

## TD5 : Application des potentiels chimiques : Cryoscopie Corrigé

### Exercice 1 : Détermination d'une masse molaire par cryoscopie<sup>1</sup>

On se propose de déterminer la masse molaire du naphthalène à l'aide du camphre par la technique de cryoscopie. Une solution liquide contient initialement une masse  $m_c = 100,00$  g de camphre et une masse  $m_n = 1,00$  g de naphthalène. La congélation (le mot « congélation » signifie ici « début de solidification » = « apparition des premiers cristaux de solide ») de ce mélange se produit, sous la pression  $P^\circ = 1,0$  bar, à une température  $T_A = T_{fus} - \Delta T$  où  $T_{fus}$  est la température de fusion du camphre. La composition des deux phases en présence est alors la suivante :

**Composition de la phase liquide :** camphre et naphthalène

**Composition de la phase solide :** camphre pur

On supposera que la phase liquide est un mélange idéal.

1. Quelle est la valeur de la fraction molaire du camphre en phase solide,  $x_c^s$  ?

La phase solide est du camphre pur donc  $x_c^s = 1$ .

2. Donner l'expression de la fraction molaire du camphre dans la phase liquide,  $x_c^l$ , en fonction de  $m_c$ ,  $m_n$  et de  $M_c$  et  $M_n$ , masses molaires respectivement du camphre et du naphthalène.

$$x_c^l = \frac{n_c^l}{n_c^l + n_n^l} = \left(1 + \frac{n_n^l}{n_c^l}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{m_n M_c}{m_c M_n}\right)^{-1}$$

3. Donner l'expression du potentiel chimique du camphre en phase solide,  $\mu_s$ , et en phase liquide,  $\mu_\ell$ , en fonction des fractions molaires.

$$\mu_s = \mu_s^*(T, P^\circ) \text{ et } \mu_\ell = \mu_\ell^*(T, P^\circ) + RT \cdot \ln x_c^l \text{ (} a_c^l = x_c^l \text{ car la phase liquide est un mélange idéal)}$$

4. Quelle relation existe-t-il entre les potentiels chimiques du camphre en phase liquide et en phase solide à la température de congélation ?

À la température de congélation (= début de solidification), il y a équilibre entre le camphre dans la phase solide (camphre pur) et le camphre dans la phase liquide (mélange camphre et naphthalène) donc :  $\Delta_r G = \pm(\mu_s - \mu_\ell) = 0 \Rightarrow \mu_s = \mu_\ell$

5. Quelle relation existe-t-il entre l'enthalpie libre standard de fusion du camphre,  $\Delta_{fus} G^\circ(T)$ , et les potentiels chimiques standard du camphre en phase liquide et solide  $\mu_s^\circ(T)$  et  $\mu_\ell^\circ(T)$  ?

L'équation associée à la fusion du camphre est : camphre(s) = camphre(l)

$$\Rightarrow \Delta_{fus} G^\circ = \mu_\ell^\circ(T) - \mu_s^\circ(T) = \mu_\ell^*(T, P^\circ) - \mu_s^*(T, P^\circ).$$

6. En déduire une relation entre  $\Delta_{fus} G^\circ(T)$  et  $x_c^l$ .

D'après la Q3 :

$$\mu_s = \mu_\ell \Rightarrow \mu_s^\circ(T) = \mu_\ell^\circ(T) + RT \cdot \ln x_c^l \Rightarrow \mu_\ell^\circ(T) - \mu_s^\circ(T) = -RT \cdot \ln x_c^l(T) \Rightarrow \Delta_{fus} G^\circ(T) = -RT \cdot \ln x_c^l(T)$$

On rappelle la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

<sup>1</sup> D'après Capes PC 2010

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T)}{T} \right) = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T)}{T^2}$$

où  $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T)$  représente l'enthalpie standard de fusion du camphre.

7. En expliquant les hypothèses faites, montrer que  $\ln x_c^\ell(T_A) = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ \Delta T}{R \cdot T_{\text{fus}} T_A}$ .

On suppose que l'enthalpie standard de fusion du camphre  $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T)$  varie peu sur le faible intervalle de température considéré (approximation d'ELLINGHAM), soit  $\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T) \approx \Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}})$  noté  $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$  dans la suite.

D'après la Q6, on a  $\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T) = -RT \cdot \ln x_c^\ell(T) \Rightarrow \frac{\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T)}{T} = -R \ln x_c^\ell(T)$ .

**Méthode 1 :** on utilise la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\frac{\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T)}{T} = -R \cdot \ln x_c^\ell(T) \Rightarrow \frac{d}{dT} \left( \frac{\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T)}{T} \right) = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T^2} = -R \cdot \frac{d \ln x_c^\ell(T)}{dT}$$

- **1<sup>ère</sup> possibilité :** on intègre la relation précédente entre  $T_A$  et  $T_{\text{fus}}$  :

$$\int_{T_A}^{T_{\text{fus}}} \frac{d \ln x_c^\ell(T)}{dT} dT = \int_{T_A}^{T_{\text{fus}}} \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R \cdot T^2} dT = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \int_{T_A}^{T_{\text{fus}}} \frac{1}{T^2} dT$$

$$\Rightarrow \ln \underbrace{x_c^\ell(T_{\text{fus}})}_{=1} - \ln x_c^\ell(T_A) = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{fus}}} - \frac{1}{T_A} \right)$$

En effet,  $x_c^\ell(T_{\text{fus}}) = 1$  car pour que  $T_A = T_{\text{fus}}$ , il faut forcément avoir du camphre *pur*, d'où :

$$\ln x_c^\ell(T_A) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \left( \frac{T_A - T_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}} T_A} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \left( \frac{-\Delta T}{T_{\text{fus}} T_A} \right) \Rightarrow \ln x_c^\ell(T_A) = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ \cdot \Delta T}{R \cdot T_{\text{fus}} T_A}$$

- **2<sup>e</sup> possibilité :** on intègre la relation  $\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T)}{T^2} = R \cdot \frac{d \ln x_c^\ell(T)}{dT}$  de la manière suivante :

$$\frac{d \ln x_c^\ell(T)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R \cdot T^2} \Rightarrow \ln x_c^\ell(T) = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R \cdot T} + Cte$$

Pour déterminer la valeur de la constante, on utilise le fait qu'à  $T = T_{\text{fus}}$ , on a  $x_c^\ell(T_{\text{fus}}) = 1$  (changement d'état du camphre *pur*), d'où :

$$0 = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R \cdot T_{\text{fus}}} + Cte \Rightarrow Cte = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R \cdot T_{\text{fus}}} \Rightarrow \ln x_c^\ell(T) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{fus}}} - \frac{1}{T} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \left( \frac{T - T_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}} T} \right)$$

$$\Rightarrow \ln x_c^\ell(T_A) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \left( \frac{T_A - T_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}} T_A} \right) \Rightarrow \ln x_c^\ell(T_A) = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ \cdot \Delta T}{R \cdot T_{\text{fus}} T_A}$$

**Méthode 2 :** on n'utilise pas la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

À l'équilibre solide-liquide pour le camphre *pur* :

$$\Delta_{\text{fus}} G(T_{\text{fus}}, P^\circ) = 0 = \Delta_{\text{fus}} G^\circ(T_{\text{fus}}) + R \cdot T_{\text{fus}} \ln \left( \frac{a(c(\ell))}{\underbrace{a(c(s))}_{=1}} \right) = \Delta_{\text{fus}} G^\circ(T_{\text{fus}})$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{fus}} G^\circ(T_{\text{fus}}) = 0 = \Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}}) - T_{\text{fus}} \cdot \Delta_{\text{fus}} S^\circ(T_{\text{fus}}) \Rightarrow \Delta_{\text{fus}} S^\circ(T_{\text{fus}}) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}}$$

D'après la **Q6** :  $\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T) = \Delta_{\text{fus}} H^\circ(T) - T \cdot \Delta_{\text{fus}} S^\circ(T) - RT \cdot \ln x_c^\ell(T)$  (\*).

En utilisant l'hypothèse d'ELLINGHAM :

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T) \simeq \Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}}) \text{ noté } \Delta_{\text{fus}} H^\circ \text{ et } \Delta_{\text{fus}} S^\circ(T) \simeq \Delta_{\text{fus}} S^\circ(T_{\text{fus}}) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T_{\text{fus}}}$$

En réinjectant dans la relation (\*), on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}} G^\circ(T) &= \Delta_{\text{fus}} H^\circ \left(1 - \frac{T}{T_{\text{fus}}}\right) = -RT \cdot \ln x_c^\ell(T) \Rightarrow \ln x_c^\ell(T) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{fus}}} - \frac{1}{T}\right) \\ \Rightarrow \ln x_c^\ell(T_A) &= \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \left(\frac{T_A - T_{\text{fus}}}{T_{\text{fus}} T_A}\right) \Rightarrow \ln x_c^\ell(T_A) = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ \cdot \Delta T}{R \cdot T_{\text{fus}} T_A} \end{aligned}$$

En faisant l'hypothèse que  $T_A \approx T_{\text{fus}}$ (camphre), on obtient alors :

$$\ln x_c^\ell = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ \cdot \Delta T}{R \cdot T_{\text{fus}}^2}$$

- 8.** Montrer que  $\Delta T$  peut se mettre sous la forme :  $\Delta T = K \frac{m_n}{m_c \cdot M_n}$  en précisant l'expression littérale de  $K$  ainsi que les approximations faites. On fera l'hypothèse que  $m_n \ll m_c \cdot \frac{M_n}{M_c}$ .

