

FORCES INTERMOLECULAIRES - SOLVANTS MOLECULAIRES

□ EXERCICE 8

2. LIAISON HYDROGENE ET ACIDITE

Q4. Dans l'acide fumarique, chaque groupe carboxyle $-CO_2H$ attire les électrons de l'autre groupe carboxyle, à cause de son pouvoir inductif $+I$; les deux liaisons OH sont ainsi affaiblies, ce qui renforce la première acidité de l'acide fumarique, c'est-à-dire son aptitude à céder un proton. On s'attend donc à un pK_{a1} plus faible pour l'acide fumarique que pour l'acide éthanoïque.

Q5. L'effet inductif du groupe carboxyle est d'autant plus important que le groupe sur lequel il s'exerce est proche. Dans le cas de l'acide heptanedioïque, les deux fonctions acide carboxylique sont trop éloignées l'une de l'autre pour que l'effet inductif ait une influence sur les pK_a .

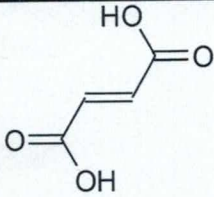
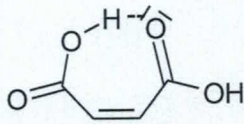
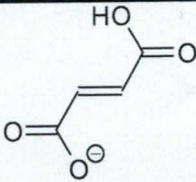
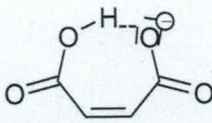
Q6. On utilise l'acide fumarique $EH_{2(aq)}$ comme référence.

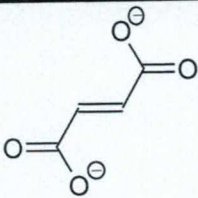
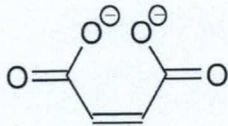
On remarque que l'ampholyte $ZH_{(aq)}^-$ est beaucoup plus stabilisé que le diacide $ZH_{2(aq)}$ dans la mesure où la liaison hydrogène qui se forme dans le chélate $ZH_{(aq)}^-$ fait intervenir un atome d'oxygène portant une charge négative. Cette stabilisation explique pourquoi on forme plus facilement (d'un point de vue thermodynamique) $ZH_{(aq)}^-$ à partir de $ZH_{2(aq)}$ que $EH_{(aq)}^-$ à partir de $EH_{2(aq)}$. On a donc :

$$pK_a^{ZH_2 / ZH^-} < pK_a^{EH_2 / EH^-}$$

On remarque par ailleurs une déstabilisation de $Z_{(aq)}^{2-}$ d'origine électrostatique due à la proximité des deux charges négatives portées par deux atomes d'oxygène. Il est donc plus difficile, d'un point de vue thermodynamique, d'arracher un proton à $ZH_{(aq)}^-$ qu'à $EH_{(aq)}^-$; cela revient à dire que $EH_{(aq)}^-$ est un acide plus fort que $ZH_{(aq)}^-$. On a ainsi :

$$pK_A^{EH^- / E^{2-}} < pK_A^{ZH^- / Z^{2-}}$$

 Acide fumarique $EH_{2(aq)}$	 Acide maléique $ZH_{2(aq)}$
	

Hydrogénofumarate $EH_{(aq)}^-$	Hydrogénomaléate $ZH_{(aq)}^-$
 Fumarate $E_{(aq)}^{2-}$	 Maléate $Z_{(aq)}^{2-}$

□ EXERCICE 9 – EXTRAIT CENTRALE SUPELEC PC 2013

II.A.1) a) Les halogènes qui sont les éléments de la colonne 17 sont plus électronégatifs que l'hydrogène. Les composés hydrogénés (HX) de la colonne 17 sont donc polaires alors que ceux (H_4Y) de la colonne 14 sont apolaires en raison de la géométrie des molécules de type AX_4 . Les interactions de Van der Waals entre molécules de HX sont plus importantes qu'entre molécules H_4Y . Lors de l'ébullition, il y a rupture partielle de ces interactions, il faut fournir plus d'énergie, ici sous forme thermique, aux composés HX.

II.A.1) b) Lorsque l'on passe de Cl à I, la taille de X et donc la polarisabilité de la liaison HX croissent. Il en est de même des interactions de Van der Waals, en ce qui concerne l'induction (Debye) et la dispersion (London).

