

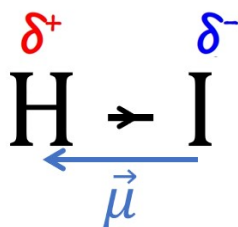
TD 4 — Corrigé

1 Entraînement — Application du cours

1.1 Moments dipolaires

2 Moments dipolaires

1. L'iode étant plus électronégatif que l'hydrogène, la liaison est polarisée ainsi :



2. On sait que :

$$\mu = q \times d \Rightarrow q = \frac{\mu}{d}$$

avec $\mu = 1,47 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ et $d = 1,60 \times 10^{-10} \text{ m}$.

Application numérique :

$$q = \frac{1,47 \times 10^{-30}}{1,60 \times 10^{-10}} = 9,19 \times 10^{-21} \text{ C}$$

En pourcentage de la charge élémentaire $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$:

$$\frac{q}{e} \times 100 = \frac{9,19 \times 10^{-21}}{1,6 \times 10^{-19}} \times 100 \approx 5,7 \%$$

Dans le cas de HBr, l'électronégativité de Br étant plus importante que celle de l'iode, on peut s'attendre à un pourcentage ionique plus important (NB : celui-ci vaut effectivement 12 %).

2.1 Solubilité du diiode dans l'eau

1. Interactions possibles :

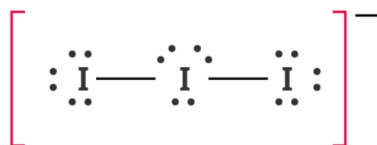
- **Eau (H₂O)** : solvant polaire, possibilité d'interactions dipôle permanent – dipôle induit avec I₂, mais faibles car la molécule de diiode est apolaire.
- **Éther diéthylique (CH₃OCH₃)** : solvant faiblement polaire, interactions dipôle permanent – dipôle induit plus efficaces, favorisant la solubilité.
- **Tétrachlorométhane (CCl₄)** : solvant apolaire, interactions de London (dipôle instantané – dipôle induit) efficaces car le diiode est aussi apolaire et polarisable.

2. Explication des différences de solubilité :

L'éther diéthylique présente une solubilité très élevée car ses interactions dipôle permanent – dipôle induit avec le diiode sont particulièrement efficaces. Le CCl₄, bien qu'apolaire, dissout aussi assez bien I₂ par forces de dispersion de London. L'eau est le solvant le moins efficace car les interactions polaires et liaisons H entre molécules d'eau ne sont pas favorables à la dissolution d'une molécule apolaire comme I₂.

3. Structure de l'ion triiodure I₃⁻ :

La représentation de Lewis comporte 22 électrons de valence (7 par atome d'iode, plus 1 électron supplémentaire pour la charge négative). L'arrangement VSEPR est de type AX₂E₃, donc la molécule est linéaire.

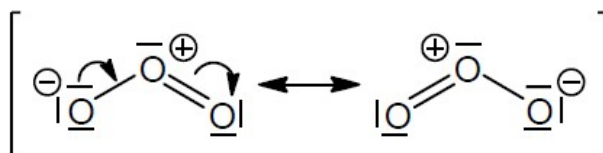


4. Pourquoi I₃⁻ est-il bien soluble dans l'eau ?

L'ion triiodure est chargé négativement, il interagit fortement avec les molécules d'eau polaires par des interactions électrostatique / dipôle-ion et peut former un solvatage efficace. La polarité de l'eau stabilise l'anion, ce qui explique une solubilité très supérieure à celle du diiode neutre.

2.2 Ozone (d'après Concours Agro-Véto, filière TB)

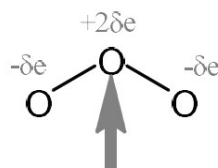
1. Deux formules mésomères de la molécule d'ozone sont :



2. L'atome d'oxygène central est du type AX₂E₁, la géométrie de l'ozone est donc, selon la théorie VSEPR, plane coudée, avec un angle de liaison de 120°.
3. L'angle expérimentalement mesuré est voisin de 120° mais légèrement inférieur. Cela est dû au fait que le doublet non liant, plus proche du noyau de l'atome central, exerce

une répulsion plus forte sur les doublets liants que la répulsion entre doublets liants. Les doublets liants se rapprochent donc un peu plus, d'où un angle de liaison plus faible que prévu.

- Les deux formules mésomères sont équivalentes et montrent que les liaisons O–O sont identiques, avec une longueur intermédiaire entre celle d'une liaison simple et celle d'une liaison double. Il n'y a donc qu'une seule longueur de liaison dans la molécule.
- Les liaisons O–O ne sont pas polarisées (atomes identiques), mais la distribution des électrons n'est pas homogène : l'atome central est appauvri, les atomes latéraux enrichis. Il en résulte un moment dipolaire : la molécule est donc polaire.



