

Cohésion de la matière, solubilité et extraction

COURS • C08 • PREMIÈRE

Spécialité de première, programme officiel. Cours original rédigé avec une IA. Le cours de ton enseignant fait foi.

Sommaire du cours

Ce que tu dois savoir faire	1
Cours	2
Exemples résolus	7
Méthodes et pièges	8
Vers le PASS	9
Exercices	9
Corrigés	11

Ce que tu dois savoir faire

- Expliquer la cohésion d'un solide ionique par les interactions électrostatiques entre ions et écrire sa formule statistique à partir des ions qui le constituent.
- Expliquer la cohésion d'un solide ou d'un liquide moléculaire par les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogène.
- Identifier les possibilités de liaison hydrogène entre deux entités (donneur et accepteur).
- Comparer des températures de changement d'état à partir de la nature et de l'intensité des interactions entre entités.
- Décrire les trois étapes de la dissolution d'un solide ionique dans l'eau (dissociation, solvation, dispersion) et écrire l'équation de dissolution.
- Calculer la concentration en quantité de matière des ions d'une solution préparée par dissolution d'un solide ionique.
- Définir et exploiter la solubilité d'une espèce dans un solvant ; interpréter la miscibilité ou la non-miscibilité de deux liquides.
- Choisir un solvant et mettre en œuvre une extraction liquide-liquide avec une ampoule à décanter ; identifier les phases à l'aide des densités.
- Expliquer le caractère amphiphile et les propriétés lavantes d'un savon à partir de la structure de ses entités.

Cours

1. Les interactions entre entités : vue d'ensemble

Un échantillon de matière à l'état solide ou liquide est formé d'entités (ions, molécules, atomes) qui restent proches les unes des autres : elles s'**attirent**. Ces attractions, toutes d'origine **électrostatique** (attraction entre charges de signes opposés, qu'elles soient entières ou partielles), assurent la **cohésion** de la matière. Il faut bien distinguer :

- les **liaisons covalentes**, à l'intérieur d'une molécule, qui relient les atomes entre eux ;
- les **interactions entre entités** (intermoléculaires ou entre ions), qui relient les molécules ou les ions les uns aux autres.

Les ordres de grandeur d'énergie (pour une mole de liaisons ou d'interactions) montrent la hiérarchie :

Type de liaison ou d'interaction	Énergie typique	Exemple
Liaison covalente	150 à 500 kJ·mol ⁻¹	C-H : environ 415 kJ·mol ⁻¹
Interaction entre ions dans un cristal	plusieurs centaines de kJ·mol ⁻¹	cristal de chlorure de sodium
Liaison hydrogène	10 à 40 kJ·mol ⁻¹	entre deux molécules d'eau
Interaction de Van der Waals	0,1 à 10 kJ·mol ⁻¹	entre deux molécules de méthane

Conséquence importante : quand un corps moléculaire fond ou bout, ce sont les interactions entre molécules qui sont rompues, **pas les liaisons covalentes**. L'eau qui bout donne de la vapeur d'eau formée de molécules H₂O intactes, pas du dihydrogène et du dioxygène.

2. Les interactions de Van der Waals

Les **interactions de Van der Waals** sont des attractions électrostatiques de faible intensité qui s'exercent entre **toutes** les molécules, polaires ou non, et même entre atomes de gaz nobles. Leur origine tient à la répartition des charges électriques dans les molécules :

- entre deux molécules **polaires**, les charges partielles δ^+ de l'une attirent les charges partielles δ^- de l'autre (attraction entre dipôles permanents) ;
- une molécule polaire déforme le nuage électronique d'une molécule voisine et y fait apparaître un dipôle (dipôle induit) qu'elle attire ;
- même entre molécules **apolaires**, le nuage électronique fluctue à chaque instant : il apparaît des dipôles instantanés qui s'attirent mutuellement. Ces interactions existent donc toujours.

Facteurs d'intensité. Les interactions de Van der Waals sont d'autant plus fortes que :

- les molécules sont **grosses** et possèdent beaucoup d'électrons (nuage électronique plus facile à déformer) ;
- les molécules ont une **grande surface de contact** (une chaîne linéaire est plus « collante » qu'une molécule ramifiée et compacte de même formule) ;
- les molécules sont **polaires**.

Exemple : les températures d'ébullition des alcanes linéaires augmentent avec la longueur de la chaîne : méthane CH_4 (-162°C), éthane C_2H_6 (-89°C), propane C_3H_8 (-42°C), butane C_4H_{10} ($-0,5^\circ\text{C}$), pentane C_5H_{12} (36°C), hexane C_6H_{14} (69°C). De même, le diiode I_2 (gros atomes, nombreux électrons) est solide à température ambiante, alors que le difluor F_2 est gazeux.

3. La liaison hydrogène

La **liaison hydrogène** est une interaction plus intense que l'interaction de Van der Waals. Elle s'établit entre :

- un atome d'**hydrogène lié par covalence à un atome très électronégatif** (azote N, oxygène O ou fluor F) : cet hydrogène porte une charge partielle δ^+ importante, c'est le **donneur** ;
- un **atome très électronégatif (N, O ou F) porteur d'au moins un doublet non liant**, appartenant à une autre molécule (ou à une autre partie de la même molécule) : c'est l'**accepteur**.

On la représente par des pointillés : $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$. Les trois atomes concernés sont généralement presque alignés.