D'après les **Q2** et **Q7** et l'approximation  $T_A \approx T_{\text{fus}}$ (camphre) faite ci-dessus, on a :

$$\ln x_c^\ell = \ln \left(1 + \frac{m_n M_c}{m_c M_n}\right)^{-1} = -\ln \left(1 + \frac{m_n M_c}{m_c M_n}\right) = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_{\text{fus}}^2}$$

De plus, on suppose que  $m_n \ll m_c \cdot \frac{M_n}{M_c} \Rightarrow \frac{m_n M_c}{m_c M_n} \ll 1$  donc :

$$\ln \left(1 + \frac{m_n M_c}{m_c M_n}\right) \simeq \frac{m_n M_c}{m_c M_n} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T_{\text{fus}}^2} \Rightarrow \Delta T = \frac{R \cdot T_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \cdot M_c \cdot \frac{m_n}{m_c \cdot M_n} = K \frac{m_n}{m_c \cdot M_n}$$

Avec  $K = \frac{R \cdot T_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ} \cdot M_c$  :  $K$  ne dépend donc **que des caractéristiques du solvant** (ici le camphre liquide).

- 9.** Sachant que :  $K = 37,7 \cdot 10^3 \text{ K g mol}^{-1}$  et  $\Delta T = 2,945 \text{ }^\circ\text{C}$ , calculer valeur de la masse molaire du naphthalène.

$$\Delta T = K \cdot \frac{m_n}{m_c \cdot M_n} \Rightarrow M_n = K \cdot \frac{m_n}{m_c \cdot \Delta T} = 37,7 \cdot 10^3 \cdot \frac{1,00}{100,00 \cdot 2,945} \simeq 128 \text{ g mol}^{-1}$$

Remarque : La formule brute du naphthalène est  $\text{C}_{10}\text{H}_8$  donc  $M_n = 10 \times 12,0 + 8 \times 1,0 = 128,0 \text{ g mol}^{-1}$ , ce qui correspond bien à la valeur trouvée par cryoscopie. (cf **Annexe 2**, p. 17 de ce corrigé pour quelques compléments sur le naphthalène)

### Exercice 2 : Détermination de la nature des sucres dans le miel par cryoscopie<sup>2</sup>

Pour mesurer la proportion de saccharose dans un miel, on peut estimer la masse molaire moyenne des sucres présents dans le miel par mesure de l'abaissement cryoscopique d'une solution de miel. On considère dans cette exercice une solution aqueuse formée par mélange d'une masse  $m_e$  d'eau liquide et d'une masse  $m$  de miel, supposé constitué exclusivement d'un mélange

<sup>2</sup> D'après Agro Vétô Concours B ENSA 2006

de sucres (glucose, fructose et saccharose) de masse molaire moyenne  $M$ .

1. Exprimer le potentiel chimique de l'eau en fonction de potentiels chimiques standard à une température  $T$  de l'eau solide ( $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s), T)$ ) et de l'eau liquide ( $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(lq), T)$ ) et de données utiles :

– dans de l'eau solide pure sous pression  $P^\circ = 1,00$  bar, à température  $T$

– dans une solution aqueuse de miel de fraction molaire  $x_{\text{eau}}$  en eau, sous pression  $P^\circ = 1,00$  bar, à température  $T$

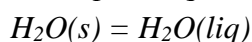
Pour l'eau solide :  $\mu(\text{H}_2\text{O}(s), T, P^\circ) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s), T)$

Pour l'eau liquide :  $\mu(\text{H}_2\text{O}(l), T, P^\circ) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(l), T) + RT \ln x_{\text{eau}}$

2. Quelle est la relation entre ces deux potentiels chimiques à l'équilibre entre la solution aqueuse de miel et l'eau solide sous pression  $P^\circ = 1,00$  bar et à la température  $T$  ?

À l'équilibre,  $\mu(\text{H}_2\text{O}(s), T, P^\circ) = \mu(\text{H}_2\text{O}(l), T, P^\circ)$

On s'intéresse à la fusion de la glace, traduite par l'équation:



3. Établir l'expression de l'entropie molaire standard de fusion de l'eau  $\Delta_{\text{fus}}S^\circ(T_{\text{fus}})$  à la température  $T_{\text{fus}} = 273,15$  K sous  $P = P^\circ$  en fonction de l'enthalpie molaire standard de fusion de l'eau à  $T_{\text{fus}}$  :  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}}) = L_{\text{fus}}(T_{\text{fus}})$  et de la température de fusion  $T_{\text{fus}} = 273,15$  K.

$$\text{À l'équilibre, } \Delta_{\text{fus}}G(T_{\text{fus}}, P^\circ) = 0 = \Delta_{\text{fus}}G^\circ(T_{\text{fus}}) + RT_{\text{fus}} \ln \left( \underbrace{\frac{a(\text{H}_2\text{O}(l))}{a(\text{H}_2\text{O}(s))}}_{=1} \right) = \Delta_{\text{fus}}G^\circ(T_{\text{fus}})$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{fus}}G^\circ(T_{\text{fus}}) = 0 = \Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}}) - T_{\text{fus}}\Delta_{\text{fus}}S^\circ(T_{\text{fus}}) \Rightarrow \Delta_{\text{fus}}S^\circ(T_{\text{fus}}) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}}$$

On suppose dans la suite que l'entropie molaire standard de fusion  $\Delta_{\text{fus}}S^\circ$  et l'enthalpie molaire standard de fusion  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = L_{\text{fus}}$  sont indépendantes de la température, sur le domaine de température considéré.

4. Exprimer la fraction molaire de l'eau ( $x_{\text{eau}}$ ) dans une solution aqueuse de miel en fonction de la masse d'eau  $m_e$ , la masse de miel  $m$ , la masse molaire de l'eau  $M_e$  et la masse molaire moyenne des sucres du miel  $M$ .

$$x_{\text{eau}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{miel}}} = \frac{n_{\text{eau}}}{n_{\text{eau}} + n_{\text{sucres}}} = \left( 1 + \frac{n_{\text{sucres}}}{n_{\text{eau}}} \right)^{-1} = \left( 1 + \frac{m}{m_e} \frac{M_e}{M} \right)^{-1}$$

5. Exprimer l'enthalpie libre molaire standard de fusion de l'eau à une température  $T$ , notée  $\Delta_{\text{fus}}G^\circ(T)$ , en fonction de  $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s), T)$  et de  $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(lq), T)$ .

$$\Delta_{\text{fus}}G^\circ(T) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(l), T) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s), T)$$

6. En déduire que :

$$\left( 1 - \frac{T}{T_{\text{fus}}} \right) L_{\text{fus}} = RT \ln \left( 1 + \frac{m}{m_e} \frac{M_e}{M} \right)$$

D'après les Q1 et Q2 :  $\mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s), T) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(l), T) + RT \ln x_{\text{eau}}$

D'après la Q5 :  $\Delta_{\text{fus}}G^\circ(T) = \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(l), T) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{O}(s), T) \Rightarrow \Delta_{\text{fus}}G^\circ(T) = -RT \ln x_{\text{eau}}$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{fus}}H^\circ - T\Delta_{\text{fus}}S^\circ = RT \ln \left( 1 + \frac{m}{m_e} \frac{M_e}{M} \right)$$

D'après la Q3,  $\Delta_{\text{fus}}S^\circ(T_{\text{fus}}) = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}})}{T_{\text{fus}}}$ ,  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$  et  $\Delta_{\text{fus}}S^\circ$  sont supposés indépendants de la température, on a :  $\Delta_{\text{fus}}S^\circ = \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ}{T_{\text{fus}}}$ , d'où :

$$\Delta_{\text{fus}}H^\circ \left(1 - \frac{T}{T_{\text{fus}}}\right) = RT \ln \left(1 + \frac{m}{m_e} \frac{M_e}{M}\right)$$

La température de solidification de l'eau s'abaisse de 1,53 °C pour une solution à 15 % en masse de miel.

7. Que vaut le rapport  $\frac{m}{m_e}$  pour cette solution ?

La solution est à 15 % en masse de miel, ce qui signifie que :

$$\frac{m}{m + m_e} = \frac{\frac{m}{m_e}}{\frac{m}{m_e} + 1} = 0,15 \Rightarrow \frac{m}{m_e} = \frac{0,15}{1 - 0,15} = \frac{0,15}{0,85} \approx 0,176$$

8. En déduire la valeur de la masse molaire moyenne  $M$  des sucres du miel.

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{fus}}H^\circ \left(1 - \frac{T}{T_{\text{fus}}}\right) &= RT \cdot \ln \left(1 + \frac{m}{m_e} \frac{M_e}{M}\right) \\ \Rightarrow \left(1 + \frac{m}{m_e} \frac{M_e}{M}\right) &= \exp \left( \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fus}}}\right) \right) \\ \Rightarrow M &= \frac{1}{\exp \left( \frac{\Delta_{\text{fus}}H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{fus}}}\right) \right) - 1} \cdot \frac{m}{m_e} \cdot M_e \\ \Rightarrow M &= \frac{1}{\left( \exp \left( \frac{6010}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{271,62} - \frac{1}{273,15}\right) \right) - 1 \right)} \cdot 0,176 \cdot 18 \approx 211 \text{ g mol}^{-1} \end{aligned}$$

On considère que le miel est composé d'une part de sucres « en C<sub>6</sub> », et d'autre part de saccharose.

