solide isolée après filtration à 25 °C (298 K). Cet acide obtenu est-il pur ?
- Quel inconvénient peut présenter l'utilisation d'un volume d'eau supérieur au volume minimal nécessaire  $V_{\min}$  ?
- On envisage désormais la recristallisation 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 recristallisation dans le même volume  $V_{\min}$  d'eau peut-elle donner de l'acide fumarique solide pur à 25 °C ?

**Données :** Solubilités  $s$  (en g d'espèce chimique par L d'eau pure) :

	298 K	373 K
Acide fumarique	7,0	100
Acide maléique	790	4000
Acide benzoïque	2,4	75

\*\*\*

## Exercices complémentaires.

### Exercice - Stéréochimie conformationnelle. (★)

#### Le méthylbutane

1. Écrire la molécule de méthylbutane en représentation topologique et numéroté la chaîne principale. Pourquoi ne nomme-t-on pas la molécule « 2-méthylbutane » ?
2. On s'intéresse à la rotation autour de la liaison  $C_2 - C_3$ . Dessiner les trois conformères décalés, en perspective de Newman et en perspective de Cram, et les classer par énergie croissante.
3. En prenant pour origine de l'angle dièdre  $\alpha = 0$  pour le conformère le moins stable de la question précédente, tracer l'allure du diagramme d'énergie potentielle  $E_p = f(\alpha)$  traduisant la rotation autour de la liaison  $C_2 - C_3$  du cycle. À côté de chaque extremum du graphe, dessiner le méthylbutane en projection de Newman.
4. Donner l'ordre de grandeur, en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , de la hauteur des barrières d'énergie potentielle à franchir pour passer d'un conformère décalé à un autre.

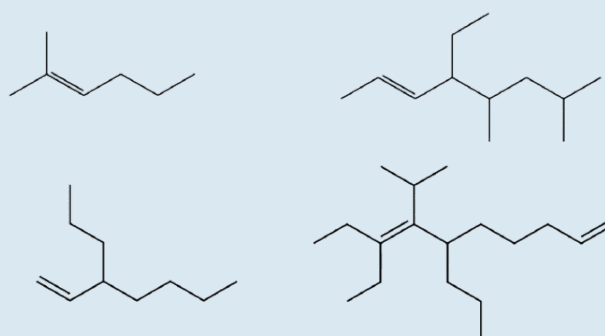
Données : évaluation de quelques termes de répulsion stériques en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$   
 groupes  $\text{CH}_3$  en conformation gauche : 10 ; groupes  $\text{CH}_3$  éclipsés : 30 ;  
 groupe  $\text{CH}_3$  éclipsé avec atome H : 5.

#### Butane vs éthane-1,2-diol

5. Écrire le butane et l'éthane-1,2-diol en représentation topologique.
6. Le butane est beaucoup plus stable en conformation anti qu'en conformation gauche, alors que c'est le contraire pour l'éthane-1,2-diol. Proposer une interprétation pour ces constatations, après avoir dessiné les conformères dont il est question en projection de Newman.