Conditions d'une liaison hydrogène

H lié à N, O ou F (donneur)

doublet non liant sur N, O ou F d'une autre entité (accepteur)

atomes à peu près alignés

énergie de 10 à 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Repères complémentaires, sans séquence causale

Qui peut en former ? L'eau (deux H donneurs, deux doublets non liants accepteurs), les alcools (groupe O-H), les acides carboxyliques, l'ammoniac et les amines (N-H), le fluorure d'hydrogène. Un hydrogène lié à un carbone (C-H) n'est **jamais** donneur : la liaison C-H n'est pas assez polarisée. Une molécule comme la propanone $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ n'a aucun H donneur, mais son oxygène peut être accepteur vis-à-vis des molécules d'eau.

Conséquences sur les températures de changement d'état.

- L'eau bout à 100°C alors que le sulfure d'hydrogène H_2S , de structure analogue et plus lourd, bout à -60°C : entre molécules d'eau s'établissent des liaisons hydrogène, pas entre molécules de H_2S .
- L'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ bout à 78°C , alors que le méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$, de même formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, bout à -24°C : seul l'éthanol a un hydrogène donneur.
- Dans la glace, chaque molécule d'eau est liée à quatre voisines par liaisons hydrogène selon une structure ouverte : la glace est **moins dense** que l'eau liquide et flotte.

Pour comparer des températures d'ébullition : vérifie d'abord la présence de liaisons hydrogène (effet dominant), puis compare la taille et la polarité des molécules (Van der Waals).

4. Cohésion des solides ioniques et des solides moléculaires

Solide ionique. Un solide ionique (ou cristal ionique) est un empilement régulier d'**anions** (ions négatifs) et de **cations** (ions positifs). Chaque ion est entouré d'ions de signe opposé qui l'attirent : ce sont des **interactions électrostatiques** intenses, décrites par la loi de Coulomb (la force est proportionnelle au produit des charges et inversement proportionnelle au carré de la distance). Le solide est **électriquement neutre**, ce qui fixe les proportions des ions. Sa **formule statistique** indique ces proportions, sans faire apparaître les charges : on écrit d'abord le cation, puis l'anion.

Exemples : Na^+ et Cl^- donnent NaCl ; Ca^{2+} et Cl^- donnent CaCl_2 (deux Cl^- pour compenser 2+) ; Al^{3+} et O^{2-} donnent Al_2O_3 ($2 \times (+3) + 3 \times (-2) = 0$) ; Na^+ et SO_4^{2-} donnent Na_2SO_4 . Le nom se forme avec l'anion puis le cation : chlorure de calcium, oxyde d'aluminium, sulfate de sodium.

Ces interactions étant fortes, les solides ioniques ont des températures de fusion élevées (801 °C pour le chlorure de sodium) et sont durs mais cassants.

Solide moléculaire. Un solide moléculaire (glace, diiode, saccharose) est un empilement ordonné de molécules liées par des **interactions de Van der Waals** et, quand c'est possible, des **liaisons hydrogène**. Ces interactions étant beaucoup plus faibles, les températures de fusion sont nettement plus basses : 0 °C pour la glace, 114 °C pour le diiode.

5. La dissolution d'un solide ionique dans l'eau

L'eau est un **solvant polaire** : elle peut dissoudre de nombreux solides ioniques. On décrit la dissolution en trois étapes :

1. **Dissociation** : les molécules d'eau, polaires, s'approchent du cristal et affaiblissent les interactions entre ions, qui se séparent.
2. **Solvatation** (appelée **hydratation** quand le solvant est l'eau) : chaque ion s'entoure de molécules d'eau orientées. Un cation attire les atomes d'oxygène (δ^-) des molécules d'eau, un anion attire leurs atomes d'hydrogène (δ^+). Les ions hydratés sont notés avec l'indice (aq).
3. **Dispersion** : les ions hydratés se répartissent dans toute la solution, sous l'effet de l'agitation thermique (et de l'agitation du mélange).

Dissolution d'un solide ionique

Dissociation : les ions se séparent



Solvatation : chaque ion s'entoure de molécules d'eau orientées



Dispersion : les ions hydratés se répartissent dans la solution

Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Équation de dissolution. Elle traduit la conservation des éléments et de la charge. Exemples : $\text{NaCl(s)} \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$; $\text{CuCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

Concentrations des ions. Si l'on dissout une quantité n d'un solide dans un volume V de solution, la **concentration en soluté apporté** vaut $c = n / V$ (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Les coefficients de l'équation donnent les

concentrations des ions : pour CuCl_2 apporté à la concentration c , $[\text{Cu}^{2+}] = c$ et $[\text{Cl}^-] = 2c$. On note $[X]$ la concentration effective de l'espèce X en solution. La solution reste électriquement neutre : pour CuCl_2 , $2 \times [\text{Cu}^{2+}] = [\text{Cl}^-]$.

Quand le soluté est moléculaire. Une espèce moléculaire polaire (glucose, éthanol, saccharose) se dissout dans l'eau sans se dissocier en ions : ses molécules sont solvatées par l'eau grâce à des interactions de Van der Waals et à des liaisons hydrogène, puis dispersées. Exemple : $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{aq})$ pour le saccharose.