6. (a) Solubilités en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

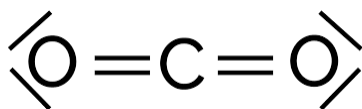
$$\text{O}_2 : \frac{15 \times 10^{-3}}{32} = 4,7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{O}_3 : \frac{1,1}{48} = 2,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(b) L'ozone est bien plus soluble dans l'eau que le dioxygène. L'eau est un solvant polaire protique ; selon la règle « les semblables dissolvent les semblables », l'ozone, molécule polaire, y est bien plus soluble que le dioxygène, molécule apolaire.

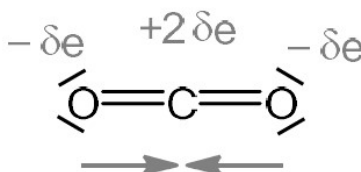
3 Exercices intermédiaires

3.1 Goût de bouchon (d'après concours Agro-Véto 2015, filière TB)

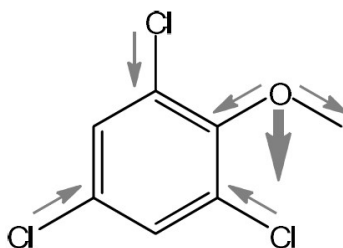
- Le dioxyde de carbone est une molécule linéaire : AX_2 selon le modèle VSEPR.



- L'électronégativité est l'aptitude d'un atome à attirer les électrons partagés d'une liaison. Elle augmente dans une période de gauche à droite. Les deux liaisons C=O sont polarisées, mais leur moment dipolaire s'annule en raison de la géométrie linéaire de la molécule. Le CO_2 est donc apolaire.



3. Le dioxyde de carbone supercritique est un fluide dense aux propriétés intermédiaires entre celles d'un liquide et d'un gaz. Il est non polaire et donc bien adapté pour dissoudre des composés organiques peu polaires comme le TCA.

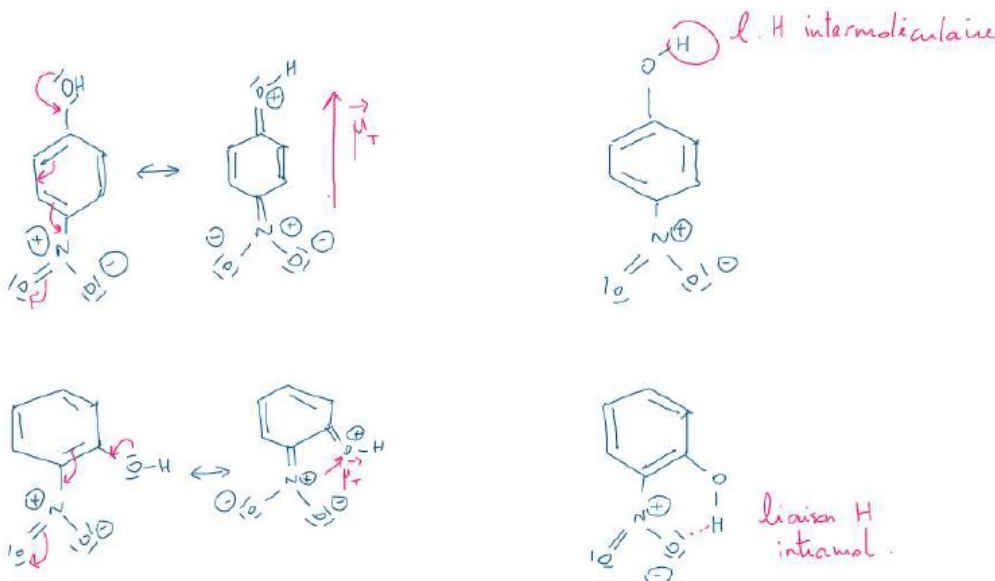


TCA

Deux avantages par rapport à d'autres solvants :

- Il n'est ni inflammable (contrairement au diéthyléther), ni toxique (contrairement au dichlorométhane).
- Il est facilement recyclable par détente : pas de résidu à éliminer.

3.2 Le 2-nitrophénol



Les deux molécules sont globalement planes.

Dans le cas du 4-nitrophénol, la molécule est polaire et peut donc établir des interactions de type London (dipôles instantanés), Debye (interaction dipôle permanent/induit), et Keesom (interactions entre dipôles permanents), mais également des liaisons H **intermoléculaires**.