II.A.1) c) Le fluor, élément de petite taille et de forte électronégativité, participe à des liaisons hydrogène importantes qui sont à l'origine de températures de changements d'état « anormalement » élevées.

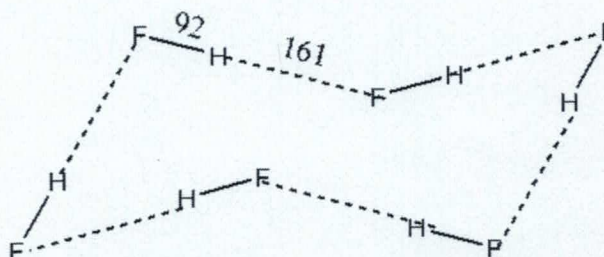
II.A.2) a) L'association résulte de liaisons hydrogène entre molécules de HF.

II.A.2) b)



II.A.2) c) et d)

La distance de 92 pm correspond à une longueur de liaison covalente, celle de 161 pm correspond à une longueur de liaison hydrogène.



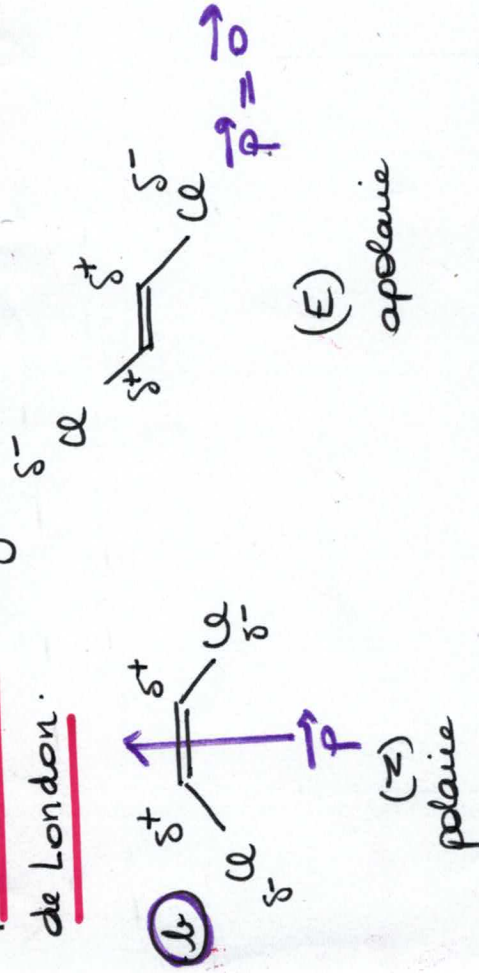
Les liaisons hydrogène, plus faibles que les liaisons covalentes sont plus longues que ces dernières.

□ EXERCICE 10 – CCM

- 1 Propanone/silice : interactions de **Keesom**, **Debye** et **London** + **liaisons hydrogène** (la propanone est polaire).
Hexane/silice : interactions de **Debye** et de **London** (l'hexane est apolaire).
Eau/silice : **Liaisons hydrogènes** + interactions de **Keesom**, **Debye** et **London**.
- 2 La silice possédant des atomes d'hydrogène liés à des atomes d'oxygène, plus un solvant pourra réaliser de liaisons hydrogène plus son pouvoir éluant sera grand.
Dans l'ordre, il y a donc les solvants **aprotiques apolaires** (hexane, tétrachlorométhane), puis les solvants **aprotiques polaires non protophiles** (dichlorométhane), puis les solvants **aprotiques polaires et protophiles** (éther diéthylique, propanone) et enfin les **solvants protiques** (méthanol, eau).
Le pouvoir éluant du tétrachlorométhane est plus grand que celui de l'hexane car il est plus polarisable donc son interaction avec la silice est plus grande.
Le pouvoir éluant de la propanone (respectivement de l'eau) est plus grand que celui de l'éther diéthylique (respectivement de l'éthanol), car son moment dipolaire est plus grand.
- 3 – Le méthanol $\text{CH}_3\text{-OH}$ est un solvant **polaire**, **protique** et **dissociant**.
– Le méthanol permet de solubiliser :
 - La vanilline et le produit (les deux possèdent des groupes -OH) grâce à son caractère polaire et protique.
 - Des composés ioniques comme NaBH_4 grâce à son caractère dissociant.
- 4 a) Le brut réactionnel contient le **produit** avec des **restes de la vanilline** de départ.
La tache correspondant à C est plus basse que celle correspondant à A car le produit fait plus de **liaisons hydrogène** avec la silice que la vanilline (il a deux groupes -OH).
b) Le mélange cyclohexane/éthanoate d'éthyle en proportions 30/70 possède un pouvoir éluant plus grand que le mélange utilisé dans le document 2 (proportion du constituant polaire plus grande). Les taches seront situées dans le même ordre (C plus basse que A) mais elles seront **situées plus haut** sur le chromatogramme (et plus rapprochées).