6. Solubilité et miscibilité

La **solubilité** d'une espèce dans un solvant est la **masse maximale** (ou la quantité de matière maximale) de cette espèce que l'on peut dissoudre dans **un litre de solvant** (en pratique de solution, pour les solutions diluées), à une température donnée. Elle s'exprime en $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Quand cette limite est atteinte, la solution est dite **saturée** : tout ajout supplémentaire reste à l'état solide au fond du récipient. La solubilité dépend du **solvant**, de la **température** (elle augmente le plus souvent avec la température pour un solide) et de l'espèce dissoute.

Exemples : la solubilité du chlorure de sodium dans l'eau vaut environ $360 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C ; celle du diiode dans l'eau est très faible (environ $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), alors qu'elle est beaucoup plus grande dans le cyclohexane.

Règle qualitative : « qui se ressemble s'assemble ».

- Une espèce **ionique ou polaire** est en général **soluble dans un solvant polaire** (eau, éthanol) : les interactions entre soluté et solvant compensent celles qu'il faut rompre.
- Une espèce **apolaire** est en général **soluble dans un solvant apolaire** (cyclohexane, heptane) et peu soluble dans l'eau.
- La possibilité de liaisons hydrogène entre soluté et solvant augmente fortement la solubilité dans l'eau (cas du sucre, de l'éthanol).

Miscibilité. Deux liquides sont **miscibles** s'ils forment un mélange homogène (une seule phase) quelles que soient leurs proportions. Ils sont **non miscibles** s'ils forment deux phases distinctes, séparées par une interface nette. L'eau et l'éthanol sont miscibles (liaisons hydrogène entre leurs molécules) ; l'eau et le cyclohexane ne le sont pas (le cyclohexane, apolaire, ne peut pas s'insérer dans le réseau de liaisons hydrogène de l'eau). Dans un mélange de deux liquides non miscibles, la phase de plus faible **densité** (ou masse volumique) se place **au-dessus**.

Solvant	Polarité	Miscible à l'eau ?	Densité (par rapport à l'eau)
Eau	polaire	(référence)	1,00
Éthanol	polaire	oui	0,79
Cyclohexane	apolaire	non	0,78
Dichlorométhane	faiblement polaire	non	1,33
Éthanoate d'éthyle	faiblement polaire	très peu	0,90

7. L'extraction liquide-liquide

Extraire une espèce chimique, c'est la faire passer d'un milieu (solide ou liquide) dans un solvant où elle sera isolée. L'**extraction liquide-liquide** fait passer une espèce dissoute d'un premier solvant (souvent l'eau) dans un **solvant extracteur**.

Choix du solvant extracteur. Il doit :

1. être **non miscible** avec le solvant de départ (sinon on ne pourrait pas séparer les deux phases) ;
2. dissoudre l'espèce à extraire **beaucoup mieux** que le solvant de départ (solubilité plus grande) ;
3. si possible, ne pas dissoudre les autres espèces présentes, ne pas réagir avec elles, et présenter le moins de dangers possible (toxicité, inflammabilité) ; une température d'ébullition basse facilite son élimination ensuite.

Protocole d'extraction liquide-liquide

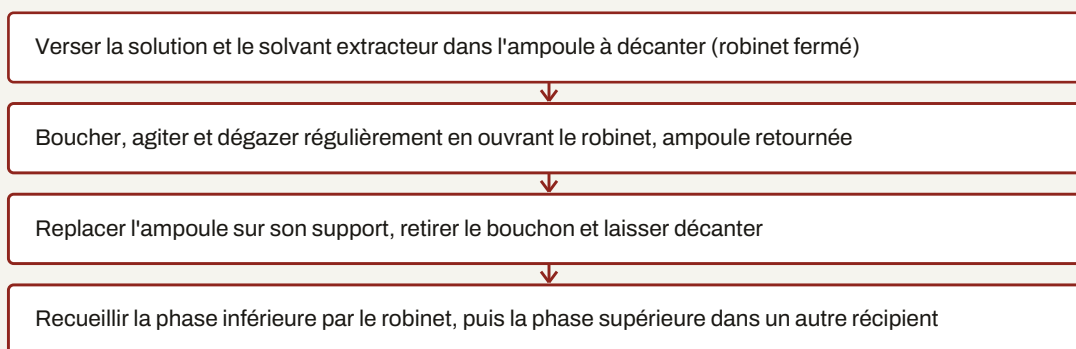


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Pour savoir où se trouve la phase organique, on compare les densités : avec le cyclohexane (0,78), la phase organique est **au-dessus** de la phase aqueuse ; avec le dichlorométhane (1,33), elle est **en dessous**. On peut répéter l'extraction : plusieurs extractions avec de petits volumes de solvant sont plus efficaces qu'une seule extraction avec le volume total. La phase organique est souvent ensuite séchée (par un sel anhydre comme le sulfate de magnésium) puis le solvant est évaporé.

Un solvant miscible à l'eau, comme l'éthanol, ne peut jamais servir à extraire une espèce d'une solution aqueuse, même s'il la dissout très bien.

8. Les espèces amphiphiles et les savons

Une entité **amphiphile** possède deux parties aux comportements opposés vis-à-vis de l'eau :

- une partie **hydrophile** (qui a de l'affinité pour l'eau), polaire ou chargée ;
- une partie **hydrophobe** (qui fuit l'eau), apolaire, qui est aussi **lipophile** (affinité pour les graisses).