9. Quelle est la proportion en saccharose du miel ? On donnera le résultat en proportion molaire puis en proportion massique

Les sucres en C<sub>6</sub> sont en l'occurrence le glucose et le fructose, tandis que le saccharose est un diholoside i.e. un sucre formé par deux oses (sucres simples non-hydrolysables) : le D-glucose et le D-fructose. On fait donc ici l'hypothèse que le miel est composé uniquement de glucose, de fructose et de saccharose. En fait, un miel contient aussi de l'eau, au maximum 18% en Europe, 1% de pollen, 2 à 3 % d'acides aminés et des vitamines. On a donc dans le miel 82%, au minimum, de sucres dont du fructose (environ 38% des sucres en masse) et du glucose (environ 31% des sucres en masse).

$$\begin{aligned} M &= x_{C_6} \cdot M_{C_6} + x_S \cdot M_S = x_{C_6} \cdot M_{C_6} + (1 - x_{C_6}) \cdot M_S \\ x_{C_6} &= \frac{M - M_S}{M_{C_6} - M_S} = \frac{211 - 342}{180 - 342} \approx 0,81 \Rightarrow x_S = 1 - 0,81 = 0,19 \\ x_{C_6} &= \frac{n_{C_6}}{n_{C_6} + n_S} = \left(1 + \frac{n_S}{n_{C_6}}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{m_S}{m_{C_6}} \cdot \frac{M_{C_6}}{M_S}\right)^{-1} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow 1 + \frac{m_S}{m_{C_6}} \cdot \frac{M_{C_6}}{M_S} = \frac{1}{x_{C_6}} \Rightarrow \frac{m_S}{m_{C_6}} \cdot \frac{M_{C_6}}{M_S} = \frac{1}{x_{C_6}} - 1 \Rightarrow \frac{m_S}{m_{C_6}} = \frac{M_S}{M_{C_6}} \cdot \left( \frac{1}{x_{C_6}} - 1 \right)$$

$$w_{C_6} = \frac{m_{C_6}}{m_{C_6} + m_S} = \left( 1 + \frac{m_S}{m_{C_6}} \right)^{-1} = \left( 1 + \frac{M_S}{M_{C_6}} \cdot \left( \frac{1}{x_{C_6}} - 1 \right) \right)^{-1}$$

$$\Rightarrow w_{C_6} = \left( 1 + \frac{342}{180} \cdot \left( \frac{1}{0,81} - 1 \right) \right)^{-1} = 0,69 \Rightarrow w_S = 1 - 0,69 = 0,31$$

**Remarque :** Avec les teneurs massiques données ci-avant, l'ordre de grandeur de  $w_{C_6}$ , en supposant que le miel est constitué exclusivement d'un mélange de glucose, fructose et saccharose, est :  $w_{C_6} = 0,38 + 0,31 = 0,69$ , ce qui correspond à la valeur trouvée dans cette question.

### Données :

Température de fusion de la glace sous pression  $P^\circ = 1,00 \text{ bar}$  :  $T_{\text{fus}} = 273,15 \text{ K}$

Chaleur latente de fusion de l'eau à  $T_{\text{fus}}$  :  $\Delta_{\text{fus}}H^\circ(T_{\text{fus}}) = L_{\text{fus}}(T_{\text{fus}}) = 6,01 \text{ kJ mol}^{-1}$

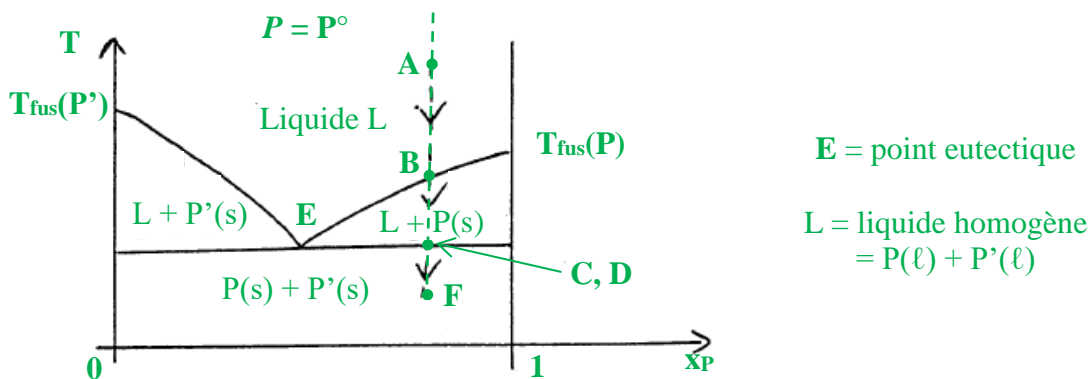
Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

<b>Masses molaires :</b>	glucose	$M_G = 180 \text{ g mol}^{-1}$
	fructose	$M_F = 180 \text{ g mol}^{-1}$
	saccharose	$M_S = 342 \text{ g mol}^{-1}$
	eau	$M_e = 18 \text{ g mol}^{-1}$

### Exercice 3 : Étude de la cryoscopie et applications<sup>3</sup>

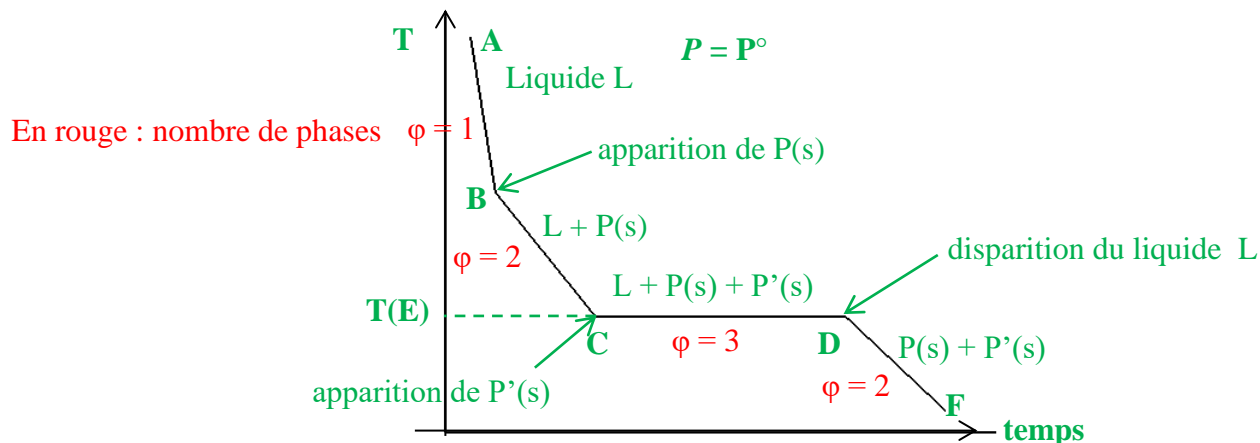
Après une réaction de chimie organique, on obtient majoritairement un composé solide **P** tandis qu'un composé **P'**, également cristallisé, est formé très minoritairement.

1. En admettant que **P** et **P'** ne forment pas de composés définis, qu'ils sont totalement immiscibles à l'état solide et totalement miscibles à l'état liquide, proposer un schéma donnant l'allure du diagramme binaire liquide-solide isobare correspondant.



2. Indiquer sur ce diagramme la nature des phases et des espèces présentes dans chaque domaine. Préciser la signification des points intéressants.

<sup>3</sup> D'après CCP PC 2002



3. Indiquer, en la justifiant, l'allure d'une courbe de refroidissement d'un mélange initialement liquide, tel que le premier solide à précipiter soit P.

Courbe de refroidissement = A → B → C → D → F

Domaine	Variables intensives	X	Relations indép. entre var. int.	Y	$\nu$	$\nu'$
A → B	$T, P, x_P^l, x_{P'}^l$	4	$x_P^l + x_{P'}^l = 1$	1	$4 - 1 = 3$	2
B → C	$T, P, x_P^l, x_{P'}^l$	4	$x_P^l + x_{P'}^l = 1 + 1$ loi de GW	2	$4 - 2 = 2$	1
C → D	$T, P, x_P^l, x_{P'}^l$	4	$x_P^l + x_{P'}^l = 1 + 2$ lois de GW	3	$4 - 3 = 1$	0
D → F	$T, P$	2	Aucune	0	$4 - 2 = 2$	1

**Remarques :** dans le tableau précédent,  $\nu$  = variance,  $\nu'$  = variance réduite =  $\nu - I$  et GW = loi de GULBERG et WAAGE relative à  $P(s) \rightleftharpoons P(l)$  ou à  $P'(s) \rightleftharpoons P'(l)$ .

Comme la pression est fixée dans cette expérience, tant que  $\nu \geq 2$  (ou  $\nu' \geq 1$ ), la température du système *peut varier*. Par contre si  $\nu = 1$  (ou  $\nu' = 0$ ), le système est *monovariant* et comme la pression est constante, tous les autres paramètres intensifs, *qui peuvent être exprimés en fonction de la pression*, sont aussi constants. C'est le cas pour le système étudié lors de la *pause eutectique* C → D où le système est *triphase* et la température reste constante = T(E).

*Le composé P est purifié par recristallisation.*

4. Indiquer (par exemple par des schémas légendés) les diverses étapes et le matériel utilisé lors d'une recristallisation.

