# Chapitre STR 02

# Interactions intermoléculaires

## Enoncés

Entraînement 1 Extrait de Centrale-Supélec PC 2013

- 1. Donner la position relative des éléments chlore (Z=17) et fluor (Z=9) dans la classification périodique. Comparer qualitativement l'électronégativité des atomes de chlore et de fluor.
- 2. Attribuer à chaque anion (chlorure et fluorure) le rayon  $R^-$  qui lui correspond (136 et 181 pm). Affecter à chaque anion la polarisabilité  $\alpha$  qui lui correspond (13 × 10<sup>-30</sup> m<sup>3</sup> et  $46 \times 10^{-30}$  m<sup>3</sup>) en justifiant simplement la réponse.

#### Entraînement 2

La pentane-2,4-dione peut être en équilibre avec une forme dite énol, comme représenté cidessous.

Cet équilibre est favorable à la forme énol. Donner un argument pour le justifier.

#### Entraînement 3 Inspiré de Mines-Ponts PC 2011

Le spectre infrarouge du composé ci-dessous présente notamment une bande large entre  $2500 \,\mathrm{cm}^{-1}$  et une bande fine centrée à  $\sigma = 1665 \,\mathrm{cm}^{-1}$ .

Discuter la position de la bande à  $\sigma=1665\,\mathrm{cm^{-1}}$  par rapport aux données ci-dessous. Le nombre d'onde  $\sigma$  correspondant à la vibration d'élongation entre deux atomes données est d'autant plus grand que cette liaison est forte.

	Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité
(1)	O-H alcool libre	3580-3670	moyenne, fine
(2)	O-H alcool lié	3200-3400	forte, large
(3)	O-H acide carboxylique	2500-3200	moyenne à forte, large
(4)	C=O acide carboxylique	1680-1710	forte

(alcool lié = alcool impliqué dans une liaison hydrogène)

#### Entraînement 4

Les bases azotées de l'ADN fonctionnent par paires, ce qui permet la structure en hélice du double brin : l'adénine s'associe à la thymine, la cytosine à la guanine.

Nom	Adénine	Thymine
Structure	H <sub>2</sub> N N N N N	OH NH O
Nom	Cytosine	Guanine
Structure	NH <sub>2</sub> N O	N N N N N N N N N N H

(Structures extraites de Wikipedia, non créditées) Proposer une justification à cet appariement.

#### Entraînement 5 Adapté de Centrale-Supélec PC 2013

Des expériences de diffraction électronique et des calculs quantiques mettent en évidence le fait que le fluorure d'hydrogène HF peut s'associer en polymères  $(HF)_n$ . À l'état solide le fluorure d'hydrogène se présente notamment sous forme de longues chaînes en "zig-zag". À l'état gazeux on observe principalement les formes suivantes : le monomère HF, le dimère  $(HF)_2$  et l'hexamère  $(HF)_6$ .

- 1. Justifier l'existence de structures polymériques  $(HF)_n$ , issues de l'association de plusieurs molécules de fluorure d'hydrogène.
- 2. Proposer une représentation schématique du dimère  $(HF)_2$ , l'angle HFH étant voisin de  $120^{\circ}$ .

L'étude structurale de l'hexamère  $(HF)_6$  a mis en évidence une structure cyclique, dans laquelle les enchaînements FHF sont linéaires. Dans cette structure, deux longueurs de liaison HF ont été observées, respectivement égales à 92 pm et 161 pm.

3. Attribuer ces deux longueurs.

La densité du fluorure d'hydrogène gazeux par rapport à l'air a été mesurée, sous 1 bar, à différentes températures. La densité est le rapport des masses molaires des deux gaz. Les résultats expérimentaux sont donnés dans le tableau ci-dessous.



θ (°C)	22	36	48	62	70
d	1,97	1,09	0,750	0,694	0,691

- 4. En négligeant la présence du dimère dans la phase gazeuse, exprimer la fraction molaire x du monomère HF en phase gazeuse en fonction de d et de la masse molaire du fluorure d'hydrogène  $M_{\rm HF}$ . La calculer pour toutes les valeurs de températures indiquées.
- 5. Déterminer, aux différentes températures de l'expérience, la valeur de la constante d'équilibre associée à la réaction de dissociation de l'hexamère.

$$(HF)_6 = 6 HF$$

6. (\*) Justifier qualitativement l'évolution de la densité d lorsque la température augmente.