### Exercice - Nomenclature. (★)

1. Nommer les espèces suivantes.

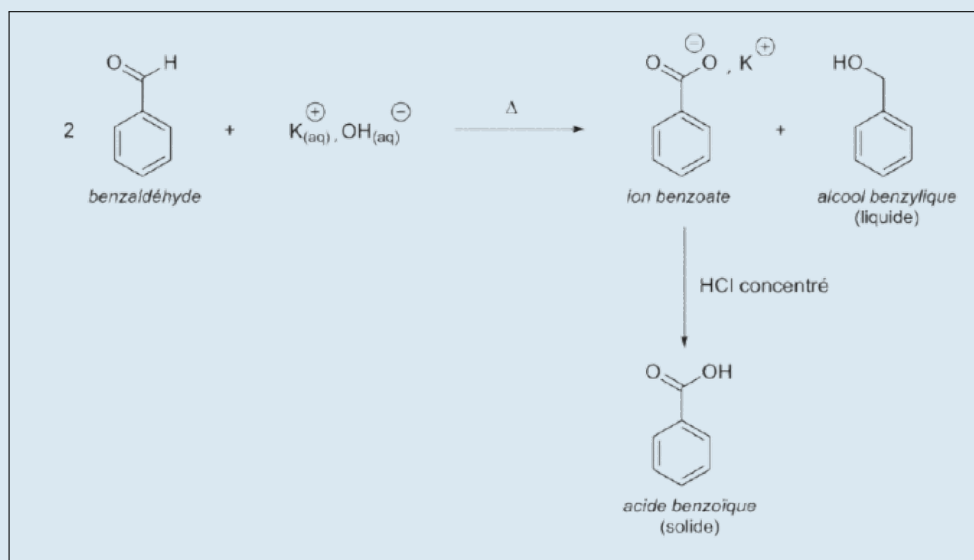


2. Représenter les molécules suivantes.
  - (a) 3,4-diméthylpent-1-yne
  - (b) 2-chloro-3-méthylpent-2-ène

## Exercice - Réaction de Cannizzaro. (★★)

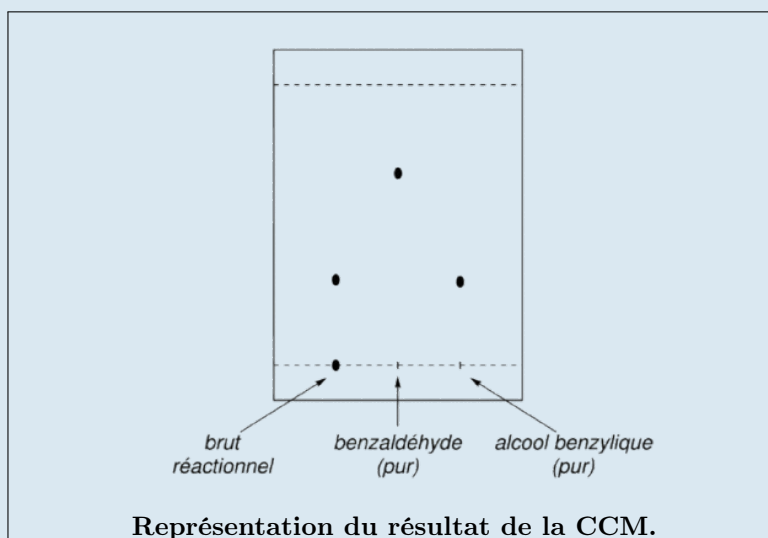
La réaction de Cannizzaro permet, à partir du benzaldéhyde, de synthétiser deux molécules :

- l'acide benzoïque, un solide blanc cristallin ;
- l'alcool benzylique, un liquide incolore.



## Mode opératoire.

4 g d'hydroxyde de potassium (KOH,  $M = 56,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) sont dissous dans 10 mL d'eau dans un ballon monocol de 50 mL. 3 mL de benzaldéhyde (PhCHO,  $M = 106,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $d = 1,04$ ) sont ajoutés et l'ensemble est chauffé à reflux pendant 1 h. On réalise une extraction du brut réactionnel par 10 mL d'éther diéthylique. On ajoute à la phase aqueuse 10 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium, avant de procéder à une nouvelle extraction par 10 mL d'éther diéthylique. Les phases organiques sont regroupées. On effectue un lavage avec 10 mL d'eau distillée, puis un séchage sur sulfate de magnésium anhydre. Le solvant est enfin évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Une masse de 1,13 g d'alcool benzylique (PhCH2OH,  $M = 108,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $d = 1,05$ ) est obtenue. L'indice de réfraction de l'huile obtenue est mesurée avec un réfractomètre d'Abbe. Une solution d'acide chlorhydrique concentrée est ajoutée très précautionneusement à la phase aqueuse, jusqu'à précipitation de l'acide benzoïque. Le solide est essoré puis placé à l'étuve. Une masse de 1,45 g d'acide benzoïque (PhCOOH,  $M = 122,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est obtenue. Le solide est enfin purifié par recristallisation, puis caractérisé par mesure de sa température de fusion. Des analyses IR et RMN sont effectuées pour les deux produits.