Une **recristallisation** consiste à purifier un produit brut obtenu lors d'une synthèse et contenant **peu d'impuretés**. Pour cela, il faut trouver un solvant (ou un mélange de solvants) dans le(s)quel(s) le produit impur P(s) + P'(s) est soluble à chaud et cristallise **pur** quand la température redescend, les impuretés (P') restant en solution. Cette opération commence par une mise à ébullition du (mélange de) solvant(s) choisi avec le produit à purifier, et se termine par une filtration à température ambiante  $T_a$ , ou à chaud puis à  $T_a$ , selon les cas.

**Protocole de la recristallisation avec filtration « à froid » (cas le plus fréquent) :**

- Placer le solide dans un **ballon (monocol ou bicol)** équipé d'une **ampoule de coulée** et introduire le(s) solvant(s) de façon à **recouvrir à peine** le solide (= à fleur).
- Assembler le ballon et le **réfrigérant** que l'on alimente en eau, puis chauffer pour porter le (mélange de) solvant(s) à l'**ébullition**.
- Ajouter soit par le haut du réfrigérant (méthode conseillée pour les solvants peu inflammables ou l'eau) ou par l'ampoule de coulée (méthode conseillée pour les solvants volatils) **la plus petite quantité de solvant possible** de façon à dissoudre tout le solide.

- Laisser refroidir **lentement** jusqu'à  $T_a$ .
- Lorsque la cristallisation du produit est finie, filtrer sur Büchner (on peut utiliser le filtrat ou un peu de solvant refroidi pour laver le solide).

### Protocole de la recristallisation avec filtration à chaud

- S'il y a des produits insolubles à chaud, on effectue une filtration à chaud : le Büchner devra être passé au préalable à l'étuve. En cas de cristallisation dans le cône de coulée du Büchner, faire passer un peu de solvant chaud.
- Reprendre comme ci-dessus pour faire cristalliser.

5. Expliquer, à partir du diagramme établi à la **Q1**, comment la mesure du point de fusion sur un banc KOFLER permet de distinguer un produit pur d'un produit impur.

Si le produit est du composé **P pur** ( $x_P = 1$ ), la température de fusion mesurée est  $T_{fus}(P)$ .

Si le produit est du composé **P impur** ( $x_P < 1$ ), la température de fusion mesurée est *strictement inférieure* à  $T_{fus}(P)$  (par exemple le point **B** dans le graphique de la **Q1**).

**Rappel** : Le point de fusion d'un solide peut être mesuré grâce à un banc KOFLER<sup>4</sup> dans lequel s'établit *un gradient de température* le long de la plaque d'environ 50°C à 260°C. La détermination d'un point de fusion d'un solide avec un banc KOFLER se fait en trois étapes :

- 1) La température de fusion du produit est mesurée de manière approximative en déposant une très petite quantité de produit sur zone du banc à 50°C et en poussant lentement ce solide à la spatule vers les zones de plus en plus chaudes jusqu'à observer la fusion
- 2) On étalonne le banc avec une substance étalon dont la température de fusion est la plus proche de celle du produit désiré en positionnant le curseur mobile du banc KOFLER à la limite entre solide et liquide puis en alignant un index mobile relié au curseur avec la température de fusion de la substance étalon.
- 3) On fait la mesure de la température de fusion du produit étudié comme au 1) et on lit la valeur de la température de fusion avec la position du curseur mobile réglé au point 2).

**Remarque** : il n'est pas étonnant que la température de fusion d'un produit impur soit inférieure à la température de fusion du produit pur car les impuretés gênent l'empilement régulier des molécules du produit principal, et donc le solide impur est donc *moins stable* que le solide pur : il fond à une température plus faible que le solide pur.

*Une autre application des diagrammes binaires liquide-solide est la cryoscopie. Soit un solvant, ici le benzène, noté  $b$ , et un soluté, ici le phénol, noté  $p$ .  $b$  et  $p$  sont totalement immiscibles à l'état solide et totalement miscibles à l'état liquide. La phase liquide est considérée comme idéale. La température de fusion du benzène, sous  $P^\circ = 1,0$  bar, est de 5,5 °C. La dissolution de 1,00 g de phénol dans 100,00 g de benzène abaisse la température de fusion du mélange de 0,548 °C.*

6. Que signifie « solution idéale » dans le cas d'une phase condensée ? Comment s'exprime le potentiel chimique d'un constituant  $k$  d'une solution idéale en fonction de la fraction molaire  $x_k$  ?

Une solution (solide ou liquide) est considérée comme *idéale* si pour les deux constituants du mélange, on a :  $\mu_k = \mu_k^*(T, P) + RT \ln(x_k)$ .

7. À l'équilibre chimique, établir la relation entre les potentiels chimiques du benzène dans la phase liquide et dans la phase solide. Dans cette relation, faire apparaître la fraction molaire en benzène dans le liquide, notée  $x_b$ , ainsi que des potentiels chimiques standard à définir.

<sup>4</sup> Mis au point en 1936 par les chercheurs autrichiens [Ludwig](#) (1891-1951) et [Adelheid](#) (1889-1985) KOFLER

Pour la transformation physico-chimique d'équation  $b(s) = b(\ell)$ , l'équilibre chimique implique que  $\Delta_r G = \mu_b^\ell - \mu_b^s = 0$  ; ce qui donne à  $T$  et  $P^\circ$  :  $\mu_b^\ell = \mu_{b,\ell}^*(T, P^\circ) + RT \ln x_b = \mu_b^s = \mu_{b,s}^*(T, P^\circ)$ .

$\mu_{b,\ell}^*(T, P^\circ) = \mu_{b,\ell}^{\circ*}(T)$  est le potentiel chimique *standard* du benzène **pur** à l'état liquide.

$\mu_{b,s}^*(T, P^\circ) = \mu_{b,s}^{\circ*}(T)$  est le potentiel chimique standard du benzène **pur** à l'état solide.

Donc :  $\mu_{b,\ell}^{\circ*}(T) + RT \ln x_b = \mu_{b,s}^{\circ*}(T) \Rightarrow RT \ln x_b = \mu_{b,s}^{\circ*}(T) - \mu_{b,\ell}^{\circ*}(T)$

**8.** Rappeler l'expression de  $\frac{d}{dT} \left( \frac{\mu_{k,\varphi}^\circ}{T} \right)$ , où  $\mu_{k,\varphi}^\circ$  est le potentiel chimique standard du constituant  $k$  dans la phase  $\varphi$ .

D'après la relation de GIBBS-HELMHOLTZ :

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{\mu_{k,\varphi}^\circ}{T} \right) = -\frac{H_{k,\varphi}^\circ}{T^2}$$

**Remarque :**  $H_{k,\varphi}^\circ$  désigne ici l'enthalpie standard **molaire** du constituant  $k$  dans la phase  $\varphi$ . Il n'est pas forcément nécessaire d'utiliser cette question dans la suite...

**9.** En déduire une relation entre  $\ln x_b$ , l'enthalpie standard de fusion du benzène  $\Delta_{\text{fus}} H_b^\circ$  supposée constante, la température de fusion du benzène  $T_{\text{fus}}(b)$  et la température d'équilibre  $T$ .

Considérons la fusion du benzène *pur*, d'équation :  $b(s) = b(\ell)$ . À l'équilibre, à  $T_{\text{fus}}(b)$  noté  $T^*$  (pour alléger les notations dans les calculs ci-dessous) et sous  $P^\circ$ , on a :

$$\Delta_{\text{fus}} G(T^*, P^\circ) = 0 = \Delta_{\text{fus}} G^\circ(T^*) + RT^* \ln \underbrace{\left( \frac{a(b(\ell))}{a(b(s))} \right)}_0$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{fus}} G^\circ(T^*) = 0 = \Delta_{\text{fus}} H^\circ(T^*) - T^* \Delta_{\text{fus}} S^\circ(T^*) \Rightarrow \Delta_{\text{fus}} S^\circ(T^*) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T^*)}{T^*}$$

**Remarque :** on pouvait aussi utiliser la formule établie dans la **Q7** :  $RT \ln x_b = \mu_{b,s}^{\circ*}(T) - \mu_{b,\ell}^{\circ*}(T)$

Si  $T = T_{\text{fus}}(b) = T^*$  alors la phase liquide est forcément *du benzène pur*, soit  $x_b = 1$  d'où :

$$\underbrace{\mu_{b,s}^{\circ*}(T^*) - \mu_{b,\ell}^{\circ*}(T^*)}_{-\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T^*)} = 0 \Rightarrow \Delta_{\text{fus}} G^\circ(T^*) = 0$$

Le reste du raisonnement est identique à ce qui précède.

