

Intéractions en Chimie

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

2018-10-17

Question de cours :

Intéractions de faible énergie : origine et ordre de grandeur

Exercice 1.A :

Le dioxygène liquide et le xénon liquide ont des températures d'ébullition respectivement de -183 °C et -107 °C à pression atmosphérique.

- 1 Quel est le lien entre température d'ébullition et température de liquéfaction ?
- 2 Comment varie la cohésion entre molécules de gaz avec la température de liquéfaction ?
- 3 Lequel de ces deux composés se rapproche au plus du modèle de gaz parfait ? Vous penserez à rappeler ce qu'est le modèle du gaz parfait.

Exercice 2.A : Conductimétrie

Une cellule conductimétrique est remplie à $\theta = 20\text{ °C}$ d'une solution de chlorure de potassium 0.1 mol L^{-1} . La résistance mesurée est de $24.36\text{ }\Omega$. La conductivité du chlorure de potassium dans les conditions de l'expérience est égale à $1.167\text{ }\Omega^{-1}\text{ m}^{-1}$. La conductivité de l'eau pure est égale à $7.5 \cdot 10^{-6}\text{ }\Omega^{-1}\text{ m}^{-1}$. Une solution d'acide acétique de concentration $10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$ étudiée avec la cellule précédente présente une résistance de $1982\text{ }\Omega$.

- 1 Calculer la constante de la cellule conductimétrique utilisée.
- 2 Calculer la conductivité de la solution de l'acide acétique étudiée due à l'ionisation de l'acide acétique.
- 3 Calculer la conductivité molaire Λ de la solution d'acide acétique étudiée. Celle-ci est définie par $\Lambda = \frac{\sigma}{c}$.
- 4 Comparer et expliquer le résultat obtenu à la question Q3 avec la conductivité molaire à dilution infinie de l'électrolyte ($H^+ + CH_3COO^-$) :

$$\Lambda = \lambda_{H_3O^+}^o + \lambda_{CH_3COO^-}^o = 39.1 \cdot 10^{-3}\text{ }\Omega^{-1}\text{ m}^2\text{ mol}^{-1} \quad (1)$$

Intéractions en Chimie

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

2018-10-17

Question de cours :

Formalisme de Lewis : construction des structures de Lewis à partir des formules brutes et concept d'acides et bases de Lewis.

Exercice 1.B : Interprétation de propriétés physico-chimiques

Interpréter ces données concernant deux isomères de l'acide hydroxybenzoïque (acide k-hydroxy-benzoïque)

	isomère 1,2	isomère 1,3
T_{fus}	159	203
$pK_A(25\text{ °C})$	2.9	4.3

Exercice 2.B : Recristallisation

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.

- 1 Rappeler très brièvement la mise en oeuvre 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 seront considérées comme indépendantes de la présence d'autres espèces dissoutes, elle évaluent la quantité de matière de chacune des substances que l'on peut dissoudre dans un litre de solvant.

- 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 ? 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.

- 3 Calculer V_{min} , le volume minimal d'eau nécessaire pour effectuer cette recristallisation en ayant intégralement dissous l'échantillon à 100 °C (373 K).
- 4 Avec ce volume V_{min} d'eau, calculer la masse d'acide fumarique solide isolée après filtration à 25 °C (278 K).
- 5 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.

- 6 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 exprimées en grammes d'espèce chimique par litre d'eau pure.

	Acide maléique	Acide fumarique	Acide benzoïque
298 K	790	7.0	2.4
373 K	4000	100	75

Intéractions en Chimie

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

2018-10-17

Question de cours :

Délocalisation et formes résonnantes : exemple du benzène et de l'anion carbonate.

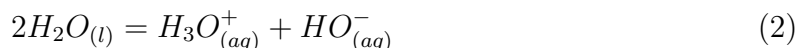
Exercice 1.C : Propriétés spectroscopiques

L'absorption infrarouge de différents groupes fonctionnels sera abordée. Dans les tables de données infrarouge, on mentionne souvent la vibration du " $O-H$ libre" à 3400 cm^{-1} et du " $O-H$ lié" à 3100 cm^{-1} .

- 1 Dans quel type de liaison le groupement $O-H$ peut-il être engagé ?
- 2 Un groupement $O-H$ est "libre" lorsque l'alcool se trouve en phase gazeuse et "lié" s'il se trouve en phase condensée. Expliquer.
- 3 Quelle conséquence sur la force de la liaison $O-H$ ce type de liaison a-t-il ? Justifier alors les valeurs du nombre d'onde dans les deux cas.

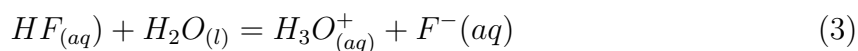
Exercice 2.C : Conductivité dans le solvant eau, mesure de constantes d'équilibre

- 1 On utilise dans cette question de l'eau pure à 25 °C . Cette eau pure est le siège d'un équilibre chimique appelé autoprotolyse de l'eau, de constante d'équilibre K_e :



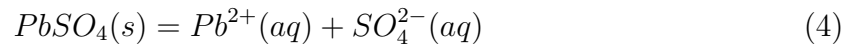
Un conductimètre permet de mesurer la conductivité de cette eau $\sigma = 5.5 \cdot 10^{-6}\text{ S m}^{-1}$. Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_e à 25 °C (on parle de produit ionique de l'eau).

