

Chapitre 7 Cohésion de la matière à l'échelle de la chimie

Introduction : activité expérimentale préliminaire

Un mélange de poudres solides est présenté, il a été constitué à parts massiques égales de sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ et d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(s)}$.

L'objectif de la séance est double :

- Séparer les deux constituants de ce mélange et les récupérer tous deux à l'état de poudre sèche.

Des données de solubilités et de miscibilités sont fournies et peuvent aider à proposer un mode opératoire cohérent. La liste du matériel et des solvants disponibles est donnée à la fin du document.

- Interpréter les données en adoptant un point de vue chimique, c'est-à-dire à l'échelle d'ions ou de molécules en interaction.

On s'aidera notamment de la proposition suivante. Si deux substances liquides ou solides A et B sont non miscibles, cela signifie que les interactions entre A et A ou entre B et B sont plus fortement attractives que les interactions entre A et B.

Exemple : si $A_{(s)}$ n'est pas soluble dans $B_{(l)}$, cela signifie que la force d'attraction entre deux molécules de $A_{(s)}$ est plus intense que la force d'attraction entre une molécule de $A_{(s)}$ et une molécule de $B_{(l)}$. Les molécules de l'échantillon de $A_{(s)}$ restent donc collées les unes aux autres et ne se retrouvent pas entourées de molécules de $B_{(l)}$, ce qui reviendrait à les cacher dans une sorte de cage de molécules de $B_{(l)}$ majoritaires (solvant) : la solvation.

IL faudra toutefois aller plus loin (les pistes de recherche ci-dessous peuvent être abordées dans le désordre) :

- o Expliquer quelles catégories de force sont à l'œuvre pour assurer la cohésion :
 - Du sulfate de cuivre solide.
 - De l'acide benzoïque
 - De l'eau
 - De l'éthanol
- o Expliquer pourquoi le sulfate de cuivre est plus miscible dans l'eau que dans l'éthanol.
- o Expliquer pourquoi l'acide benzoïque est peu soluble dans l'eau.
- o Expliquer pourquoi la température d'ébullition de l'eau est supérieure à celle de l'éthanol.

Une étape de documentation sera nécessaire : des recherches à l'aide de mots clés (« force électrique », « liaison ionique », « liaison de Van Der Waals », « liaison hydrogène ») doivent être envisagées.

Données

- Sulfate de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}_{(s)}$: solide bleu, non miscible avec l'acide benzoïque, soluble dans l'eau, soluble dans le méthanol, peu soluble dans l'éthanol.
- Acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(s)}$: solide blanc, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol.
- L'eau et l'éthanol sont deux liquides incolores miscibles en toutes proportions.

I Cohésion de la matière

1) Qu'est-ce que cela signifie ?

La matière dite cohérente sera la matière dans laquelle les entités constitutives sont maintenues proches les unes des autres par des forces d'attraction suffisantes.

Il s'agit donc de considérer la matière à l'état liquide ou solide.

Quels types de forces sont à l'œuvre pour maintenir l'eau à l'état liquide à 20 °C alors que le méthane, pourtant constitué de molécules de dimension voisine est gazeux à cette température ?

A l'échelle de la chimie, la force dominante sera la force électrique, que nous connaissons :

- deux objets portant des charges électriques de même signe se repoussent.
- Deux objets portant des charges électriques de signes opposés s'attirent.

Pourtant, d'un point de vue macroscopique, la matière est électriquement neutre...

Alors comment, par exemple, expliquer la cohésion de la matière en termes d'attractions électriques mutuelles entre atomes, molécules et ions de l'échantillon de matière considéré ?

Nous comprenons donc que nous nous intéressons ici aux interactions dites intermoléculaires.

Nous ne nous posons plus la question :

« Pourquoi une molécule d'eau existe ? » (nous y avons répondu en classe de seconde : les atomes se lient entre eux de manière à former un édifice plus stable),

mais plutôt :

« Pourquoi deux molécules d'eau sont-elles plus fortement attirées l'une vers l'autre que deux molécules de méthane ? ».

2) Cohésion dans les composés ioniques

Dans la matière constituée d'ions, le modèle est facile à imaginer.

Prenons l'exemple du sel $\text{NaCl}_{(s)}$, constitué d'ions Na^+ et d'ions Cl^- en quantités égales (ainsi l'ensemble est électriquement neutre).

Notre seul critère sera l'interaction électrique attractive entre ions de charges opposées.

Modélisons la structure en partant par exemple d'un ion Na^+ .

Sur cet ion vont venir se coller quelques ions Cl^- qui vont l'entourer et former une couche négative.

Sur cette couche négative on formera une couche positive d'ions Na^+ .