L'évolution de la constante d'équilibre avec la température permet de déterminer la valeur de l'énergie d'une liaison hydrogène dans l'hexamère (HF)<sub>6</sub>, on obtient 30 kJ·mol<sup>-1</sup>.

Données : 
$$M_{\text{air}} = 29.0 \,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$
 ;  $M_{\text{HF}} = 20.0 \,\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 

#### Entraînement 6 Extrait de AESP-P 2011

On parle souvent de « liaison faible » pour caractériser la cohésion des solides moléculaires.

- 1. Citer les différentes interactions responsables de la cohésion existant dans l'eau et le dioxyde de carbone à l'état solide.
- 2. Donner les ordres de grandeur (à l'échelle molaire) de l'énergie de chaque liaison mise en jeu. Comparer à une liaison intramoléculaire.
- 3. Que peut-on en déduire sur les valeurs relatives des températures de fusion des deux solides?

#### Entraînement 7 Extrait de AESP-P 2011

- 1. Définir les termes « polaire », « dissociant », « ionisant », « protique » (ou protogène), pouvant qualifier les solvants. On citera les grandeurs physiques associées aux trois premiers qualificatifs.
- 2. Décrire brièvement les différents phénomènes conduisant à la dissolution de composés ioniques dans l'eau.

### Entraînement 8 Adapté de AESP-P 2011

Le diiode  $I_2$ , solide moléculaire, est peu soluble dans l'eau pure. La solubilité du diiode est bien meilleure dans une solution aqueuse d'iodure de potassium KI : il se forme alors l'ion triiodure  $I_3^-$ .

- 1. Ecrire l'équation de réaction qui se déroule.
- 2. Commenter cette différence de solubilité.

On se propose de déterminer expérimentalement le coefficient de partage du diiode entre deux solvants : l'eau et l'heptane, ainsi que la constante de formation  $K_f$  de l'ion triiodure. L'eau et l'heptane sont des liquides supposés totalement non miscibles.

Manipulation 1 : dans une ampoule à décanter, on verse 50 mL d'une solution de diiode dans l'heptane ; on ajoute 250 mL d'eau distillée. Après agitation vigoureuse et retour à l'équilibre, on



prélève 10 mL de la phase organique et 100 mL de la phase aqueuse. Chaque prélèvement est dosé par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration  $c_T$  égale à 0,0200 mol·L<sup>-1</sup>. On appelle  $v_{1h}$  (respectivement  $v_{1e}$ ) le volume de solution d'ions thiosulfate versé à l'équivalence lors du dosage de la phase organique (respectivement de la phase aqueuse).

Manipulation 2 : dans une ampoule à décanter, on verse  $50 \,\mathrm{mL}$  d'une solution de diiode dans l'heptane et  $50 \,\mathrm{mL}$  d'une solution aqueuse d'iodure de potassium à  $0,100 \,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ . Après agitation et retour à l'équilibre, on prélève  $10 \,\mathrm{mL}$  de la phase organique et  $10 \,\mathrm{mL}$  de la phase aqueuse. Chaque prélèvement est dosé par une solution de thiosulfate de sodium de concentration  $c_T = 0,0200 \,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ . Les volumes à l'équivalence sont appelés respectivement  $v_{2h}$  et  $v_{2e}$ .

Les résultats des mesures, pour cinq séries de mesures, sont donnés dans le tableau suivant :

Série de mesures n°	$v_{1h}$	$v_{1e}$	$v_{2h}$	$v_{2e}$
1	8,25	2,25	3,10	6,00
2	8,15	2,30	3,15	6,10
3	8,15	2,30	3,05	6,25
4	8,10	2,15	3,00	5,70
5	8,15	2,30	3,20	5,75

- 3. Parmi les différents volumes indiqués lors de ces manipulations, indiquer ceux qui ne nécessitent pas d'être mesurés avec précision, en justifiant la réponse.
- 4. Expliquer comment on peut repérer l'équivalence dans ce type de dosage, après avoir écrit l'équation de la réaction mise en jeu.
- 5. Définir le coefficient de partage du diiode entre l'heptane et l'eau en écrivant l'équation de la réaction correspondante; exprimer ce coefficient  $P_{h/e}$ , supposé supérieur à 1.
- 6. Calculer  $P_{\rm h/e}$  pour chacune des séries de mesure.
- 7. (\*) Montrer comment ces mesures permettent de déterminer la constante  $K_f$  de formation de l'ion triiodure moyennant des hypothèses simples. Calculer  $K_f$  pour chacune des séries de mesures. Comparer avec une valeur tabulée :  $K_f = 10^{2,77}$ .
- 8. Le dosage de la phase organique par la solution aqueuse d'ions thiosulfate est un peu délicat parce que les réactifs mis en jeu dans le dosage ne sont pas dans la même phase. Indiquer comment on peut faciliter ce dosage, sachant que l'on dispose par ailleurs d'une solution aqueuse d'iodure de potassium.