- 2 On introduit à 25 °C dans de l'eau pure de l'acide fluorhydrique HF , de concentration initiale $c_o = 1.0 \cdot 10^{-2}\text{ mol L}^{-1}$. Une réaction acido-basique a lieu avec l'eau, jusqu'à aboutir à un état d'équilibre décrit par l'équation-bilan :



On mesure la conductivité σ de la solution à l'équilibre à 25 °C : $\sigma = 90 \cdot 10^{-3}\text{ S m}^{-1}$. La constante d'équilibre associée à cette équation-bilan est notée K_A . Calculer la valeur de la constante d'équilibre K_A à 25 °C .

- 3 On introduit à 25 °C dans de l'eau pure un excès de sulfate de plomb $PbSO_4(s)$. Une réaction de solubilisation partielle dans l'eau est observée, jusqu'à aboutir à un état d'équilibre décrit par l'équation-bilan :



On mesure la conductivité σ de la solution à l'équilibre à 25 °C : $\sigma = 49.9 \cdot 10^{-4} \text{ S m}^{-1}$. La constante d'équilibre associée à l'équation-bilan de solubilisation du sulfate de plomb dans l'eau est notée K_s . Calculer la valeur de cette constante d'équilibre K_s à 25 °C, puis la valeur de $pK_s = -\log(K_s)$.

Données : Conductivités ioniques molaires équivalentes limite λ_i° à 25°C :

Ion	H_3O^+	HO^-	F^-	$Pb^{2+}/2$	$SO_4^{2-}/2$
λ_i° (en $\text{S m}^2 \text{ mol}^{-1}$)	$350 \cdot 10^{-4}$	$198 \cdot 10^{-4}$	$55 \cdot 10^{-4}$	$69.5 \cdot 10^{-4}$	$79.5 \cdot 10^{-4}$

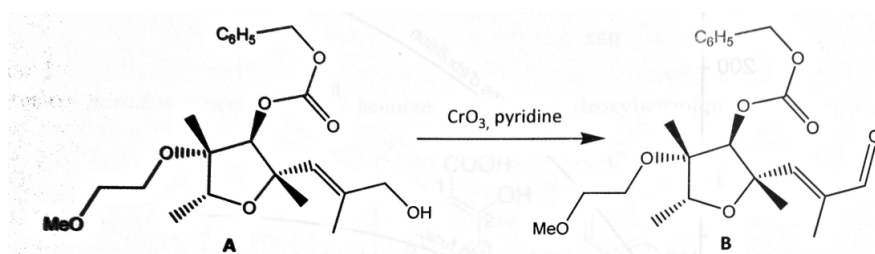
Intéractions en Chimie

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

2018-10-17

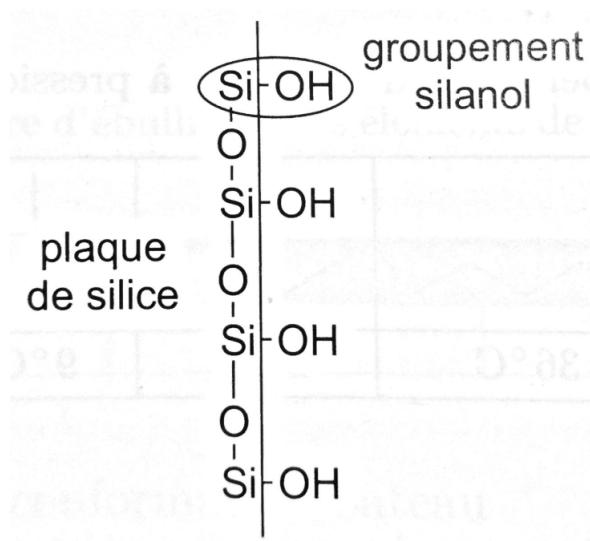
Exercice complémentaire : Application à la CCM

La fonction alcool de la molécule A est oxydée en aldéhyde B selon la réaction totale :

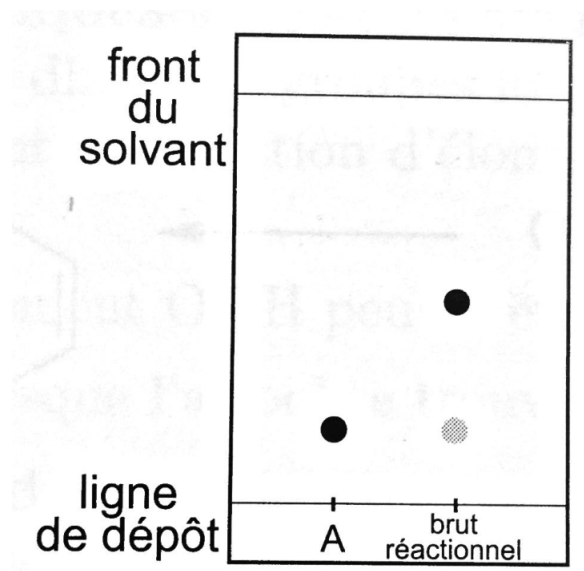


La molécule A est introduite initialement en défaut de l'oxydant.

On souhaite estimer la pureté du brut réactionnel obtenu par une analyse chromatographique. Sur une même plaque de gel de silice, on dépose une petite quantité du composé A et du brut réactionnel. La phase stationnaire est une plaque recouverte de silice. Celle-ci présente des groupements silanols $\text{Si}-\text{OH}$ en surface.



Après élution par un mélange tétrahydrofurane/dichlorométhane (proportion volumique : 1/4) et révélation avec une solution de permanganate de potassium KMnO_4 , on obtient la plaque chromatographique suivante :



Après avoir expliquer le processus d'élution, vous interprétez l'ensemble des données.