**Données sur les solvants**

Solvant	Solubilité de l'alcool benzylique	Densité
Eau	faible	1,0
Éther diéthylique	moyenne	0,7

1. Proposer un tableau d'avancement pour cette expérience. Identifier le réactif limitant.
2. Peut-on affirmer que la transformation est totale après une heure de reflux ?
3. Quel matériel faut-il utiliser pour réaliser une extraction ? Quelle phase se trouve au-dessus ?
4. Faire le bilan des espèces présentes dans chaque phase après extraction.
5. Quels sont les intérêts de l'ajout de la solution saturée de NaCl avant la deuxième extraction ? Comment s'appelle cette technique ?
6. Pourquoi laver la phase organique avec de l'eau ?
7. Quelles réactions se produisent lors de l'ajout d'HCl ? Donner les bilans et expliquer pourquoi l'ajout doit être très précautionneux.
8. Pourquoi l'acide benzoïque précipite-t-il après ajout d'HCl ?
9. Calculer le rendement en alcool benzylique et en acide benzoïque (avant purification).

\*\*\*

## Corrections.

### Exercice - Propriétés physiques et stéréochimie.

1. Présence d'une double liaison éthylénique stéréogène.
2. Le (E)-1,2-dichloroéthène est **apolaire**, tandis que le (Z)-1,2-dichloroéthène est **polaire**. L'isomère (Z) présente donc davantage d'interactions intermoléculaires de **Van der Waals**, ce qui explique qu'il bout à une température plus élevée.
3. L'acide fumarique peut établir des **liaisons hydrogène intermoléculaires**, assurant une forte cohésion dans le solide. Sa température de fusion est donc élevée. À l'inverse, l'acide maléique présente une **liaison hydrogène intramoléculaire**, ce qui empêche la formation de certaines liaisons intermoléculaires ; la cohésion du solide est plus faible et sa température de fusion plus basse.

L'existence de la liaison hydrogène intramoléculaire dans l'acide maléique pourrait faire penser que sa solubilité dans l'eau est inférieure à celle de l'acide fumarique, capable de former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Cependant, les données expérimentales montrent l'inverse : l'acide maléique est beaucoup plus soluble. En effet, il est **polaire**, contrairement à l'acide fumarique. Les interactions de Van der Waals de type **Keesom** entre l'eau et l'acide maléique expliquent donc sa forte solubilité dans l'eau, solvant polaire.

### Exercice - Réaction d'oxydation.

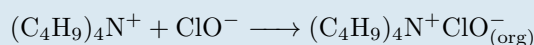
1. Les ions hypochlorite  $\text{ClO}^-$  sont des anions. Leur solubilisation dans l'eau est favorisée par :
  - les interactions électrostatiques attractives entre ions et molécules polaires d'eau ;
  - la possibilité d'établir des *liaisons hydrogène* via l'atome d'oxygène chargé négativement.
 Ces deux effets assurent une bonne solvatation en phase aqueuse.
2. Le solvant sert à mettre en contact les réactifs sans réagir lui-même. Un solvant organique de type alcool pourrait être oxydé par les ions hypochlorite — il ne convient donc pas ici.
3. Le diphenylméthanol ( $\text{Ph} - \text{OH} - \text{Ph}$ ) est soluble dans la phase organique (éthanoate d'éthyle), alors que les ions hypochlorite se trouvent dans la phase aqueuse. Les deux phases sont non miscibles : la réaction ne peut avoir lieu qu'à l'interface, ce qui la limite fortement.

4. L'ion  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$  possède :

- une tête cationique polaire, soluble dans l'eau ;
- des chaînes carbonées apolaires, solubles dans les solvants organiques.

Il est donc *amphiphile* et soluble à la fois dans l'eau et dans un solvant organique.

5. Cet ion agit comme un *agent de transfert de phase* :



L'ion hypochlorite est transféré dans la phase organique, où il peut oxyder l'alcool  $\text{Ph} - \text{OH} - \text{Ph}$ . La réaction devient ainsi possible : c'est une catalyse par transfert de phase.

6. Le rapport frontal  $R_f$  dépend :
  - de la polarité de la substance déposée ;
  - de la nature de la phase stationnaire (polaire/apolaire) ;
  - du solvant éluant.
7. La molécule portant une fonction cétone est moins adsorbée sur la phase stationnaire (moins de liaisons hydrogène) que celle portant une fonction alcool. Elle migre donc plus loin :  $R_f(\text{cétone}) > R_f(\text{alcool})$ .

### Exercice - Recristallisation.

1. On solubilise le solide à purifier dans **un minimum** de solvant chaud. (*une éventuelle filtration à chaud élimine les impuretés insolubles à chaud*) On chauffe, lorsque le liquide refroidit ensuite, le

solide recristallise. On essore. Le solide *recristallisé* est plus pur que le solide initial : les impuretés solubles à froid et à chaud ont été éliminées.