Couples redox :  $I_2/I^-$  et  $S_4{O_6}^{2-}/S_2{O_3}^{2-}$ 

Couleur des solutions de diiode : jaune dans l'eau, violet dans l'heptane.

#### Entraînement 9 Extrait de AESP-P 2011

La valeur du coefficient de partage  $P_{\rm O/E}$  d'une espèce entre l'octan-1-ol et l'eau, liquides non miscibles, est désormais couramment utilisée pour estimer le caractère hydrophile ou lipophile d'une espèce donnée, essentiel dans le domaine des médicaments.

On peut trouver des tables donnant le logarithme décimal de  $P_{\mathrm{O/E}}$ , noté simplement  $\log{(P)}$  :

$$\log\left(P\right) = \log\left(\frac{c_{\text{oct}}}{c_{\text{eau}}}\right)$$



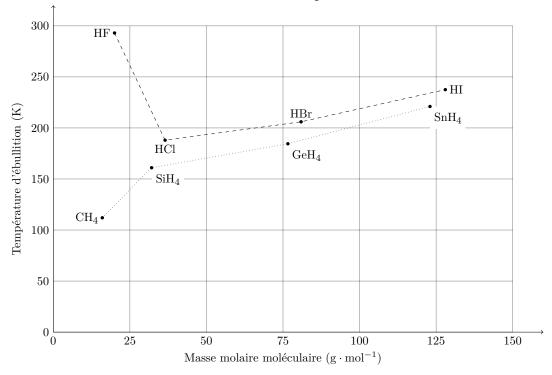
Le tableau ci-dessous en est un extrait :

Espèce	Méthanol	Éthanol	Propan-1-	Butan-1-ol	Pentan-1-	Éthoxyé-
			ol		ol	thane
$\log(P)$	-0,77	-0,31	0,25	0,88	1,51	0,83

- 1. Donner la formule semi-développée de l'octan-1-ol et celle de l'éthoxyéthane (ou éther diéthylique).
- 2. Indiquer, parmi les espèces du tableau précédent, celle qui est la plus lipophile.
- 3. Commenter les valeurs de log(P) données dans le tableau, en insistant notamment sur la nature des interactions mises en jeu.

#### Entraînement 10 Extrait de Centrale-Supélec PC 2013

La figure suivante représente l'évolution des températures d'ébullition sous une pression de 1 bar des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 et 17 de la classification périodique en fonction de la masse molaire moléculaire du composé.



- 1. Pourquoi les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 ont-ils des températures d'ébullition plus basses que celles des composés hydrogénés des éléments de la colonne 17?
- 2. Pourquoi la température d'ébullition augmente-t-elle de HCl à HI?
- 3. Interpréter l' "anomalie apparente" observée pour HF.

#### Entraînement 11 Extrait de AISP 2014

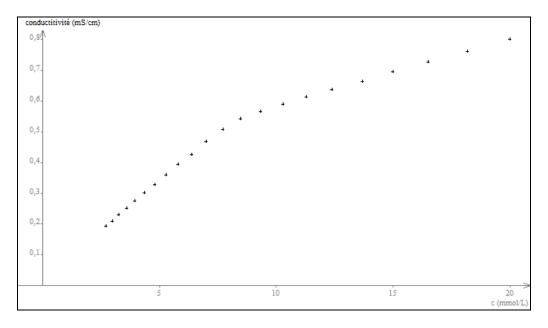
Une micelle ne se forme qu'à partir d'une concentration suffisante en tensio actif, appelée Concentration Micellaire Critique (CMC). Au-delà de cette concentration, le système est constitué de micelles et de tensioactifs à la concentration micellaire critique.

On peut déterminer la CMC, à température donnée, d'un tensioactif, comme le dodecylsulfate de sodium (noté SDS, de structure donnée ci-après), par conductimétrie.