Les savons. Un savon est un mélange de **carboxylates de sodium ou de potassium** à longue chaîne carbonée, de formule générale $R\text{-COO}^- + \text{Na}^+$ (ou K^+), où R est une chaîne de 11 à 17 atomes de carbone. Exemple : le stéarate de sodium $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COO}^- \text{Na}^+$. L'ion carboxylate est amphiphile : la **tête** -COO^- , chargée, est hydrophile ; la **queue** $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$, chaîne hydrocarbonée apolaire, est hydrophobe et lipophile. On obtient les savons en faisant réagir des corps gras (triglycérides) avec une base forte comme la soude : c'est la saponification.

Comportement dans l'eau.

- À la surface de l'eau, les ions carboxylate se placent têtes dans l'eau et queues vers l'air.
- Dans l'eau, au-delà d'une certaine concentration, ils se regroupent en **micelles** : des agrégats sphériques où les queues hydrophobes sont tournées vers l'intérieur, à l'abri de l'eau, et les têtes hydrophiles vers l'extérieur, au contact de l'eau.

Action lavante. Une tache de graisse est apolaire et insoluble dans l'eau. Les queues lipophiles des ions carboxylate pénètrent dans la graisse, les têtes hydrophiles restent dans l'eau. Sous l'effet du frottement, la graisse est fragmentée en gouttelettes entourées d'ions carboxylate : ce sont des micelles qui contiennent la graisse en leur cœur. Leur surface étant chargée négativement, elles se repoussent, restent dispersées dans l'eau et sont emportées au rinçage.

Action lavante d'un savon

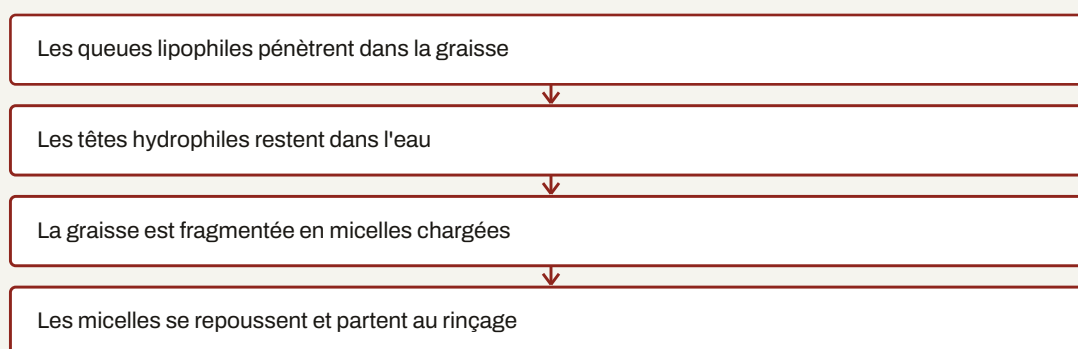


Schéma de principe original • lire les conditions et limites dans le texte

Limites. Dans une eau dure, riche en ions calcium Ca^{2+} et magnésium Mg^{2+} , les ions carboxylate forment un précipité (le « dépôt » blanchâtre) et ne lavent plus : $2 \text{R-COO}^-(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow (\text{R-COO})_2\text{Ca}(\text{s})$. En milieu acide, ils se transforment en acides carboxyliques peu solubles. Les détergents de synthèse, eux aussi amphiphiles, ne présentent pas ces inconvénients. Les phospholipides des membranes cellulaires sont d'autres exemples d'espèces amphiphiles.

Exemples résolus

Exemple 1 : préparer une solution et calculer les concentrations des ions

Énoncé. On dissout $m = 2,22 \text{ g}$ de chlorure de calcium $\text{CaCl}_2(\text{s})$ dans de l'eau et l'on complète à $V = 200,0 \text{ mL}$ dans une fiole jaugée. Données : $M(\text{Ca}) = 40,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Écrire l'équation de dissolution. b) Calculer la concentration en soluté apporté c. c) En déduire les concentrations des ions et vérifier l'électroneutralité.

Résolution. a) $\text{CaCl}_2(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Cl}^-(\text{aq})$. b) $M(\text{CaCl}_2) = 40,1 + 2 \times 35,5 = 111,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $n = m / M = 2,22 / 111,1 = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}$. c) $c = n / V = 2,00 \times 10^{-2} / 0,2000 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. c) D'après les coefficients de l'équation, une mole de CaCl_2 donne une mole de Ca^{2+} et deux moles de Cl^- : $[\text{Ca}^{2+}] = c = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[\text{Cl}^-] = 2c = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Électroneutralité : charges positives $2 \times [\text{Ca}^{2+}] = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; charges négatives $1 \times [\text{Cl}^-] = 0,200 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Elles sont égales : la solution est bien neutre.

Exemple 2 : interpréter des températures d'ébullition

Énoncé. On donne les températures d'ébullition sous pression atmosphérique : propane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ ($-42\text{ }^\circ\text{C}$), méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ ($-24\text{ }^\circ\text{C}$), éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ($78\text{ }^\circ\text{C}$). Ces trois molécules ont des masses molaires voisines ($44, 46$ et $46\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Interpréter le classement.