D'après la relation de la **Q7** :

$$RT \ln x_b = \mu_{b,s}^{\circ*}(T) - \mu_{b,\ell}^{\circ*}(T) = -\Delta_{\text{fus}} G^\circ(T) = -\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T) + T \Delta_{\text{fus}} S^\circ(T)$$

D'après l'énoncé de la **Q9**,  $\Delta_{\text{fus}} H_b^\circ$  est constante (dans le domaine de température considéré, proche de  $T_{\text{fus}}(b)$ ) ce qui revient à considérer que  $\Delta_{\text{fus}} C_P^\circ \approx 0$  et donc que  $\Delta_{\text{fus}} S^\circ(b)$  est aussi constante :

$$\Delta_{\text{fus}} H^\circ(T) \approx \Delta_{\text{fus}} H^\circ(T_{\text{fus}}(b)) = \Delta_{\text{fus}} H^\circ$$

$$\Delta_{\text{fus}} S^\circ(T) \approx \Delta_{\text{fus}} S^\circ(T_{\text{fus}}(b)) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{T_{\text{fus}}(b)}$$

Donc :

$$RT \ln x_b = \Delta_{\text{fus}} H^\circ \left( \frac{T}{T_{\text{fus}}(b)} - 1 \right) \Rightarrow \ln x_b = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{fus}}(b)} - \frac{1}{T} \right)$$

**Remarque :** si on utilise la relation de la **Q8** :

$$RT \ln x_b = \mu_{b,s}^{\circ*}(T) - \mu_{b,\ell}^{\circ*}(T) \Rightarrow R \ln x_b = \frac{\mu_{b,s}^{\circ*}(T) - \mu_{b,\ell}^{\circ*}(T)}{T}$$

On dérive cette relation par rapport à  $T$ , d'après la **Q8**:  $R \frac{d \ln x_b}{dT} = -\frac{H_{b,s}^\circ - H_{b,l}^\circ}{T^2}$  (\*). Or par définition,  $H_{b,s}^\circ - H_{b,l}^\circ = -\Delta_{\text{fus}} H^\circ$  supposé constant d'après l'énoncé de la **Q9**. Donc, en intégrant la relation (\*) entre  $T$  et  $T_{\text{fus}}(b)$ , il vient :

$$\ln[x_b(T_{\text{fus}}(b))] - \ln(x_b(T)) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{fus}}(b)} - \frac{1}{T} \right)$$

Si  $T = T_{\text{fus}}(b)$  alors la phase liquide est forcément *du benzène pur*, soit  $x_b = 1$  d'où (heureusement) la même relation que celle établie précédemment :

$$\ln x_b = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{fus}}(b)} - \frac{1}{T} \right)$$

**10.** La quantité de phénol étant *très inférieure* à celle du benzène, établir, en justifiant les approximations faites, la relation:  $T_{\text{fus}}(b) - T = \Delta T = K_S \cdot x_p$ , dans laquelle  $K_S$  est une grandeur qui ne contient que des données thermodynamiques *relatives au solvant* ( $\Delta_{\text{fus}} H^\circ$ ,  $T_{\text{fus}}(b)$ ) et  $x_p$  la fraction molaire en phénol.

D'après ce qui précède (**Q9**) :

$$\ln(1 - x_p) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_{\text{fus}}(b)} - \frac{1}{T} \right) = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \frac{\Delta T}{T_{\text{fus}}(b)T} = -\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{R} \frac{\Delta T}{T_{\text{fus}}(b)(T_{\text{fus}}(b) - \Delta T)}$$

Comme  $x_p \ll x_s < 1$  et  $\Delta T = 0,548 \text{ K} \ll T_{\text{fus}}(b) = 282,5 \text{ K}$ , en notant  $T_{\text{fus}}(b) = T_{\text{fus}}$ , on a :

$$-x_p \approx -\frac{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}{RT_{\text{fus}}^2} \Delta T \Rightarrow \Delta T = \underbrace{\frac{RT_{\text{fus}}^2}{\Delta_{\text{fus}} H^\circ}}_{K_S} x_p$$

**11.** Dédurre des résultats expérimentaux la valeur numérique de  $K_S$ .

D'après l'énoncé, la dissolution de 1,00 g de phénol dans 100,00 g de benzène abaisse la température de fusion du mélange de 0,548 °C.

$$\text{Or } x_p = \frac{n_p}{n_p + n_b} = \left( 1 + \frac{n_b}{n_p} \right)^{-1} = \left( 1 + \frac{m_b M_p}{m_p M_b} \right)^{-1}$$

La formule brute du phénol est  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O} \Rightarrow M_p = 6 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 16,0 = 94,0 \text{ g mol}^{-1}$

La formule brute du benzène est  $\text{C}_6\text{H}_6 \Rightarrow M_b = 6 \times 12,0 + 6 \times 1,0 = 78,0 \text{ g mol}^{-1}$

D'où  $x_p = \left( 1 + \frac{100,00 \cdot 94,0}{1,00 \cdot 78,0} \right)^{-1} \approx 8,2 \cdot 10^{-3} \ll 1$  et comme  $\Delta T = 0,548 \text{ °C}$ , il vient :

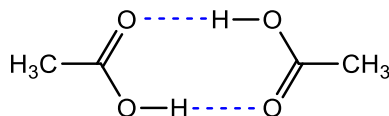
$$K_S = \frac{\Delta T}{x_p} = \frac{0,548}{8,2} \cdot 10^3 \approx 66,6 \text{ K}$$

### **Application à la détermination de la valeur d'une constante d'équilibre**

En solution dans le benzène, l'acide acétique (acide éthanoïque), noté AH, se dimérise partiellement sous forme  $(\text{AH})_2$  selon l'équilibre d'équation :  $2 \text{AH}(\text{solv}) = (\text{AH})_2(\text{solv})$ . La température de fusion d'une solution de fraction molaire initiale en acide acétique =  $2 \cdot 10^{-2}$  dans le benzène, est de 4,5 °C. On admettra que l'acide acétique n'est pratiquement pas dissocié dans ce milieu.

**12.** Proposer une formule pour le dimère  $(\text{AH})_2$ . Préciser en particulier la nature des interactions entre les deux molécules AH.

Pour le dimère, on peut proposer la formule suivante :



Les interactions intermoléculaires attractives symbolisées en bleu sont des **liaisons hydrogènes** (cf *Annexe 1, p. 11 de ce corrigé*).

**13.** Exprimer les fractions molaires de AH et (AH)<sub>2</sub> en fonction de la fraction  $\alpha$  d'acide dimérisé (rapport entre la quantité d'acide disparue et la quantité d'acide initiale).

On fait un tableau d'avancement :

	$2 \text{ AH}(\text{solv}) = (\text{AH})_2(\text{solv})$		
<b>état initial</b>	$n_0$		$0$
<b>état final</b>	$n_0 - 2\xi$		$\xi$
	$n_0(1 - \alpha)$		$\frac{n_0\alpha}{2}$

Avec  $\alpha = \frac{2\xi}{n_0} \leq 1$ .

**14.** En reprenant les calculs effectués aux **Q10** et **Q11**, calculer la valeur de  $\alpha$ .

On admet que la formule de la **Q10** se généralise ici à plusieurs solutés, d'où :

$$\Delta T = K_S(x_{\text{AH}} + x_{(\text{AH})_2})$$

Avec  $x_{\text{AH}}$  et  $x_{(\text{AH})_2} \ll x_b$ .

$$\text{De plus, } x_{\text{AH}}(i) = \frac{n_0}{n_0 + n_b} = \frac{1}{1 + \frac{n_b}{n_0}} \Rightarrow \frac{n_b}{n_0} = \frac{1}{x_{\text{AH}}(i)} - 1, \quad x_{\text{AH}}(f) = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1-\frac{\alpha}{2}) + n_b}$$

$$\text{De même, } x_{(\text{AH})_2}(f) = \frac{\frac{n_0\alpha}{2}}{n_0(1-\frac{\alpha}{2}) + n_b}$$

$$\Rightarrow x_{\text{AH}} + x_{(\text{AH})_2} = \frac{1 - \frac{\alpha}{2}}{(1 - \frac{\alpha}{2}) + \frac{n_b}{n_0}} = \frac{1 - \frac{\alpha}{2}}{(1 - \frac{\alpha}{2}) + \frac{1}{x_{\text{AH}}(i)} - 1} = \frac{1 - \frac{\alpha}{2}}{\frac{1}{x_{\text{AH}}(i)} - \frac{\alpha}{2}}$$

$$\Delta T = K_S(x_{\text{AH}} + x_{(\text{AH})_2}) = K_S \left( \frac{1 - \frac{\alpha}{2}}{\frac{1}{x_{\text{AH}}(i)} - \frac{\alpha}{2}} \right) \Rightarrow \left( \frac{1}{x_{\text{AH}}(i)} - \frac{\alpha}{2} \right) \Delta T = \left( 1 - \frac{\alpha}{2} \right) K_S$$

$$\Rightarrow \frac{\alpha}{2} (K_S - \Delta T) = K_S - \frac{\Delta T}{x_{\text{AH}}(i)} \Rightarrow \alpha = 2 \left( \frac{K_S - \frac{\Delta T}{x_{\text{AH}}(i)}}{K_S - \Delta T} \right) = 2 \left( \frac{66,6 - \frac{1,0}{2 \cdot 10^{-2}}}{66,6 - 1,0} \right) \approx 0,51$$

On vérifie que :

$$x_{\text{AH}} = \frac{n_0(1-\alpha)}{n_0(1-\frac{\alpha}{2}) + n_b} = \frac{1-\alpha}{1-\frac{\alpha}{2} + \frac{n_b}{n_0}} = \frac{1-\alpha}{1-\frac{\alpha}{2} + \frac{1}{x_{\text{AH}}(i)} - 1} = \frac{1-\alpha}{\frac{1}{x_{\text{AH}}(i)} - \frac{\alpha}{2}} \approx 1 \cdot 10^{-2}$$

$$x_{(\text{AH})_2} = \frac{\frac{\alpha}{2}}{\frac{1}{x_{\text{AH}}(i)} - \frac{\alpha}{2}} \approx 5 \cdot 10^{-3} \Rightarrow x_b \approx 0,985 \gg x_{\text{AH}}, x_{(\text{AH})_2}$$