2. Les grandes idées sont :

- les groupements susceptibles d'établir des **liaisons hydrogène** augmente la solubilité d'une espèce dans l'eau
- d'autres paramètres à considérer sont la **valeur du moment dipolaire**, la **taille de la molécule** ainsi que la **cohésion à l'état solide**.

Le **moment dipolaire** de l'acide fumarique est presque nul du fait d'un **centre de symétrie** ; l'acide maléique est polaire, ce qui est un argument en faveur de sa **meilleure solubilité** dans l'eau. Quant aux **liaisons hydrogène**, l'acide maléique peut former des liaisons **intramoléculaires**, et donc moins de liaisons **intermoléculaires** avec les molécules d'eau. Sur la question de la cohésion à l'état solide, l'acide fumarique qui forme des liaisons hydrogène intermoléculaires offre une meilleure cohésion et donc une plus faible solubilité dans l'eau. Cette dernière considération semble être prépondérante et pouvoir expliquer les valeurs numériques fournies

- Pour dissoudre 10 g d'acide fumarique, il faut 100 mL d'eau. Pour dissoudre 1 g d'acide maléique, il faut en 0,25 mL. On retient le plus grand des deux volumes, il faut donc  $\boxed{100 \text{ mL}}$  d'eau.
- En considérant  $V_{\text{min}}$  d'eau, la masse d'acide fumarique isolé par filtration est de  $\boxed{9,3 \text{ g}}$ . L'acide maléique, du fait de sa grande solubilité à froid, demeure entièrement solubilisé. Le solide obtenu est donc **bien pur**.
- Utiliser un volume d'eau plus important mène à **de plus grandes pertes** lors de l'opération (*ici, une plus grande partie de l'acide fumarique serait restée dans l'eau, à en croire le calcul de la question précédente*).
- L'acide benzoïque doit demeurer **totalement** dans l'eau à froid : il faut donc que la masse  $m$  d'acide soit telle que  $\boxed{m < 0,24 \text{ g}}$ .

### Exercice - Réaction de Cannizzaro.

- KOH est en large excès ; le benzaldéhyde est le **réactif limitant**.
- La plaque CCM montre la disparition du benzaldéhyde et l'apparition d'une tache correspondant à l'alcool benzylique. La tache sur la ligne de dépôt correspond à l'ion benzoate ( $\text{PhCOO}^-$ ). **La transformation est donc totale.**
- Une ampoule à décanter est utilisée. L'eau est plus dense que l'éther diéthylique : la **phase aqueuse est en dessous, la phase organique au-dessus**.
- **Phase aqueuse** :  $\text{PhCOO}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HO}^-$  (traces d'alcool et d'éther).
  - **Phase organique** : alcool benzylique majoritaire, traces d'eau et d'ions.
- L'ajout de solution saturée de chlorure de sodium :
  - diminue la solubilité de l'alcool benzylique dans l'eau ;
  - favorise son passage dans la phase organique ;
  - aide à séparer les phases.

Cette technique est appelée **relargage**.

- Il élimine les impuretés hydrophiles ( $\text{PhCOO}^-$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{HO}^-$ ). La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de magnésium anhydre.
- 



Ces réactions sont **exothermiques** : l'ajout d'acide doit être lent pour éviter les projections.

- L'acide benzoïque formé est neutre (non ionique) et donc peu soluble dans l'eau. Il précipite sous forme de **solide blanc cristallin**.
- 

$$n_{\text{max, alcool}} = \frac{n_{\text{i, benzaldéhyde}}}{2}$$

$$r_{\text{alcool}} = \frac{n_{\text{alcool}}}{n_{\text{max, alcool}}} = \frac{2m_{\text{alcool}}}{n_{\text{i, benzaldéhyde}}M_{\text{alcool}}} = \frac{2 \times 1.13}{29.4 \times 10^{-3} \times 108.1} = 0.71 \Rightarrow \boxed{r_{\text{alcool}} = 71 \%}$$

$$r_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{n_{\text{i, benzaldéhyde}} M_{\text{acide}}} = \frac{1.45}{29.4 \times 10^{-3} \times 122.1} = 0.81 \Rightarrow r_{\text{acide}} = 81 \%$$

---

\*\*\*