On mesure la conductivité  $\sigma$  de plusieurs solutions aqueuses de SDS dont les concentrations apportées sont comprises entre  $2 \times 10^{-3} \,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$  et  $2 \times 10^{-2} \,\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ .

Le graphe  $\sigma=f(c)$  ci-dessous représente l'évolution de la conductivité  $\sigma$  en fonction de la concentration c apportée en SDS.



Déterminer la valeur de la concentration micellaire critique du SDS. Justifier, par une modélisation théorique, la possibilité d'utiliser le graphe pour obtenir cette valeur en considérant que :

- une micelle est formée de n entités tensioactives,
- les ions Na<sup>+</sup> sont libres en solution, que la micelle soit formée ou non.

#### Entraînement 12 Extrait de Agro-Véto 2018

Le saccharose (également nommé saccarose, sucre de table ou sucre blanc) est un sucre au goût doux et agréable, très largement utilisé pour l'alimentation. Il est extrait de certaines plantes, principalement de la canne à sucre et de la betterave sucrière, et il est produit sous forme de petits cristaux blancs. La molécule de saccharose est représentée ci-après :

La solubilité (en g par g d'eau) du saccharose dans l'eau en fonction de la température est indiquée dans le tableau suivant :

Température (°C)	0	10	20	30	40
Solubilité (g de sacch. par g d'eau)	1,81	1,89	2,00	2,15	2,34

Comment peut-on interpréter la très grande solubilité du saccharose dans l'eau?



# Corrections

#### Entraînement 1

- 1. La configuration électronique à l'état fondamental du chlore est  $1s^22s^22p^63s^23p^5$  donc il est à la cinquième colonne du bloc p et à la troisième période.
  - La configuration électronique à l'état fondamental du fluor est  $1s^22s^22p^5$  donc il est à la cinquième colonne du bloc p et à la deuxième période.
  - Le chlore est donc juste en-dessous du fluor, il est donc moins électronégatif.
- 2. Les électrons de valence du fluor correspondent à des électrons de coeur pour le chlore, celui-ci possède donc un rayon plus grand, de même pour les anions chlorure et fluorure :  $R_{\rm F^-}^-=136\,{\rm pm}$  et  $R_{\rm Cl^-}^-=181\,{\rm pm}$ .
  - Les électrons externes sont donc moins retenus par le noyau dans le cas du chlore, la polarisabilité est donc plus grande :  $\alpha_{\rm F}=13\times 10^{-30}\,{\rm m}^3$  et  $\alpha_{\rm Cl}=46\times 10^{-30}\,{\rm m}^3$ .

#### Entraînement 2

La forme énol comporte une liaison hydrogène intramoléculaire stabilisante.

Remarque : Le ratio est l'ordre de 75 % pour la forme énol et 25 % pour la forme dicétone.

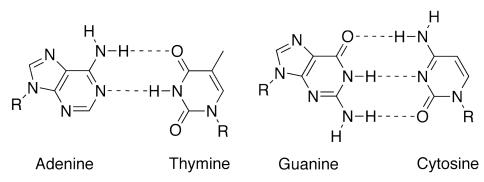
#### Entraînement 3

Le nombre d'onde est inférieur à ce qui est attendu pour un acide carboxylique classique, ce qui montre que la liaison C=O est légèrement moins forte. Ceci peut s'interpréter par le fait que l'atome d'oxygène est impliqué dans une liaison hydrogène intramoléculaire ce qui modifie la densité électronique entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène.

Remarque : On s'attend donc à ce que la bande d'élongation de la liaison O-H de l'alcool soit en-deçà de  $3400\,\mathrm{cm}^{-1}$ .

#### Entraînement 4

L'appariement est réalisé par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. Celles-ci étant directives, la situation optimale consiste à aligner les trois impliqués dans chaque interaction. Les paires proposées permettent de maximiser le nombre de ces interactions (voir figures<sup>1</sup>)

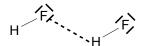


1.Issues de Wikipedia, par  ${\rm Jypx3}$ , Domaine public



#### Entraînement 5

- 1. Les molécules de fluorure d'hydrogène possèdent un atome d'hydrogène relié à un atome très électronégatif le fluor, et un atome électronégatif avec des doublets non liants. Elles peuvent donc être impliquées dans des liaisons hydrogènes (comme donneuses ou comme acceptrices).
- 2. Représentation du dimère  $(HF)_2$ :