### Données

Masses molaires :  $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(\text{C}) = 12,0 \text{ g mol}^{-1}$  ;  $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g mol}^{-1}$

## Annexe 1 : Liaison hydrogène

### 1. Définition selon IUPAC<sup>5</sup>

« A form of association between an electronegative atom and a hydrogen atom attached to a second, relatively electronegative atom. It is best considered as an electrostatic interaction, heightened by the small size of hydrogen, which permits proximity of the interacting dipoles or charges. Both electronegative atoms are usually (but not necessarily) from the first row of the Periodic Table, i.e. N, O or F. Hydrogen bonds may be inter-molecular or intramolecular. With a few exceptions, usually involving fluorine, the associated energies are less than 20 – 25 kJ mol<sup>-1</sup>. »

Type d'association entre un atome électronégatif et un atome d'hydrogène lié à un atome relativement électronégatif. C'est une interaction de nature principalement électrostatique, permise par la petite taille de l'atome d'hydrogène qui permet une petite distance avec des dipôles ou des charges. Les deux atomes électronégatifs sont usuellement (mais pas nécessairement) de la deuxième période du tableau périodique, par exemple N, O ou F. Une liaison hydrogène peut être inter- ou intramoléculaire. À de rares exceptions près, impliquant la plupart du temps des atomes de fluor, les énergies associées à une liaison hydrogène sont plus petites que 20 – 25 kJ mol<sup>-1</sup>.

### 2. Définition plus générale

Une liaison hydrogène (ou liaison H) est une interaction attractive entre un *donneur* de proton (ou donneur de liaison H) X-H et un *accepteur* de proton (ou accepteur de liaison H ou *protophile*) Y *dans la même molécule* ou *dans deux molécules différentes*. On peut symboliser une liaison hydrogène de la manière suivante :



Selon la définition conventionnelle (IUPAC) de la liaison hydrogène, l'atome d'hydrogène est lié à un atome X électronégatif tel que N, O et F. Y est soit un atome électronégatif, soit un atome dans une région de la molécule riche en électrons.

Une liaison hydrogène telle que X-H...Y entraîne une *augmentation* de la longueur de la liaison X-H. Par conséquent, on observe alors un décalage significatif vers le rouge (*i.e.* le nombre d'onde  $\bar{\nu}$  *diminue*) des fréquences vibrationnelles d'élongation de la liaison X-H en infra-rouge (de l'ordre de 100 cm<sup>-1</sup>).

En RMN-<sup>1</sup>H, la formation d'une liaison H telle que X-H...Y *diminue* le déplacement chimique du proton impliqué dans cette liaison H.

Toutefois, les résultats expérimentaux et les études théoriques montrent que *même la liaison C-H* peut être impliquée dans une liaison hydrogène en tant que *donneur* de liaison H et que des électrons  $\pi$  peuvent aussi jouer le rôle d'*accepteur de liaison H* dans de nombreuses liaisons hydrogène (les liaisons H *faibles* cf ci-dessous).

On peut *schématiquement* distinguer trois sortes de liaisons H : Les liaisons H *fortes*, *modérées* et *faibles*.

La force des liaisons H *fortes* va de 60 à 170 kJ mol<sup>-1</sup>.

Celle des liaisons H *modérées* va de 17 à 60 kJ mol<sup>-1</sup> (**majorité des liaisons H vues en Licence-Master**)

Celle des liaisons H *faibles* va de 4 à 17 kJ mol<sup>-1</sup>.

<sup>5</sup> International Union of Pure and Applied Chemistry = Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée = UICPA

Les propriétés de ces trois types de liaison H sont listées dans le tableau ci-après :

Liaisons H	fortes	modérées	faibles
Nature de l'interaction	fortement covalente	majoritairement électrostatique	électrostatique
Longueurs de la liaison H H...Y en pm	120 - 150	150 - 220	> 220
Allongement de la liaison X-H (pm)	8 - 25	2 - 8	< 2
$\ell(X-H)$ vs $\ell(H\cdots Y)$ (distances)	$\ell(X-H) \approx \ell(H\cdots Y)$	$\ell(X-H) < \ell(H\cdots Y)$	$\ell(X-H) \ll \ell(H\cdots Y)$
Directionnalité	forte	modérée	faible
Angle XHY	170 – 180°	> 130°	> 90°
Énergie de la liaison H (kJ mol <sup>-1</sup> )	60 - 170	17 - 60	4 – 17
Décalage relatif en IR (cm <sup>-1</sup> )	25%	10-25%	< 10%

### 3. Exemples

On a vu dans les § 1 et 2, que lorsque coexistent dans un milieu donné des groupes du type –A–H pour les uns et –B pour les autres (où A et B sont *en général* des atomes petits et très électronégatifs, très souvent F, O et N), alors il peut s'établir entre ces groupes une *interaction attractive* appelée *liaison hydrogène*.



**Figure 1**

Dans la figure 1 ci-dessus, le trait pointillé bleu symbolise une liaison hydrogène.

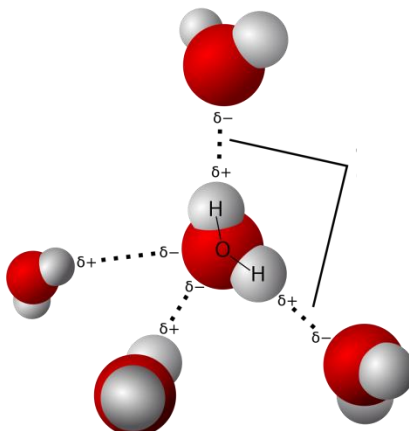
Le groupe –A–H est appelé « *donneur* de liaison hydrogène ».

Le groupe –B est appelé « *accepteur* de liaison hydrogène » ou « *protophile* »

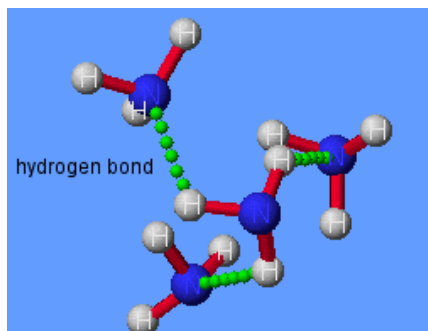
Par exemple, on peut citer :

- F-H...F<sup>-</sup> : 161,5 kJ mol<sup>-1</sup>, liaison H *très forte*, à caractère principalement covalent, présente *uniquement* dans l'ion [bifluorure](#) HF<sub>2</sub><sup>-</sup> qu'il convient alors d'écrire [F-H-F]<sup>-</sup> car les deux liaisons F-H ont *même longueur* (114 pm) : on se trouve ici dans la gamme des liaisons *covalentes* (100 – 1000 kJ mol<sup>-1</sup>). Il est à noter que la cohésion entre les trois atomes de l'ion HF<sub>2</sub><sup>-</sup> provient d'une liaison à 4 électrons pour 3 centres (trois atomes) qui *échappe totalement* à la description de cet ion par le formalisme de LEWIS.
- O-H...N : ≈ 29 kJ mol<sup>-1</sup> : par exemple H-O-H...NH<sub>3</sub>
- O-H...O : ≈ 21 kJ mol<sup>-1</sup> : par exemple H-O-H... H-O-H, R-O-H... H-O-R', H-O-H... H-O-R
- N-H...N : ≈ 13 kJ mol<sup>-1</sup> : par exemple H<sub>2</sub>N-H...NH<sub>3</sub>
- N-H...O : ≈ 8 kJ mol<sup>-1</sup> : par exemple R-(C=O)-N-H...OH<sub>2</sub>
- H-O-H...OH<sub>3</sub><sup>+</sup> : ≈ 18 kJ mol<sup>-1</sup>

- **L'eau** : chaque atome d'oxygène peut être engagé dans *deux* liaisons hydrogène



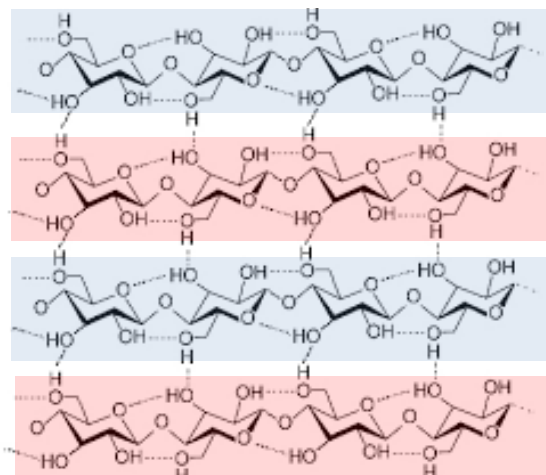
- **L'ammoniac** : chaque atome d'azote ne peut être engagé que dans une liaison hydrogène (en vert dans la figure ci-dessous).



- **L'éthanol** : Comme dans le cas de l'eau, chaque atome d'oxygène peut être engagé dans *deux* liaisons hydrogène.