Exercice 1

a) Ici, les T_{eb} augmentent avec la taille de la molécule, donc avec la polarisabilité : augmentation des interactions de London.

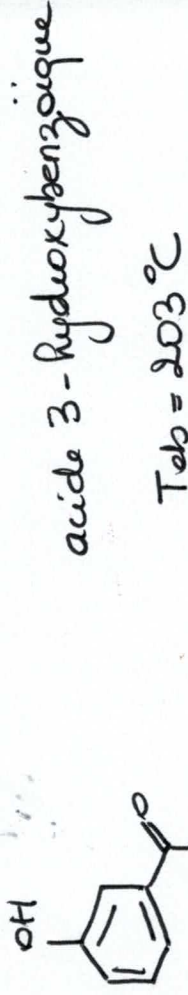
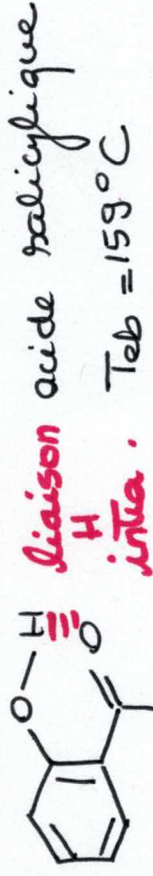


Ces deux diastéréoisomères ont la même taille donc la même polarisabilité.

(Mais) l'un est polaire, l'autre non.

Il y a donc des interactions de Keesom qui apparaissent en plus pour l'isomère (Z) $\rightarrow T_{eb} \uparrow$.

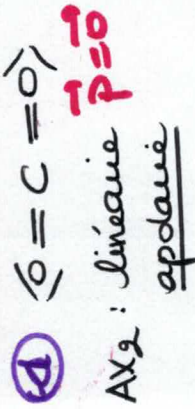
Exercice 2



Il y a des liaisons H intra dans l'acide salicylique, ce qui diminue le nombre de liaisons H inter. Ce n'est pas le cas dans le 2^{me} composé.

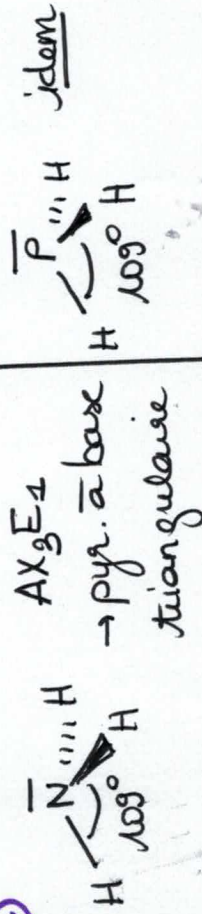
T_{eb} est plus élevée pour le composé qui présente le plus de liaisons H inter.

Exercice 4.



SO_2 est polaire donc plus soluble dans l'eau (solvant polaire) que CO_2 , apolaire

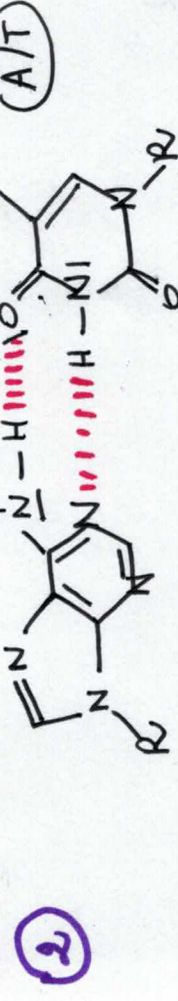
②



Les 2 molécules sont polaires. Par contre, NH_3 peut créer des liaisons H avec l'eau alors que PH_3 ne le peut pas $\rightarrow$ ↑ de la solubilité.