- 3. La liaison hydrogène est moins intense qu'une liaison covalente, donc est plus longue. La longueur 92 pm correspond à la distance entre atome de fluor et atome d'hydrogène liés de manière covalente, la longueur 161 pm entre atomes liés par liaison hydrogène.
- 4. La masse molaire M du gaz est la masse molaire de chaque constituant pondérée par la fraction molaire :

$$M = xM_{\rm HF} + (1-x)M_{\rm (HF)_6} = xM_{\rm HF} + (1-x) \times 6M_{\rm HF} = (6-5x)M_{\rm HF}$$

La densité d s'exprime alors :

$$d = \frac{M}{M_{\rm air}} = \frac{(6 - 5x)M_{\rm HF}}{M_{\rm air}}$$

On en déduit :

$$x = \frac{1}{5} \left( 6 - d \frac{M_{\text{air}}}{M_{\text{HF}}} \right)$$

θ (°C)	22	36	48	62	70
x	0,629	0,884	0,983	0,999	1,000

5. Expression de la constante d'équilibre :

$$\begin{split} K^{\circ} &= \left(a_{(\mathrm{HF})_{6(\mathrm{g})}, \acute{\mathrm{eq}}}\right)^{-1} \left(a_{\mathrm{HF}_{(\mathrm{g})}, \acute{\mathrm{eq}}}\right)^{6} \\ &= \left(\frac{P_{(\mathrm{HF})_{6}, \acute{\mathrm{eq}}}}{P^{\circ}}\right)^{-1} \left(\frac{P_{\mathrm{HF}, \acute{\mathrm{eq}}}}{P^{\circ}}\right)^{6} \\ &= \left(\frac{x_{(\mathrm{HF})_{6}, \acute{\mathrm{eq}}}P}{P^{\circ}}\right)^{-1} \left(\frac{x_{\mathrm{HF}, \acute{\mathrm{eq}}}P}{P^{\circ}}\right)^{6} \\ &= \left(\frac{(1-x)P}{P^{\circ}}\right)^{-1} \left(\frac{xP}{P^{\circ}}\right)^{6} \\ &= \frac{x^{6}}{1-x} \left(\frac{P}{P^{\circ}}\right)^{5} \end{split}$$



$\theta$ (°C)	22	36	48	62	70
$K^{\circ}$	0,17	4,1	51	$7.9 \times 10^{2}$	$2.6 \times 10^{3}$

6. Lorsque la température augmente la constante d'équilibre  $K^{\circ}$  augmente, ce qui indique une transformation endothermique. Cela provient du fait qu'il faut fournir de l'énergie pour rompre les liaisons hydrogènes. La fraction molaire x augmente donc avec la température, donc la densité diminue car la même masse est répartie sur un plus grand nombre de molécules.

#### Entraînement 6

- 1. Les molécules d'eau sont polaires et peuvent effectuer des liaisons hydrogène. La cohésion à l'état solide est donc due à la totalité des interactions de Van der Waals (Keesom, Debye et London) ainsi qu'aux liaisons hydrogène.
  - Les molécules de dioxyde de carbone sont apolaires, et ne peuvent pas effectuer de liaisons hydrogène. La seule interaction à l'état solide est donc celle de London entre dipôles instantanés.
- 2. Les interactions de Van der Waals sont de l'ordre de la dizaine de kJ·mol<sup>-1</sup>, les liaisons hydrogène de l'ordre de 40 kJ·mol<sup>-1</sup>.
- 3. Les interactions entre molécules de dioxyde de carbone sont bien plus faciles à rompre que les interactions entre molécules d'eau, la température de fusion de l'eau sera donc bien plus élevée.

En effet  $T_{fus}(H_2O) = 0$  °C à pression atmosphérique, alors que le dioxyde de carbone se sublime à -78 °C.

#### Entraînement 7

- 1. "Polaire" signifie que la molécule possède un moment dipolaire permanent non nul du fait de la répartition des charges partielles.
  - "Dissociant" signifie que le solvant parvient à séparer des paires d'ions.
  - "Ionisant" signifie que le solvant parvient à créer des ions à partir d'une liaison polarisée (ex : HCl dans l'eau).
  - "Protique" ou "protogène" signifie qu'il possède un atome d'hydrogène susceptible de participer à une liaison hydrogène.
  - Les qualificatifs "polaire" et "ionisant" se rapportent au moment dipolaire  $\vec{\mu}$  du solvant, "dissociant" à la permittivité relative  $\varepsilon_r$ .
- 2. Lors de la dissolution d'un composé ionique dans l'eau il se déroule successivement :
  - la dissociation en paires d'ions : des molécules d'eau entourent le composé à dissoudre, leur polarité induit la rupture des liaisons ioniques dans le solide, on obtient un cation et un anion très proches spatialement.
  - la séparation de la paire d'ions : des molécules d'eau s'intercalent entre les deux ions, ce qui diminue leur interaction, la parie d'ions peut être séparée.
  - la solvatation de chaque ion : chaque ion est entouré de couche(s) d'eau.