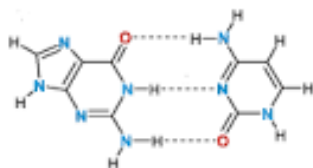


- **La cellulose** : La cellulose est constituée de macromolécules linéaires dont le motif de base dérive du D-glucopyranose. Dans la figure ci-après sont représentés l'enchaînement de quatre motifs pour quatre macromolécules (deux sous fond bleu et deux sous fond rouge). Comme ces macromolécules comportent de nombreux atomes d'oxygène et de nombreuses liaisons O–H, il peut se former en les macromolécules de nombreuses liaisons hydrogène (intra et intermoléculaires).

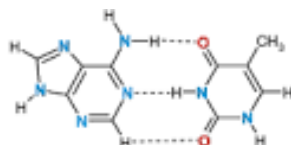


Le papier est constitué de cellulose. Lorsque du papier est mis au contact de l'eau, des molécules d'eau s'intercalent entre les macromolécules de cellulose, ce qui fragilise le papier.

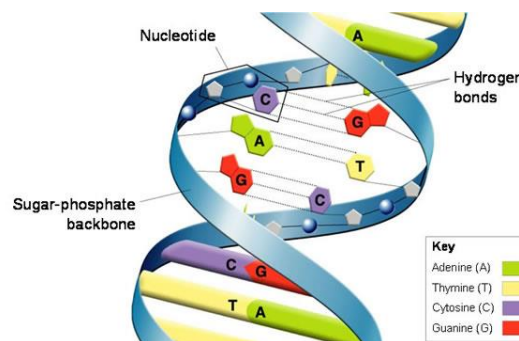
• L'ADN :



Guanine - Cytosine



Adénine - Thymine

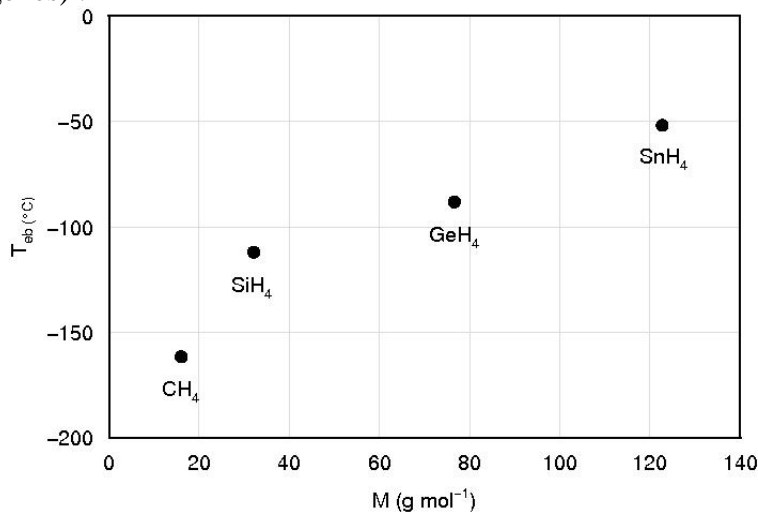


Double hélice d'ADN

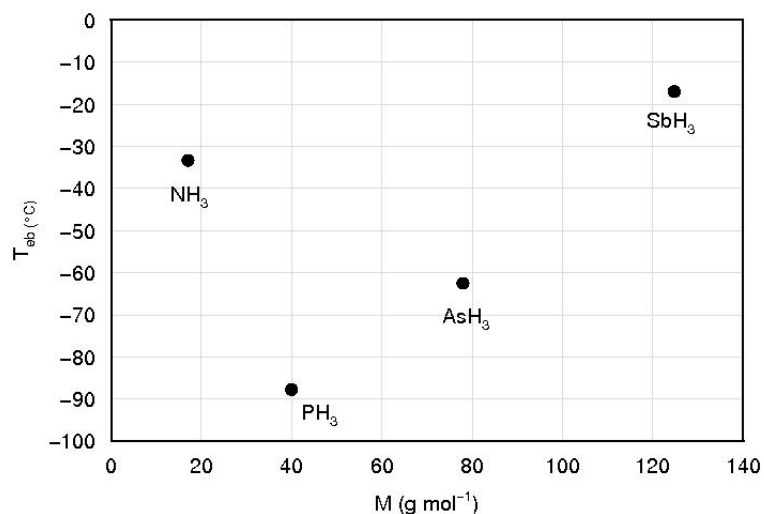
4. Liaison hydrogène et température de changement d'état

On donne ci-dessous les températures d'ébullition de composés du type  $XH_n$  où X est un atome des colonnes 14, 15, 16 et 17 :

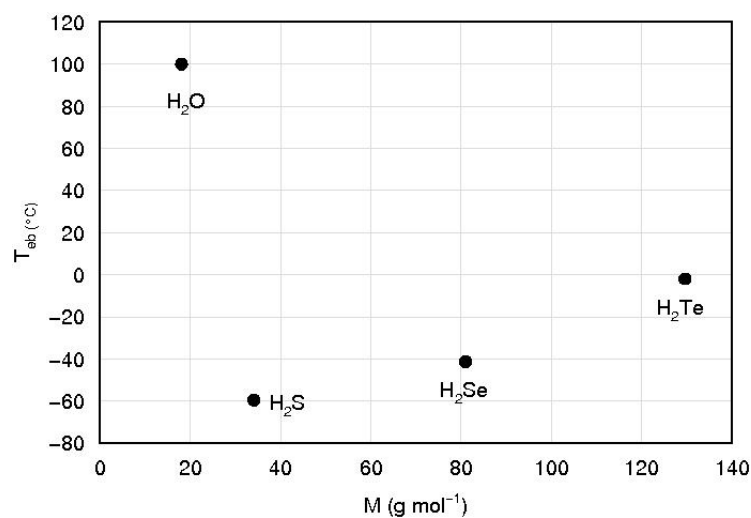
Colonne 14 (cristallogènes) :



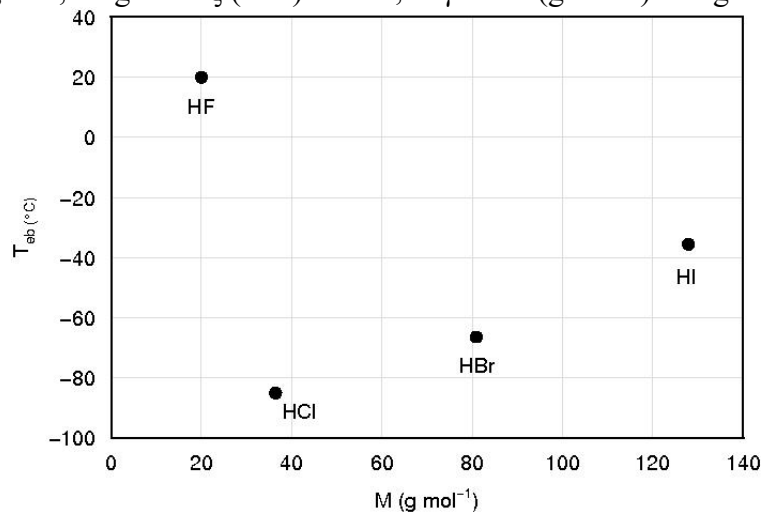
**Colonne 15** (pnictogènes, du grec *πνίγειν* (*pnigein*) signifiant « asphyxier » ou « étouffer ») :



**Colonne 16** (Chalcogènes, du grec *chalcos* « minerais » et *γεννάω* (*gennán*) « engendrer ») :



**Colonne 17** (Halogènes, du grec *ἅλς* (*hals*) « sel », et *γεννάω* (*gennán*) « engendrer ») :



À 25 °C,  $k_B T \approx 4 \cdot 10^{-21}$  J, l'énergie d'une liaison H étant de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-20}$  J, *largement* (7,5 fois) *supérieure* à l'agitation thermique, l'énergie de cohésion de la liaison H peut donc expliquer que l'eau soit liquide à 20 °C.

L'évolution de nombreuses grandeurs physiques comme :

- les températures d'ébullition (à masse molaire constante, évidemment !)
- les enthalpies standard de changement d'état
- les températures de fusion

des différents composés s'expliquent, dans des séries homologues, par l'évolution des forces de VAN DER WAALS. Par exemple, pour les composés hydrogénés apolaires des éléments de la colonne 14 de la classification périodique (CH<sub>4</sub> à SnH<sub>4</sub>), la température de fusion croît avec la période de l'élément, ce qui peut s'interpréter par l'augmentation de la *polarisabilité* de la molécule par augmentation de la taille de l'atome central (seules les forces de dispersion, ou forces de LONDON, peuvent expliquer la cohésion des liquides et solides – plus cohérents – correspondants puisque les molécules sont apolaires).

Cette évolution se retrouve pour les composés hydrogénés polaires des éléments des autres groupes, avec une *nette différence* pour NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O et HF, pour lesquels les températures d'ébullition sont « anormalement » élevées. Pour ces derniers composés, il y a en fait une interaction attractive supplémentaire entre les molécules, c'est la *liaison hydrogène*.