Dans le cas du 2-nitrophénol, le fait que le moment dipolaire soit plus faible (distance plus faible entre les barycentres des charges positives et négatives) implique des interactions de

Van der Waals de plus faible énergie. D'autre part, des liaisons H **intramoléculaires** peuvent se former, empêchant la formation de liaisons H **intermoléculaires**, ce qui explique que la température de fusion soit plus faible (moins d'interactions, donc moins d'énergie nécessaire à rompre les interactions) et la plus faible solubilité dans l'eau (moins de liaisons H possibles avec les molécules d'eau).

4 Approfondissement — Résolution de problèmes

4.1 Extraction liquide-liquide

1. Le cyclohexane est non miscible à l'eau.

Le cyclohexane est une molécule apolaire (hydrocarbure cyclique saturé). L'eau est un solvant polaire capable de former des liaisons hydrogène. Selon la règle de solubilité « les semblables dissolvent les semblables », un solvant apolaire et un solvant polaire ne sont pas miscibles : il se forme deux phases distinctes.

2. Le diiode est beaucoup plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau.

Le diiode (I_2) est une molécule apolaire. Il est donc plus stable dans un solvant apolaire comme le cyclohexane que dans un solvant polaire comme l'eau, où il interagit peu. La solubilité du diiode est donc nettement supérieure dans le cyclohexane.

3. Schéma de l'expérience

Le cyclohexane a une densité inférieure à 1 ($d = 0,78$), donc il flotte au-dessus de l'eau. Le schéma légendé comportera deux phases :

- **Phase aqueuse (en bas)** : eau contenant initialement le diiode dissous.
- **Phase organique (en haut)** : cyclohexane dans lequel le diiode va migrer préférentiellement.

4. Partage du diiode entre les deux phases

Le coefficient de partage est défini par :

$$K = \frac{[I_2]_{\text{org}}}{[I_2]_{\text{aq}}}$$

avec $K = 8,0$ à $25\text{ }^\circ\text{C}$, et la concentration initiale dans la phase aqueuse est $C_0 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ pour un volume $V_0 = 100 \text{ mL}$.

La quantité de matière initiale est :

$$n_0 = C_0 \cdot V_0 = 2,5 \times 10^{-2} \times 0,100 = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

4.1. Extraction par $V_1 = 20 \text{ mL}$ de cyclohexane

Soit x la quantité extraite par le cyclohexane, donc :

$$n_{\text{org}} = x \quad \text{et} \quad n_{\text{aq}} = n_0 - x$$

Les concentrations dans chaque phase sont :

$$[I_2]_{\text{org}} = \frac{x}{V_1}, \quad [I_2]_{\text{aq}} = \frac{n_0 - x}{V_0}$$

En posant $K = 8,0$:

$$\frac{x/0,020}{(2,5 \times 10^{-3} - x)/0,100} = 8,0 \Rightarrow \frac{5x}{2,5 \times 10^{-3} - x} = 8$$

Résolution :

$$5x = 8(2,5 \times 10^{-3} - x) \Rightarrow 5x = 2 \times 10^{-2} - 8x \Rightarrow 13x = 2 \times 10^{-2} \Rightarrow x = \frac{2 \times 10^{-2}}{13} \approx 1,54 \times 10^{-3}$$

Donc :

- quantité extraite : $1,54 \times 10^{-3}$ mol,
- quantité restante : $0,96 \times 10^{-3}$ mol.

4.2. Double extraction par deux fois $V_1/2 = 10$ mL

Chaque extraction est modélisée de la même façon, mais avec $V_1 = 10$ mL.

Première extraction :

$$\frac{(x_1/0,010)}{(2,5 \times 10^{-3} - x_1)/0,100} = 8 \Rightarrow \frac{10x_1}{2,5 \times 10^{-3} - x_1} = 8 \Rightarrow 10x_1 = 8(2,5 \times 10^{-3} - x_1) \Rightarrow 18x_1 = 2,0 \times 10^{-2} \Rightarrow x_1 \approx 1,11 \times 10^{-3}$$

Reste après 1re extraction : $2,5 \times 10^{-3} - 1,11 \times 10^{-3} = 1,39 \times 10^{-3}$ mol.

Deuxième extraction :

$$\frac{(x_2/0,010)}{(1,39 \times 10^{-3} - x_2)/0,100} = 8 \Rightarrow \frac{10x_2}{1,39 \times 10^{-3} - x_2} = 8 \Rightarrow 18x_2 = 1,11 \times 10^{-2} \Rightarrow x_2 \approx 0,62 \times 10^{-3}$$

Bilan :

$$n_{\text{total extrait}} = x_1 + x_2 \approx (1,11 + 0,62) \times 10^{-3} = 1,73 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Conclusion : la double extraction permet d'extraire plus de diiode (1,73 mmol contre 1,54 mmol). On améliore donc le rendement de l'extraction en fragmentant le solvant en plusieurs portions successives.