#### Entraînement 8

1. Equation de réaction entre le diiode et les ions iodure :

$$I_2 + I^- = I_3^-$$



- 2. Le diiode est une molécule apolaire. Elle est donc peu soluble dans l'eau, polaire. En revanche l'ion triiodure est chargé, et donc soluble dans l'eau (interaction ion-dipôle).
- 3. Remarque : h et e sont pour certainement pour "huile" et "eau", cas courant d'étude de coefficient de partage.

Les volumes qui doivent être mesurés précisément sont ceux prélevés pour les dosages, les autres peuvent être mesurés approximativement (la constante de partage ne dépend pas du volume des deux phases).

4. Equation de la réaction de dosage :

$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} = 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

Le diiode étant coloré et pas les autres espèces, l'équivalence peut être repérée par la disparition de la couleur de la solution.

Remarque: En pratique comme il s'agit d'un passage de jaune pâle à incolore, on utilise un indicateur coloré spécifique, bleu en présence de diiode, même peu concentré. C'est l'empois d'amidon, ou thiodène, ou iodex.

5. Equation de la réaction de partage entre phases :

$$I_{2(aq)} = I_{2(org)}$$

Constante d'équilibre associée :

$$P_{\rm h/e} = \frac{[{
m I}_2]_{
m (org)}}{[{
m I}_2]_{
m (aq)}}$$

6. Relation à l'équivalence pour le dosage de la phase aqueuse :

$$c_T v_{ie} = 2[I_2]_{\text{(aq)}} V_{\text{aq. pr\'elev.}}$$

avec  $V_{\text{aq. prélev.}}$  le volume de phase aqueuse prélevé,  $10 \,\text{mL}$  ou  $100 \,\text{mL}$  selon la manipulation. Relation à l'équivalence pour le dosage de la phase organique :

$$c_T v_{ih} = 2[I_2]_{\text{(org)}} V_{\text{org. pr\'elev.}}$$

avec des notations analogues.

Ainsi:

$$P_{\rm h/e} = \frac{[\rm I_2]_{(org)}}{[\rm I_2]_{(aq)}} = \frac{v_{ih}}{v_{ie}} \frac{V_{\rm aq.~pr\'elev.}}{V_{\rm org.~pr\'elev.}}$$

Série de mesures n°	$P_{\mathrm{h/e,1}}$	$P_{ m h/e,2}$
1	36,7	0,52
2	35,4	0,52
3	35,4	0,49
4	37,7	0,53
5	35,4	0,56
Moyenne	36,1	0,52
Ecart-type	1,0	0,02

7. Expression de  $K_f$ :

$$K_f = \frac{[{\rm I_3}^-]_{\rm (aq)}c^\circ}{[{\rm I_2}]_{\rm (aq)}[{\rm I}^-]_{\rm (aq)}} = \frac{[{\rm I_3}^-]_{\rm (aq)}}{[{\rm I_2}]_{\rm (org)}} \frac{[{\rm I_2}]_{\rm (org)}}{[{\rm I_2}]_{\rm (aq)}} \frac{c^\circ}{[{\rm I}^-]_{\rm (aq)}}$$



#### Hypothèses:

- $k_f$  est suffisamment élevée pour que dans la manipulation  $2[I_2]_{(aq)}$  recherchée soit en fait  $[I_3^-]_{(aq)}$ .
- I<sup>-</sup> est introduit en excès donc sa variation de concentration par la réaction de constante d'équilibre  $K_f$  est négligeable.