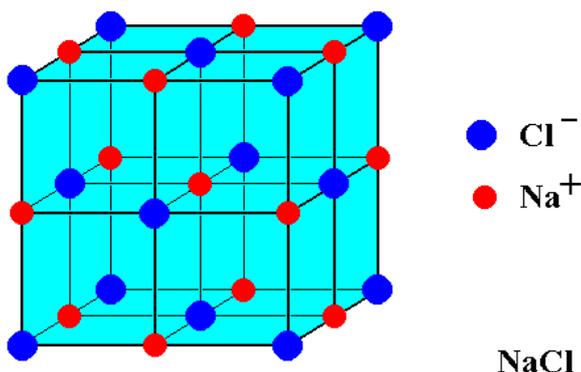
Etc.

De manière à obtenir des couches constituées de quantités croissantes d'ions.

Alors, certes, ils y aura des ions de même signes assez proches les uns des autres et donc en interaction répulsive, mais les ions les plus proches, c'est-à-dire interagissant le plus fort, seront toujours des ions de charges opposées.

Ainsi, la cohésion de $\text{NaCl}_{(s)}$ est assurée.

Le résultat peut être décrit sous un autre point de vue, sans contradiction avec ce qui vient d'être proposé :



3) Cohésion de la matière moléculaire (solide ou liquide constitué de molécules identiques)

a) Électronégativité

Plus un élément chimique est électronégatif, plus un atome de cet élément a tendance à attirer vers lui les électrons des liaisons covalentes qu'il réalise avec d'autres atomes.

L'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut de la classification périodique des éléments chimiques.

C et H : électronégativités voisines et assez faibles.

O, N, Cl : fortement électronégatifs

Les métaux : souvent très électropositifs (le contraire de électronégatifs)

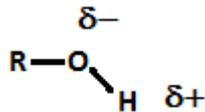
b) Polarité des liaisons

Conséquence de la différence d'électronégativité entre deux atomes liés : la liaison se polarise.

En effet, les électrons se trouvant en moyenne plus proche de l'atome de l'élément le plus électronégatif, il apparaît un excès de charge négative (noté δ^-) du côté de cet atome et un manque de charge négative donc un excès de charge positive (noté δ^+) du côté de l'autre.

Remarquons bien que la valeur δ est indicative et représente une fraction de la charge élémentaire e . Si δ valait e , la liaison ne consisterait plus en un partage d'électrons, on formerait un ion positif d'un côté et un ion négatif de l'autre.

Notation :

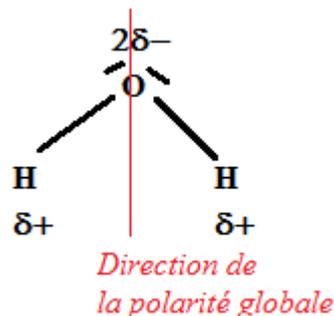


c) Molécules polaires, dipôles chimiques

Dans une molécule dans laquelle on trouve une ou plusieurs liaisons polarisées, on peut constater selon la géométrie générale de la molécule qu'il y a globalement une zone pauvre en électrons (un « pôle + ») et une zone riche en électrons (un « pôle - »). Une telle molécule constitue ce que l'on peut appeler un dipôle et nous commençons à entrevoir comment une telle molécule peut s'associer, interagir avec des molécules voisines.

Exemples :

L'eau molécule polaire :



Cl_2 , I_2 , O_2 et N_2 , sont des molécules parfaitement apolaires.

Un hydrocarbure à simples liaisons, du fait de la faible différence d'électronégativité entre C et H, peut être considéré comme parfaitement apolaire.

d) Interactions dipôle-dipôle

Quelles interactions intermoléculaires ?

Si des dipôles chimiques sont constitués, les molécules vont s'attirer les unes les autres par leurs pôles opposés.

Par ordre décroissant d'intensité (de valeur des forces mises en jeu) :

i. Deux molécules polaires s'attirent assez fort (schéma) :

ii. Deux molécules apolaires peuvent s'attirer, pourquoi ?

Parce qu'en s'approchant l'une de l'autre leurs nuages électroniques peuvent se déformer et se polariser ainsi la zone appauvrie du nuage électronique de l'une des molécules est attirée par la zone enrichie du nuage électronique de l'autre molécule. Cette interaction est plus faible que celle existant entre molécules qui sont déjà polaire par nature, à l'état de molécule isolée. Cette interaction est plus marquée si les nuages électroniques sont gros et donc faciles à déformer (par exemple dans I_2).

Les interactions i. et ii. Appartiennent à la catégorie interactions (ou liaisons intermoléculaires) de van der Waals (il en existe une troisième, intermédiaire entre les deux)

e) La liaison hydrogène

Si dans une molécule, on trouve des atomes d'hydrogène liés à des atomes très électronégatifs, on peut constater l'existence d'une liaison intermoléculaire encore plus forte entre un H du type décrit précédemment d'une molécule et un atome très électronégatif d'une autre molécule (schéma).

La liaison hydrogène est plus forte que n'importe quelle liaison de VdW.

f) Bilan

Plus les liaisons intermoléculaires d'une espèce à l'état liquide ou solide sont fortes, plus il faut d'énergie pour séparer deux molécules de cette espèce. Cette phrase doit nous permettre de répondre aux questions qui vont suivre.