Résolution. Les masses molaires étant voisines, les tailles des molécules sont comparables : les différences viennent de la nature des interactions. Le **propane** est un hydrocarbure, apolaire (liaisons C-H et C-C non polarisées) : entre ses molécules ne s'exercent que des interactions de Van der Waals entre dipôles instantanés, les plus faibles. Il a la température d'ébullition la plus basse. Le **méthoxyméthane** contient deux liaisons C-O polarisées et un oxygène coudé : la molécule est **polaire**. Aux interactions précédentes s'ajoutent des interactions entre dipôles permanents. Mais il n'a aucun H lié à O : pas de liaison hydrogène entre ses molécules. Sa température d'ébullition est un peu plus élevée. L'**éthanol** est polaire et possède un groupe O-H : un hydrogène donneur lié à l'oxygène et un oxygène accepteur porteur de doublets non liants. Il s'établit des **liaisons hydrogène** entre ses molécules, interactions bien plus fortes. Il faut fournir beaucoup plus d'énergie pour séparer les molécules : l'**éthanol bout à la température la plus élevée, $78\text{ }^\circ\text{C}$** .

Exemple 3 : choisir un solvant d'extraction

Énoncé. On veut extraire le diiode I_2 d'une solution aqueuse. On dispose des données suivantes à $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Solvant	Eau	Éthanol	Cyclohexane
Solubilité du diiode ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	0,3	très grande	28
Miscibilité avec l'eau		totale	nulle
Densité	1,00	0,79	0,78

a) Choisir le solvant extracteur. b) Indiquer la position de la phase organique dans l'ampoule. c) Justifier la différence de solubilité du diiode dans l'eau et dans le cyclohexane.

Résolution. a) L'éthanol dissout très bien le diiode, mais il est **miscible à l'eau** : il ne formerait pas de phase séparée, il est donc exclu. Le cyclohexane est **non miscible** à l'eau et le diiode y est environ 90 fois plus soluble ($28 / 0,3 \approx 93$) : **on choisit le cyclohexane**. b) La densité du cyclohexane ($0,78$) est inférieure à celle de la solution aqueuse (environ $1,00$) : **la phase organique est la phase supérieure**. Elle se colore en violet, couleur du diiode dans le cyclohexane, tandis que la phase aqueuse se décolore progressivement. c) Le diiode est formé de deux atomes identiques : la liaison I-I n'est pas polarisée, la molécule est **apolaire**. Elle se dissout mieux dans un solvant apolaire comme le cyclohexane, où elle établit des interactions de Van der Waals comparables à celles du solvant, que dans l'eau, solvant polaire dont les molécules sont fortement liées entre elles par liaisons hydrogène.

Méthodes et pièges

- Méthode pour comparer des températures d'ébullition : repère les liaisons hydrogène possibles, puis, à interactions de même type, compare taille, surface de contact et polarité des molécules.
- Une liaison hydrogène exige un H lié à N, O ou F : un H lié à un carbone n'est jamais donneur, même dans une molécule polaire.

- Ne confonds pas liaison hydrogène (interaction entre molécules, 10 à 40 kJ·mol⁻¹) et liaison covalente O-H (à l'intérieur de la molécule, environ 460 kJ·mol⁻¹).
- Dans une équation de dissolution, vérifie la conservation des éléments et des charges, et reporte les coefficients dans les concentrations : $[Cl^-] = 2c$ pour $CuCl_2$, pas c .
- Le volume V de la relation $c = n / V$ est celui de la solution, en litres : convertis les millilitres.
- Pour une extraction, le premier critère est la non-miscibilité avec le solvant de départ ; la solubilité vient ensuite.
- La phase du dessus est la moins dense, pas forcément la phase aqueuse : avec le dichlorométhane, la phase organique est en bas.
- Dans l'ampoule à décanter, retire le bouchon avant d'ouvrir le robinet pour vidanger, et dégaze régulièrement pendant l'agitation.
- Dans une micelle de savon dans l'eau, les queues hydrophobes sont à l'intérieur, les têtes chargées à l'extérieur : ne les inverse pas.

Vers le PASS

En PASS, ces interactions sont au cœur de la chimie du vivant. La liaison hydrogène explique les propriétés singulières de l'eau, l'appariement des bases de l'ADN (deux liaisons hydrogène entre A et T, trois entre G et C) et la stabilité des hélices et feuillets des protéines ; l'effet hydrophobe explique le repliement des protéines et l'organisation des membranes en bicouche de phospholipides amphiphiles. La solubilité y est traitée de façon quantitative (produit de solubilité K_s , effet d'ion commun, influence du pH), avec des applications à la formulation et à l'absorption des médicaments ; le partage d'une molécule entre l'eau et un solvant gras (coefficient de partage) sert à prévoir son passage à travers les membranes.