Alors:

$$K_f = \frac{[{\rm I_3}^-]_{\rm (aq)}}{[{\rm I_2}]_{\rm (org)}} \frac{[{\rm I_2}]_{\rm (org)}}{[{\rm I_2}]_{\rm (aq)}} \frac{c^\circ}{[{\rm I}^-]_{\rm (aq)}} \approx \frac{P_{\rm h/e,1}}{P_{\rm h/e,2}} \frac{c^\circ}{[{\rm I}^-]_{\rm (aq)}}$$

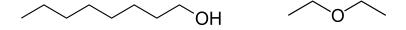
Série de mesures n°	$K_f$
1	710
2	686
3	726
4	716
5	637
Moyenne	695
Ecart-type	36

En considérant que l'écart-type permet de quantifier l'incertitude on peut calculer l'écart normalisé  $\frac{695-10^{2,77}}{36}=2,9$ . Cette valeur étant supérieure à 2 on peut considérer que les deux résultats ne sont pas compatibles. Néanmoins cela peut provenir des hypothèses faites et du fait que l'incertitude est estimée à partir de 5 mesures uniquement, une étude plus complète serait nécessaire.

8. Pour doser la phase organique il est possible d'ajouter une solution aqueuse d'ions iodure en excès, de manière à ce que tout le diiode en phase organique soit transformé en ion triiodure en phase aqueuse.

#### Entraînement 9

1. Structures de l'octan-1-ol (gauche) et de l'éthoxyéthane (droite) :



- 2. Une entité est d'autant plus lipophile que  $P_{\rm O/E}$  est élevé, donc  $\log{(P)}$  également. Ici il s'agit donc du pentan-1-ol.
- 3. Plus la chaîne carbonée est grande, plus la molécule est polarisable donc peut établir des interactions de London avec une molécule apolaire. C'est pourquoi le coefficient de partage augmente quand la chaîne carbonée s'allonge. Le méthanol est hydrophile  $(P=10^{-0.77}<1)$  alors que le pentan-1-ol est lipophile  $(P=10^{1.51}>1)$ . Les liaisons hydrogène ne semblent pas beaucoup modifier le résultat lorsque la chaîne est assez longue car les coefficients de partage du butan-1-ol et de l'éthoxyéthane sont très proches.



#### Entraînement 10

- 1. Les éléments de la colonne 14 possèdent une géométrie tétraédrique dans les composés hydrogénés correspondants (type VSEPR AX<sub>4</sub>E<sub>0</sub>), rendant ces molécules apolaires. Les composés hydrogénés des éléments de la colonne 17 sont polaires, il existe donc en plus des interactions de Keesom et Debye, ce qui explique qu'il faut fournir plus d'énergie pour séparer ces molécules donc que leur température d'ébullition est plus élevée.
- 2. La polarisabilité augmente de HCl à HI ce qui rend d'autant plus intenses les interactions de Debye et London donc augmente la température d'ébullition.
- 3. Néanmoins cette tendance n'est pas vérifiée pour HF car il peut établir en plus des liaisons hydrogènes, assez intenses. Sa température d'ébullition est donc bien plus élevée que la tendance.

#### Entraînement 11

La CMC est l'abscisse du changement d'allure de la courbe, soit approximativement pour  $8 \times 10^{-3} \,\mathrm{mol} \cdot \mathrm{L}^{-1}$ . En effet, lorsque la concentration est inférieure à la CMC tout le SDS est sous forme isolée et :

$$\sigma = \lambda(SDS) \times c + \lambda(Na^{+}) \times c = (\lambda(SDS) + \lambda(Na^{+})) \times c$$

Au-delà de la CMC, la formation de micelles est à prendre en compte :

	n  SDS	=	Micelle
Etat initial	c		0
Etat quelconque	$c - n\xi_V = \text{CMC}$		$\xi_V = \frac{c - \text{CMC}}{n}$

Alors:

$$\sigma = \lambda(\text{SDS}) \times \text{CMC} + \lambda(\text{Na}^+) \times c + \lambda(\text{micelle}) \times \frac{c - \text{CMC}}{n}$$
$$= \left(\lambda(\text{Na}^+) + \frac{\lambda(\text{micelle})}{n}\right) c + \left(\lambda(\text{SDS}) - \frac{\lambda(\text{micelle})}{n}\right) \text{CMC}$$

Les deux droites se coupent donc au point d'abscisse c = CMC.

Remarque : La pente de la deuxième partie est plus faible car  $\lambda(micelle) < n\lambda(SDS)$  (la micelle a une mobilité assez faible compte-tenu de sa taille).

#### Entraînement 12

Le saccharose peut effectuer de nombreuses liaisons hydrogène avec l'eau compte-tenu de sa structure, expliquant ainsi sa très grande solubilité.