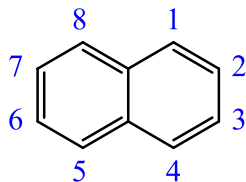
Parmi les faits expérimentaux pouvant être expliqués par la liaison hydrogène, on peut encore citer :

- la différence de solubilité et de pK<sub>a</sub> dans l'eau entre les acides Z- et E-butènedioïque, *resp.* l'acide maléique ( $s_{\text{eau}} = 780 \text{ g L}^{-1}$  à 25 °C, pK<sub>a</sub> = 1,83 et 6,07) et l'acide fumarique ( $s_{\text{eau}} = 4,9 \text{ g L}^{-1}$  à 20 °C et  $6,3 \text{ g L}^{-1}$  à 25 °C, pK<sub>a</sub> = 3,03 et 4,44)
- la différence de températures d'ébullition des *ortho*- et *para*-hydroxybenzaldéhydes : *resp.* T<sub>eb</sub>(ortho) = 197°C et T<sub>eb</sub>(para) = 310°C
- la mobilité des ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> dans l'eau très supérieure aux autres ions
- la dimérisation des acides carboxyliques en phase gazeuse ou en solvant apolaire
- la conformation préférentielle de l'éthane-1,2-diol

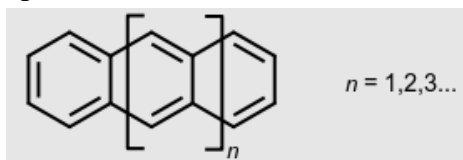
La liaison hydrogène est responsable de l'essentiel des propriétés de l'eau. Mais elle intervient aussi en milieu biologique : elle assure notamment la structure tridimensionnelle des protéines, et des acides ribo- et désoxyribonucléiques, qui permettent le maintien et la transmission du patrimoine génétique de la cellule. La perte de certaines liaisons H par modification locale de la structure induit des transmissions erronées, sources de troubles graves pour la cellule (c'est un des processus de cancérisation). Autre point important, les liaisons hydrogène permettent la mise en place dans les sites actifs des enzymes de différentes molécules, assurant ainsi une stéréospécificité et une chimiosélectivité extrême pour les réactions enzymatiques. On peut signaler un autre phénomène essentiel permis par l'existence des liaisons hydrogène : le transfert de protons au sein d'un site actif enzymatique ; un exemple est donné ci-dessous où différents acides aminés, apparemment éloignés dans la structure de la protéine, interviennent dans un mécanisme.

## Annexe 2 : le naphthalène et ses dérivés

Le naphthalène est un hydrocarbure aromatique dont la formule, ainsi que la numérotation des atomes de carbone liés à un atome d'hydrogène,<sup>6</sup> est représentée ci-dessous :

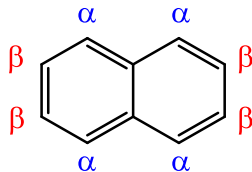


La formule ci-dessus a été proposée pour la première fois en 1868 par le chimiste allemand Emil ERLLENMEYER (1825-1909). Le naphthalène est le plus petit des *acènes*, qui sont des hydrocarbures aromatiques polycycliques obtenus formellement en fusionnant *linéairement* des cycles benzéniques (contrairement aux phénacènes et aux hélicènes) :

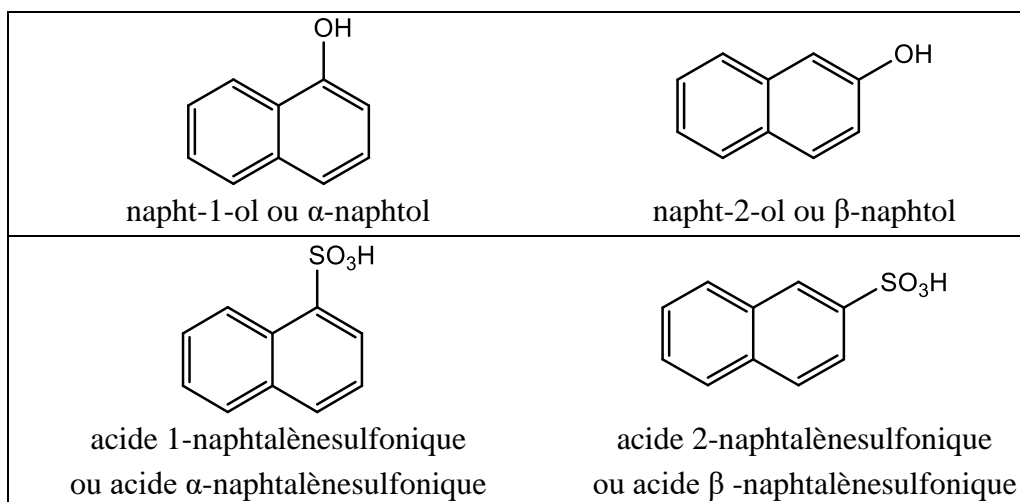


Le naphthalène est *aromatique*, ce qui signifie que la molécule de naphthalène a une stabilité (due à la délocalisation électronique) significativement supérieure à celle d'une *structure localisée hypothétique* telle que celle représentée ci-dessus. La méthode la plus utilisée pour déterminer l'aromaticité d'un composé est l'observation de la diatropicité dans le spectre  $^1\text{H-NMR}$ . Tous les composés aromatiques ne respectent pas forcément la règle des  $(4n+2) e^- \pi$  de HÜCKEL.

Par symétrie, on peut classer les atomes d'hydrogène en deux groupes : les atomes d'hydrogènes  $\alpha$  et les atomes d'hydrogènes  $\beta$ , cf figure ci-dessous.

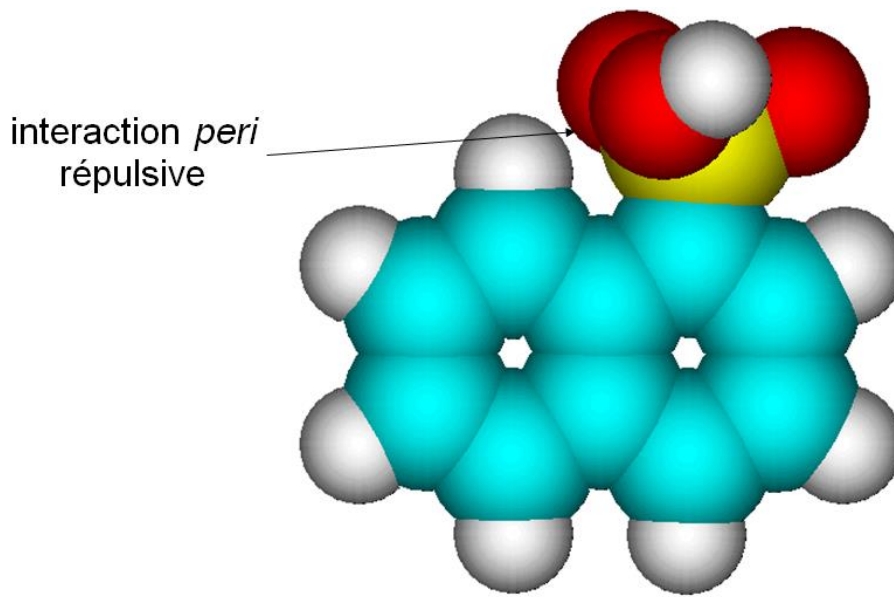


Par extension, on parlera des positions  $\alpha$  et  $\beta$  pour des naphthalènes monosubstitués :

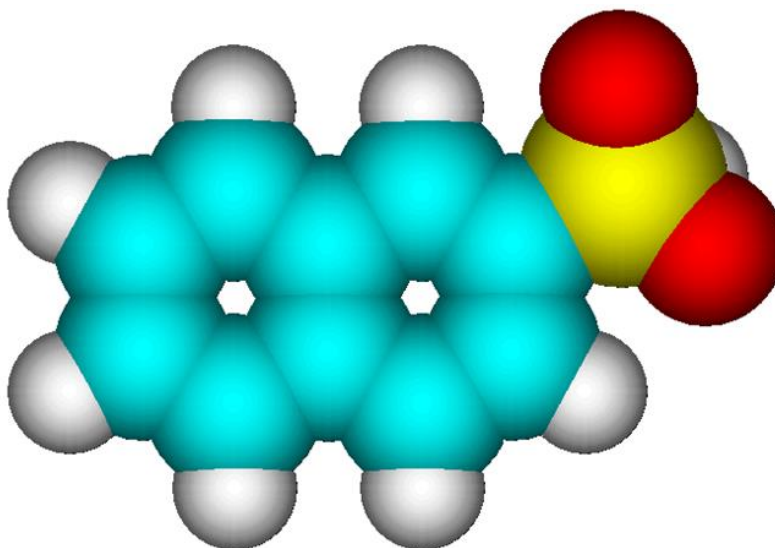


<sup>6</sup> Cette numérotation est également utilisée pour les dérivés du naphthalène

Dans la molécule de naphthalène (ainsi que pour ses dérivés), les positions 1 et 8 (ou 4 et 5) sont dites « en péri » tandis que les positions 1 et 2 ; 3 et 4 ; 5 et 6 et 7 et 8 sont dites « en ortho ». D'un point de vue géométrique, deux substituants en péri l'un de l'autre sont beaucoup plus proches que deux substituants en ortho. L'interaction répulsive (donc déstabilisante) entre deux substituants en péri l'un de l'autre est appelée « interaction péri ». On détaille ceci dans l'exemple des acides 1- et 2-naphtalènesulfonique ci-dessous : dans l'acide 1-naphtalènesulfonique, on a une interaction péri répulsive entre un atome d'hydrogène et un substituant  $-SO_3H$  *en péri*. Dans l'acide 2-naphtalènesulfonique, on n'a pas une telle interaction répulsive. Il s'ensuit que la molécule d'acide 1-naphtalènesulfonique est moins stable que la molécule d'acide 2-naphtalènesulfonique.



Acide 1-naphtalènesulfonique



Acide 2-naphtalènesulfonique