

Corrigé exercice 17

ÉTUDE D'UNE OXYDATION

1) L'eau solvate très bien les ions car elle est **polaire** ($\mu \approx 1,8 \text{ D}$). Il se crée donc des **interactions ion-dipôle** entre la molécule d'eau et les ions ClO^- .

Ces interactions s'apparentent à des **liaisons hydrogène**, car ce sont les atomes H de l'eau qui viennent s'accoler aux anions ClO^- .

De plus, l'eau possède un pouvoir dissociant élevé ($\epsilon \approx 80$) : l'eau sépare bien l'ion ClO^- de son cation, probablement l'ion Na^+ .

2) L'éthanoate d'éthyle ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) est un ester, solvant polaire possédant des chaînes carbonées. Il dissout donc bien le diphénylméthanol qui possède les mêmes caractéristiques.

Notons que l'eau ne dissout que très peu le diphénylméthanol à cause des deux cycles phényle fortement hydrophobes.

L'éthanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) dissoudrait également très bien le diphénylméthanol... mais c'est un alcool, il serait donc, comme lui, sensible à la réaction d'oxydation et serait oxydé en éthanal voire en acide éthanoïque.

Ne pas oublier qu'un solvant doit posséder des caractéristiques appropriées à la dissolution des solutés, mais qu'il ne doit pas être attaqué lui-même par les réactifs !

3) L'eau dissout très bien l'hypochlorite de sodium (ions ClO^- et Na^+) et très mal le diphénylméthanol (PhCHOHPh), comme on l'a dit précédemment.

Pour l'acétate d'éthyle, c'est le contraire : il dissout bien le diphénylméthanol et très mal les ions (il fait partie des solvants aprotiques peu polaires et surtout peu dissociants, sa constante diélectrique ne vaut qu'environ $\epsilon \approx 8$).

Les réactifs ne sont donc pas dans la même phase :
- le diphénylméthanol est en phase organique ;
- les ions hypochlorite sont en phase aqueuse.

4) L'ion tétrabutylammonium est une espèce amphiphile, c'est-à-dire à la fois hydrophile et hydrophobe :

- il est soluble dans l'eau, car c'est un ion (bien solvato, ainsi que son anion associé, ions bien dissociés) ;

- il est soluble en phase organique à cause de ses quatre chaînes carbonées, qui s'associent bien avec celles de l'acétate d'éthyle.

Notons que dissous dans l'acétate d'éthyle, il reste associé à son anion sous forme de paires d'ions, car l'acétate d'éthyle est très peu dissociant.

5) L'ion tétrabutylammonium est un **catalyseur de transfert de phase** : étant soluble dans les deux phases, il passe facilement d'une phase à l'autre. Lorsqu'il passe en phase organique, il entraîne avec lui un anion, qui peut être l'ion HSO_4^- , mais aussi l'ion ClO^- .

Cela permet à une certaine quantité d'ions ClO^- de se trouver présents dans la phase organique, où ils peuvent rencontrer le diphénylméthanol pour réagir.

Notons qu'à l'issue de la réaction, c'est l'ion Cl^- qui remplace l'ion ClO^- . Il pourra y avoir un nouvel échange d'anions lorsque la paire d'ions retournera en phase aqueuse, et ainsi de suite.

Remarque : des simulations ont montré que les échanges d'ions et la réaction d'oxydoréduction se produisaient malgré tout à proximité de l'interface entre les deux phases.

6) La silice, SiO_2 , utilisée en chromatographie, est constituée de minuscules grains compactés déposés sur une plaque. La surface des grains est constituée de liaisons SiOSi coudées, c'est une surface très polaire.

Lorsque l'éluant, comportant des constituants dissous, migre sur la plaque, les molécules les plus polaires et protogènes sont davantage retenues par la plaque, et ont donc un rapport frontal

(migration par rapport à l'éluant) plus faible que des molécules moins polaires ou non protogènes.

7) Le diphénylméthanol possède un groupe OH **capable de réaliser des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène en surface de la silice**, ce qui n'est pas le cas de la diphénylcétone. Cette dernière est donc moins retenue par la silice et migre davantage.