4) Conséquences

a) Miscibilité /non miscibilité

Rappel (voir activité préliminaire) : *Si deux substances liquides ou solides A et B sont non miscibles, cela signifie que les interactions entre A et A ou entre B et B sont plus fortement attractives que les interactions entre A et B. Exemple : si $A_{(s)}$ n'est pas soluble dans $B_{(l)}$, cela signifie que la force d'attraction entre deux molécules de $A_{(s)}$ est plus intense que la force d'attraction entre une molécule de $A_{(s)}$ et une molécule de $B_{(l)}$. Les molécules de l'échantillon de $A_{(s)}$ restent donc collées les unes aux autres et ne se retrouvent pas entourées de molécules de $B_{(l)}$, ce qui reviendrait à les cacher dans une sorte de cage de molécules de $B_{(l)}$ majoritaires (solvant) : la solvation.*

Dans un liquide polaire, les interactions sont plus fortes (entre dipôles permanents ou, encore mieux, par liaison H) que dans un liquide apolaire.

Ainsi lorsque l'on mélange un liquide polaire avec un liquide apolaire, ils restent séparés en deux phases distinctes, même après agitation du mélange.

Détaillez dans le cas suivant : pourquoi l'eau et le cyclohexane ne sont-ils pas miscibles ?

b) Température d'ébullition

Préliminaire : la température peut être associée à l'énergie cinétique des molécules. Plus la température augmente, plus on donne d'énergie cinétique aux molécules, plus on les agite, plus on pourra les séparer les unes des autres. Plus la température augmente plus on donne d'énergie (dite thermique). Si cette énergie devient supérieure à l'énergie des liaisons intermoléculaires, les molécules peuvent être séparées les unes des autres, le système macroscopique passe de l'état solide à l'état liquide, puis de l'état liquide à l'état gazeux.

Répondez donc maintenant aux questions suivantes :

Pourquoi à température ambiante (25 °C) :

- L'eau est liquide alors que le méthane est gazeux ?
- Le butane est gazeux alors que l'hexane est liquide ?
- Le dichlore est gazeux alors que le diiode est solide ?

Pourquoi ces différences de température d'ébullition : dichlorométhane 35 °C, méthanol 63 °C, eau 100 °C ?

5) Application : extraction de diiode de l'eau vers le cyclohexane

(la quantité de diiode extrait sera mesurée suite à différentes techniques d'extraction, la notion de coefficient de partage sera abordée)

Nous disposons de 15 mL d'une solution de diiode $I_{2(aq)}$ saturée ($0,33 \text{ g.L}^{-1}$ de I_2 dissous dans la solution aqueuse). Nous envisageons d'extraire le diiode à l'aide de cyclohexane.

Le dispositif d'extraction est une ampoule à décanter. Son utilisation sera rappelée pendant la séance et devra être décrite dans le compte rendu.

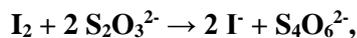
Nous hésitons entre deux méthodes :

- Extraire en une fois avec 15 mL de cyclohexane.
- Extraire en trois fois avec chaque fois 5 mL de cyclohexane.

Les deux méthodes seront mises en œuvre et nous vérifierons laquelle est la plus efficace en mesurant dans les deux cas la quantité de diiode restant en phase aqueuse à l'issue du procédé d'extraction (*on pourrait aussi mesurer la quantité de diiode extrait présent dans le cyclohexane*).

Cette mesure se fera de la façon suivante :

- Prélever avec précaution la phase choisie.
- Ajouter un peu d'un indicateur de diiode (couleur très marquée en présence de I_2 , même en très petite quantité)
- Verser petit à petit (à l'aide d'une burette graduée) une solution de thiosulfate de sodium ($2 \text{ Na}^+_{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(aq)}$) de concentration $c = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ jusqu'à apporter exactement la quantité nécessaire pour faire réagir le I_2 présent selon la réaction : $I_2 + 2 \text{ S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow 2 \text{ I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$. On saura que l'on a apporté la quantité souhaitée lorsque l'on verra la solution se décolorer (consommation complète de I_2).
- D'après la stoechiométrie de la réaction mise en œuvre :



vous expliquerez que si on a versé V_E mL de solution de thiosulfate pour décolorer la phase testée après extraction, cela signifie que cette phase contenait $n = \frac{cV_E}{2}$ mol de I_2 .

Vous procéderez donc aux extractions ainsi qu'aux déterminations de quantité de I_2 extrait afin de préciser laquelle des deux méthodes est la plus efficace. Vous présenterez vos résultats sous la forme de rendements des extractions.

Questions supplémentaires :

- Pourquoi l'eau et le cyclohexane ne sont-ils pas miscibles ?
- Pourquoi le diiode est-il plus soluble dans le cyclohexane que dans l'eau ?
- Comment vérifier que la concentration en diiode dans la solution saturée initiale vaut bien $0,33 \text{ g.L}^{-1}$?
- Doc : qu'est-ce qu'un coefficient de partage ? Les résultats précédemment obtenus étaient-ils prévisibles ?