

Intéractions faibles & Équilibres chimiques

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-07

Question de cours :

Intéractions de faible énergie : origine et ordre de grandeur.

Exercice 1.A : Evolution de la température d'ébullition des gaz nobles

	$Ne(Z = 10)$	$Ar(Z = 18)$	$Kr(Z = 36)$	$Xe(Z = 54)$
T_e	27	87	120	165

Expliquer l'évolution de la température d'ébullition de ces gaz nobles.

Exercice 2.A : Étude d'une oxydation

Nous étudions dans cet exercice l'oxydation du diphénylméthanol par les ions hyperchlorite ClO^- , dont le bilan est : L'ion hypochlorite est présent en phase aqueuse. Le diphénylméthanol est introduit solubilisé dans l'éthanoate d'éthyle (solvant organique).

- 1 Comment expliquer la grande solvation des ions hypochlorites dans l'eau ?
- 2 Justifier le choix du solvant organique retenu : pourquoi ne pas avoir choisi un solvant organique de type alcool ?
- 3 Le mélange de la solution d'ions hypochlorite 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 : $(C_4H_9)_4N^+, HSO_4^-$.
- 4 Pourquoi la solvation de l'ion tétrabutylammonium $(C_4H_9)_4N^+$ est-elle notable dans chacun des deux solvants ? Quelles sont les conséquences sur la solubilité de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium ?
- 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 ?

La progression de la réaction d'oxydation est suivie en effectuant plusieurs chromatographies sur couche mince. La phase stationnaire est constituée de silice. La première analyse est réalisée à partir de la solution de diphénylméthanol dans l'éthanoate d'éthyle : la solution est prélevée à l'aide d'un capillaire puis est déposée sur la plaque chromatographique. La deuxième analyse est réalisée 30 minutes après l'ajout de la solution aqueuse d'ions hypochlorite et de l'hydrogénosulfate de tétrabutylammonium : la solution est prélevée dans la phase organique à l'aide d'un capillaire puis est déposée sur la plaque chromatographique. L'éluant est constitué par un mélange éthanoate d'éthyle-éther de pétrole (8 : 2). On observe une tache unique dans chacun des deux cas, avec un rapport frontal supérieur dans le deuxième cas.

- 6 À l'occasion d'une CCM, de quels paramètres dépend la valeur du rapport frontal ?
- 7 Comment interpréter ici l'ordre des rapports frontaux ?

Intéractions faibles & Équilibres chimiques

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-07

Question de cours :

Solvants moléculaires : grandeurs caractéristiques, classification. Vous traiterez sur un exemple de votre choix la dissolution d'un soluté dans l'eau.

Exercice 1.B : Un peu d'analyse conformationnelle

Le cis-4-méthoxycyclohexan-1-ol se présente majoritairement sous une conformation bateau. Justifier par une représentation en perspective. Le groupement méthoxy est $-OMe$.

Exercice 2.B : Solubilité de différents gaz

On indique ci-dessous les valeurs de la solubilité s de plusieurs gaz dans l'eau à 20 °C, exprimée en mol L^{-1} , sous pression atmosphérique :

gaz	H_2	CH_4	C_2H_6
s (en mol L^{-1})	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$

1 Comment peut-on interpréter l'évolution constatée ?

On indique ci-après les valeurs de la solubilité s de deux gaz triatomiques dans l'eau, exprimée en mol L^{-1} , sous la pression atmosphérique.

gaz	CO_2	SO_2
s	$3.8 \cdot 10^{-2}$	1.77

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

3 Cette même solubilité s est égale à 31.1 mol L^{-1} dans le cas du NH_3 . Comment expliquer une valeur aussi importante de la solubilité comparée aux valeurs précédemment rencontrée dans l'exercice ?

Intéractions faibles & Équilibres chimiques

Jean-François Olivier (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-07

Question de cours :

Diagramme de phase : principe et exemples

Exercice 1.C : Extraction liquide-liquide

En fin de synthèse organique, il est souvent nécessaire d'isoler le composé obtenu du reste du milieu réactionnel. Une méthode de séparation commune est l'extraction liquide-liquide. Le choix du solvant est primordial pour optimiser le rendement de cette étape.

L'hydrolyse totale du benzoate d'éthyle a été réalisée :

En fin de réaction, tout l'ester a été consommé et il reste de l'acide benzoïque et de l'éthanol en solution dans l'eau. À l'aide des données, proposer un protocole afin de récupérer l'acide benzoïque en utilisant un solvant d'extraction :

Solvant	Eau	Diéthyléther
Densité	1.00	0.71
Solubilité à 20°C (en g L ⁻¹)	3.0	23
Classement	Polaire Protique	Polaire Aprotique
Miscibilité à l'eau	—	non
T_{eb} à 1 bar	100	35

Exercice 2.C : Etude du diagramme de phase (P,T) du naphthalène

Le naphthalène (noté N) donne lieu aux divers équilibres de changement d'état suivant :

$$N_{(liq)} \leftrightarrow N_{(vap)} \quad \ln P_l^* = 22.76 - \frac{5566}{T} \quad (1)$$

$$N_{(sol)} \leftrightarrow N_{(vap)} \quad \ln P_s^* = 29.48 - \frac{7935}{T} \quad (2)$$

On a donné ci-dessus en Pa la pression de vapeur saturante en présence de liquide (P_l^*) ou de solide (P_s^*) au voisinage du point triple.

- 1 Déterminer les coordonnées du point triple.
- 2 Dessiner l'allure du diagramme de phase (P,T) à l'aide de quelques points que vous spécifierez. Que peut-on dire de la courbe de fusion ? Attribuer les divers domaines ?
- 3 On réalise la détente isotherme du naphthalène solide à $T = 335$ K. Qu'observe-t-on ?
- 4 On réalise un échauffement isobare ($P = 2000$ Pa) du naphthalène solide de $T_1 = 300$ K à $T_2 = 400$ K. Qu'observe-t-on ? Représenter la courbe d'analyse thermique $T = f(\text{temps})$ à puissance de chauffe constante.