Exercice 5

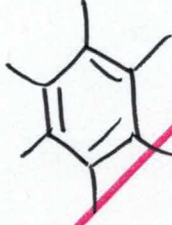
① Deux brins d'ADN sont liés par liaisons H.



Exercice 6

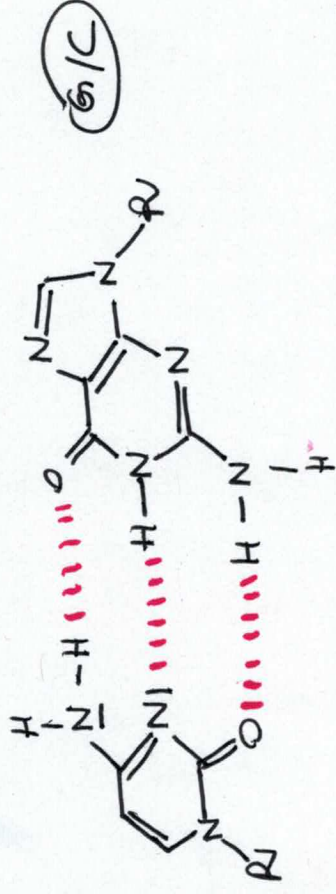
Dans un plan, les liaisons sont covalentes. Les plans sont liés par des liaisons faibles et peuvent glisser facilement les uns par rapport aux autres.
 $\rightarrow$ après lubrifiantes.

Lorsqu'on écarte au rayon, la mine de graphite appuyée dépose des plans de graphite.



Exercice 7

Les ions sont solubles dans l'eau (interaction charge-ions / dipôle de l'eau) mais pas dans les solvants organiques.



Exercice 7

l'éther A est soluble en phase orga.

- K^+ peut interagir avec A en se plaçant dans la cavité.

~~L'ion K^+ complexé peut alors passer en phase organique en entraînant MnO_4^- (pour assurer l'électroneutralité).~~

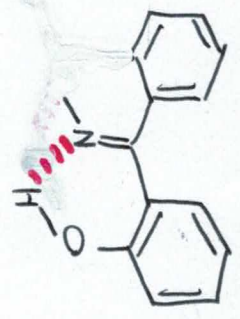
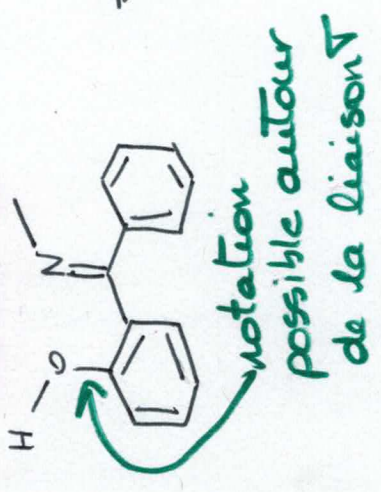
1 Il faut un solvant non miscible à l'eau dans lequel $LiCO_2H$ soit soluble : le dichlorométhane.

2. Extraction avec une ampoule à décanter.

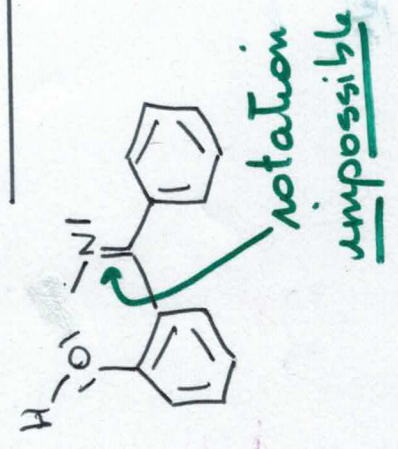
Voir fiche TP orga.

- Ici, le dichlorométhane est + dense que l'eau $\rightarrow$ il constitue la phase inférieure.
- Une extraction multiple est plus efficace qu'une extraction simple.

Exercice 6



Liaison H intra



Pas de liaisons H intra donc plus de liaisons H inter

$\rightarrow$ Tel plus élevée car plus de cohésion entre molécules.