Suite en PASS : Solubilité, dissolution et systèmes dispersés

Exercices

Niveau 1 : s'entraîner

1. Pour chacun des couples suivants, dire si une liaison hydrogène peut s'établir entre les deux molécules et, si oui, préciser le donneur et l'accepteur : a) deux molécules d'eau ; b) deux molécules de méthane CH_4 ; c) une molécule d'eau et une molécule de propanone $CH_3-CO-CH_3$; d) deux molécules d'ammoniac NH_3 ; e) deux molécules de propanone.
2. Écrire l'équation de dissolution dans l'eau et donner la concentration de chaque ion pour : a) le sulfate de sodium Na_2SO_4 apporté à $c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; b) le chlorure de fer III $FeCl_3$ apporté à $c = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
3. Écrire la formule statistique et le nom du solide ionique formé par : a) Ca^{2+} et Cl^- ; b) Al^{3+} et O^{2-} ; c) K^+ et SO_4^{2-} ; d) Mg^{2+} et NO_3^- .
4. Classer par température d'ébullition croissante les alcanes linéaires suivants, en justifiant : butane C_4H_{10} , méthane CH_4 , propane C_3H_8 , éthane C_2H_6 .
5. On veut extraire une espèce A d'une solution aqueuse. Solubilité de A : $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau, $150 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'acétone (miscible à l'eau), $80 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'éther diéthylique (non miscible à l'eau, densité 0,71), $0,5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'heptane (non miscible à l'eau, densité 0,68). Quel solvant choisir ? Où se trouvera la

phase organique ?

Niveau 2 : type bac

6. L'éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ bout à 78°C et le méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$ à -24°C . a) Montrer que ces deux espèces ont la même formule brute. b) Expliquer la différence de températures d'ébullition. c) L'éthanol est miscible à l'eau en toutes proportions : interpréter.
7. On prépare $V = 250,0\text{ mL}$ d'une solution de sulfate de cuivre II par dissolution de sulfate de cuivre anhydre $\text{CuSO}_4(\text{s})$, à la concentration $c = 0,100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Données : $M(\text{Cu}) = 63,5$; $M(\text{S}) = 32,1$; $M(\text{O}) = 16,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Écrire l'équation de dissolution. b) Calculer la masse de solide à peser. c) Donner les concentrations des ions. d) Décrire l'hydratation de l'ion Cu^{2+} à l'échelle moléculaire.
8. Une solution aqueuse brune contient du diiode. On dispose de cyclohexane (densité 0,78, non miscible à l'eau, solubilité du diiode $28\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) et de dichlorométhane (densité 1,33, non miscible à l'eau, solubilité du diiode élevée, espèce dont la toxicité est suspectée). La solubilité du diiode dans l'eau vaut $0,3\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. a) Les deux solvants conviennent-ils pour l'extraction ? b) Lequel préférer, et pourquoi ? c) Décrire l'aspect de l'ampoule après décantation avec le solvant choisi. d) Pourquoi faut-il dégazer pendant l'agitation ?
9. Le stéarate de sodium, de formule $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COO}^- \text{Na}^+$, est un constituant de savon. a) Repérer la partie hydrophile et la partie hydrophobe de l'ion stéarate et justifier ces qualificatifs. b) Schématiser en quelques mots une micelle dans l'eau. c) Expliquer comment le savon élimine une tache de graisse. d) Dans une eau dure, riche en ions Ca^{2+} , le savon mousse mal et un dépôt se forme : écrire l'équation de la réaction.

Niveau 3 : vers le PASS

10. La solubilité du chlorure de sodium dans l'eau vaut $s = 360\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 20°C . Données : $M(\text{Na}) = 23,0\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35,5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. a) Exprimer cette solubilité en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. b) On introduit $20,0\text{ g}$ de chlorure de sodium dans $50,0\text{ mL}$ d'eau à 20°C (on admet que le volume de la solution reste $50,0\text{ mL}$). Quelle masse reste non dissoute ? c) Calculer alors $[\text{Na}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$ dans la solution.
11. Pour une espèce A répartie entre une phase organique et une phase aqueuse non miscibles, le rapport des concentrations à l'équilibre est constant : $K = [\text{A}]_{\text{org}} / [\text{A}]_{\text{aq}}$. Pour le diiode entre le cyclohexane et l'eau, on prend $K = 85$. On dispose de 100 mL de solution aqueuse de diiode. a) Montrer que la fraction de diiode restant dans l'eau après une extraction par un volume V_{org} de solvant vaut $f = V_{\text{aq}} / (V_{\text{aq}} + K \times V_{\text{org}})$. b) Calculer le pourcentage de diiode extrait par une seule extraction avec 20 mL de cyclohexane. c) Même question avec deux extractions successives de 10 mL chacune. d) Conclure.
12. Pour chaque affirmation, dire si elle est vraie ou fausse en justifiant. a) Quand l'eau bout, des liaisons O-H sont rompues. b) Les interactions de Van der Waals n'existent qu'entre molécules polaires. c) Le chlorure de sodium solide conduit le courant électrique. d) Dans la glace, les liaisons hydrogène expliquent que le solide soit moins dense que le liquide. e) Le dichlorométhane peut extraire une espèce d'une solution aqueuse, la phase organique étant au-dessus.
13. Températures d'ébullition des composés hydrogénés des éléments de la colonne de l'oxygène : H_2O (100°C), H_2S (-60°C), H_2Se (-41°C), H_2Te (-2°C). a) Comment évolue la taille des molécules de H_2S à H_2Te ? Interpréter l'évolution de leur température d'ébullition. b) Quelle température d'ébullition aurait-on attendue pour H_2O en prolongeant cette tendance ? c) Expliquer l'écart observé. d) En quoi ce résultat est-il essentiel pour la vie sur Terre ?

Corrigés

1. a) **Oui** : un H d'une molécule d'eau (lié à O, donneur) et un doublet non liant de l'oxygène de l'autre molécule (accepteur) : $\text{O-H} \cdots \text{O}$.
- b) **Non** : les H du méthane sont liés à un carbone, ils ne sont pas donneurs, et le carbone n'a pas de doublet non liant. c) **Oui** : le donneur est un H de l'eau (lié à O), l'accepteur est l'oxygène de la propanone, porteur de doublets non liants : $\text{O-H} \cdots \text{O}=\text{C}$. d) **Oui** : un H lié à N (donneur) et le doublet non liant de l'azote de l'autre molécule (accepteur) : $\text{N-H} \cdots \text{N}$. e) **Non** : la propanone n'a aucun H lié à O, N ou F ; ses oxygènes sont accepteurs mais il n'y a aucun donneur.
2. a) $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightarrow 2 \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$. $[\text{Na}^+] = 2c = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{SO}_4^{2-}] = c = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Vérification : $1 \times 0,20 = 2 \times 0,10$.
- b) $\text{FeCl}_3(\text{s}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{Cl}^-(\text{aq})$. $[\text{Fe}^{3+}] = c = 0,050 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Cl}^-] = 3c = 0,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Vérification : $3 \times 0,050 = 1 \times 0,15$.
3. On écrit le cation puis l'anion, en proportions assurant la neutralité.
 - a) $1 \times (+2) + 2 \times (-1) = 0$: CaCl_2 , **chlorure de calcium**. b) $2 \times (+3) + 3 \times (-2) = 0$: Al_2O_3 , **oxyde d'aluminium**.
 - c) $2 \times (+1) + 1 \times (-2) = 0$: K_2SO_4 , **sulfate de potassium**. d) $1 \times (+2) + 2 \times (-1) = 0$: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, **nitrate de magnésium**.
4. Ces molécules sont toutes apolaires et ne forment pas de liaisons hydrogène : seules s'exercent des interactions de Van der Waals, d'autant plus intenses que la chaîne est longue (plus d'électrons, plus grande surface de contact). La température d'ébullition augmente donc avec le nombre d'atomes de carbone : **méthane** (-162°C) < **éthane** (-89°C) < **propane** (-42°C) < **butane** ($-0,5^\circ\text{C}$).
5. L'acétone est exclue car miscible à l'eau. L'heptane est exclu car A y est moins soluble que dans l'eau ($0,5 < 2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). L'éther diéthylique est non miscible à l'eau et A y est 40 fois plus soluble que dans l'eau : **on choisit l'éther diéthylique**. Sa densité (0,71) étant inférieure à celle de l'eau, **la phase organique est au-dessus**.
6. a) Éthanol $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$: 2 C, 6 H, 1 O. Méthoxyméthane $\text{CH}_3\text{-O-CH}_3$: 2 C, 6 H, 1 O. **Même formule brute $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: ce sont des isomères**.
 - b) Les deux molécules ont la même taille et sont polaires (liaisons C-O et, pour l'éthanol, O-H polarisées ; oxygène coudé). Seul l'éthanol possède un H lié à un oxygène : entre ses molécules s'établissent des **liaisons hydrogène**, beaucoup plus intenses que les interactions de Van der Waals, seules présentes entre molécules de méthoxyméthane. Il faut plus d'énergie pour séparer les molécules d'éthanol : **l'éthanol bout à plus haute température (78°C contre -24°C)**. c) L'éthanol et l'eau sont deux espèces polaires capables de former des **liaisons hydrogène entre elles** (le H de l'un vers l'oxygène de l'autre, dans les deux sens). Les molécules d'éthanol s'insèrent dans le réseau de liaisons hydrogène de l'eau : **les deux liquides sont miscibles**.
7. a) $\text{CuSO}_4(\text{s}) \rightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$.
 - b) $M(\text{CuSO}_4) = 63,5 + 32,1 + 4 \times 16,0 = 159,6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $n = c \times V = 0,100 \times 0,2500 = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$. $m = n \times M = 2,50 \times 10^{-2} \times 159,6 = 3,99 \text{ g}$. c) Une mole de solide donne une mole de chaque ion : $[\text{Cu}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. d) L'ion Cu^{2+} est chargé positivement : il attire l'extrémité négative (l'oxygène, δ^-) des molécules d'eau polaires. **Plusieurs molécules d'eau s'orientent autour de lui, oxygène tourné vers l'ion et hydrogènes vers l'extérieur** : c'est l'ion hydraté $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$.
8. a) **Oui, les deux conviennent** : ils sont non miscibles à l'eau et dissolvent le diiode beaucoup mieux que l'eau ($28 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ou plus, contre $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$).

b) On préfère le **cyclohexane**, qui présente moins de dangers que le dichlorométhane, dont la toxicité est suspectée : à efficacité suffisante, on choisit le solvant le moins dangereux. c) Le cyclohexane (densité 0,78) est moins dense que l'eau : **la phase organique, violette (diode dissous), est au-dessus ; la phase aqueuse, en dessous, est presque décolorée** (jaune très pâle). d) L'agitation favorise l'évaporation partielle du solvant volatil : la pression augmente dans l'ampoule bouchée. **On dégaze en ouvrant le robinet, ampoule retournée et dirigée vers le haut à l'opposé de toute personne, pour éviter que le bouchon saute ou que le liquide soit projeté.**

9. a) La tête -COO^- est chargée : elle interagit fortement avec les molécules d'eau polaires (hydratation, liaisons hydrogène avec les H de l'eau), elle est **hydrophile**. La queue $\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ est une chaîne hydrocarbonée formée de liaisons C-C et C-H non polarisées : elle est apolaire, n'interagit pas favorablement avec l'eau et se mélange aux graisses apolaires, elle est **hydrophobe et lipophile**.

b) Une micelle est **un agrégat sphérique d'ions stéarate, queues hydrophobes regroupées au centre, têtes -COO^- disposées à la surface, au contact de l'eau**, les ions Na^+ restant en solution autour. c) Les queues lipophiles pénètrent dans la graisse, les têtes restent dans l'eau ; le frottement fragmente la graisse en gouttelettes enrobées d'ions stéarate. **Ces micelles chargées négativement en surface se repoussent, restent dispersées dans l'eau et sont éliminées au rinçage.** d) Les ions stéarate précipitent avec les ions calcium : $2 \text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COO}^-(\text{aq}) + \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow (\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COO})_2\text{Ca}(\text{s})$. Les ions carboxylate consommés ne participent plus au lavage.

10. a) $M(\text{NaCl}) = 23,0 + 35,5 = 58,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. $s = 360 / 58,5 = 6,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

b) Masse maximale dissoute dans 50,0 mL : $360 \times 0,0500 = 18,0 \text{ g}$. Masse introduite : 20,0 g. La solution est saturée et **il reste $20,0 - 18,0 = 2,0 \text{ g}$ de solide non dissous.** c) La solution saturée contient $6,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de NaCl dissous. D'après $\text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$: $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 6,15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

11. a) Soit n_0 la quantité initiale de diode. Après l'extraction, n_{aq} reste dans l'eau et n_{org} passe dans le solvant, avec $n_0 = n_{\text{aq}} + n_{\text{org}}$. Or $n_{\text{org}} = [\text{A}]_{\text{org}} \times V_{\text{org}} = K \times [\text{A}]_{\text{aq}} \times V_{\text{org}} = K \times (n_{\text{aq}} / V_{\text{aq}}) \times V_{\text{org}}$. Donc $n_0 = n_{\text{aq}} \times (1 + K \times V_{\text{org}} / V_{\text{aq}})$, d'où $f = n_{\text{aq}} / n_0 = 1 / (1 + K \times V_{\text{org}} / V_{\text{aq}}) = V_{\text{aq}} / (V_{\text{aq}} + K \times V_{\text{org}})$.

b) $f = 100 / (100 + 85 \times 20) = 100 / 1800 = 0,0556$. Il reste 5,6 % du diode dans l'eau : **environ 94,4 % du diode est extrait.** c) Pour une extraction de 10 mL : $f_1 = 100 / (100 + 85 \times 10) = 100 / 950 = 0,1053$. Après deux extractions, la fraction restante est $f_1 \times f_1 = 0,1053^2 = 0,0111$. **Environ 98,9 % du diode est extrait.** d) **À volume total de solvant égal (20 mL), deux extractions successives avec de petits volumes sont plus efficaces qu'une seule extraction** : il reste environ 1,1 % au lieu de 5,6 % du diode dans l'eau.

12. a) **Faux** : l'ébullition rompt les liaisons hydrogène et les interactions de Van der Waals entre molécules ; les liaisons covalentes O-H restent intactes, la vapeur est formée de molécules H_2O .
- b) **Faux** : elles existent entre toutes les molécules, y compris apolaires (dipôles instantanés) ; c'est ce qui permet de liquéfier le méthane ou le diazote. c) **Faux** : dans le solide, les ions sont immobilisés dans le cristal ; le chlorure de sodium ne conduit le courant qu'à l'état fondu ou dissous, quand les ions sont mobiles. d) **Vrai** : les liaisons hydrogène imposent dans la glace une structure ordonnée et ouverte, plus volumineuse que l'arrangement désordonné du liquide ; la glace est moins dense et flotte. e) **Faux** : le dichlorométhane peut bien servir (non miscible à l'eau), mais sa densité (1,33) est supérieure à celle de l'eau : **la phase organique est en dessous**.
13. a) De H_2S à H_2Te , l'atome central est de plus en plus gros et possède de plus en plus d'électrons : les molécules sont plus grosses et plus déformables. **Les interactions de Van der Waals sont de plus en plus intenses, d'où une température d'ébullition croissante ($-60\text{ }^{\circ}C$, $-41\text{ }^{\circ}C$, $-2\text{ }^{\circ}C$).**
- b) En prolongeant la tendance vers la molécule la plus petite, on attendrait pour H_2O une température d'ébullition **inférieure à celle de H_2S , donc nettement en dessous de $-60\text{ }^{\circ}C$** (de l'ordre de -80 à $-90\text{ }^{\circ}C$). c) L'oxygène, très électronégatif ($\chi = 3,44$), rend les liaisons O-H très polarisées et porte deux doublets non liants : **les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogène**, beaucoup plus fortes que les interactions de Van der Waals. Le soufre, le sélénium et le tellure, peu électronégatifs, n'en forment pas. Il faut beaucoup plus d'énergie pour séparer les molécules d'eau, qui bout à $100\text{ }^{\circ}C$. d) **Grâce aux liaisons hydrogène, l'eau est liquide dans les conditions de température et de pression de la surface terrestre ; sans elles, elle serait gazeuse et ne pourrait pas servir de solvant aux réactions du vivant.**