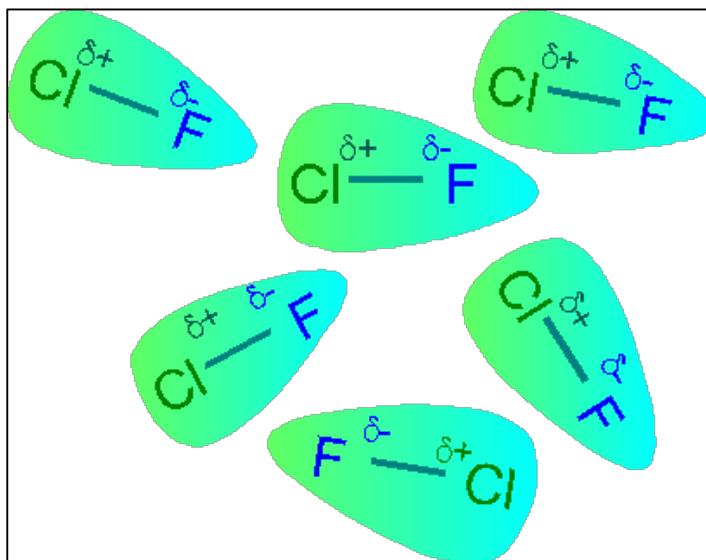


Forces intermoléculaires

Solvants moléculaires



Attitudes / Conseils

- ☐ Etudier la polarité de deux molécules pour en déduire les interactions de van der Waals qui peuvent s'établir entre elles.
- ☐ Etudier les forces intermoléculaires pour interpréter les propriétés physiques des corps purs.
- ☐ Comparer les caractères polaire et protique de deux solvants pour interpréter leur miscibilité ou non miscibilité.

Capacités

- ☐ Lier qualitativement la valeur plus ou moins grande des forces intermoléculaires à la polarité et la polarisabilité des molécules.
- ☐ Prévoir ou interpréter les propriétés liées aux conformations ou aux propriétés spectroscopiques d'une espèce.
- ☐ Prévoir ou interpréter les propriétés physiques de corps purs par l'existence d'interactions de Van der Waals ou de liaisons hydrogène inter ou intramoléculaires.
- ☐ Interpréter la miscibilité ou la non miscibilité de certains solvants.
- ☐ Interpréter la miscibilité ou la non miscibilité de certains solvants.

APPLICATIONS DU COURS

Exercice 1 : Evolutions de température d'ébullition

Expliquer l'évolution des températures d'ébullition (sous 1 bar)

- | | | | | | | |
|----|--------------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| a. | CH_3Cl | -24°C | CH_3Br | 3°C | CH_3I | 42°C |
| b. | (E) - 1,2-dichloroéthène | 40°C | (Z) - 1,2-dichloroéthène | 60°C | | |

Exercice 2

L'acide 2-hydroxybenzoïque ou acide salicylique fond à 159°C alors que l'acide 3-hydroxybenzoïque fond à 203°C . Interpréter.

Exercice 3

Quelle différence entre polarité et polarisabilité d'une molécule ?

La mesure expérimentale du moment dipolaire de HCl gazeux conduit à $p = 1,08 \text{ D}$ ($1\text{D} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C}$). Sachant que $d_{\text{H-Cl}} = 127,5 \text{ pm}$, déterminer la charge partielle portée par chaque atome. Définir et calculer le pourcentage d'ionicté.

EXERCICES

Exercice 4 : Solubilités dans l'eau

Expliquer la différence de solubilité dans l'eau entre :

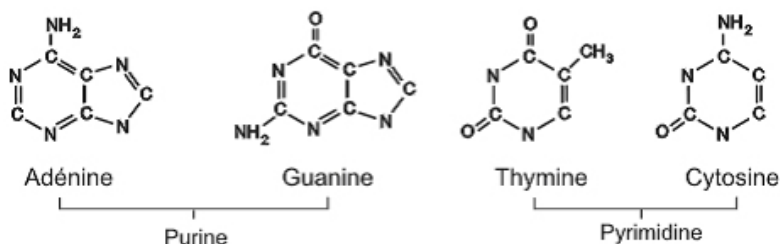
- le dioxyde de soufre SO_2 (94,1 g/L) et le dioxyde de carbone CO_2 (1,45 g/L)
- l'ammoniac NH_3 (480 g/L) et la phosphine PH_3 (0,4 g/L)

Exercice 5

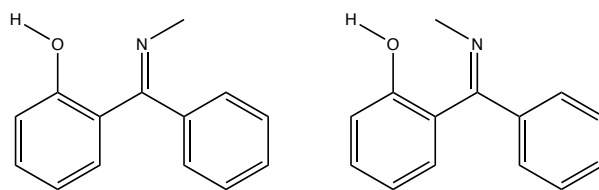
L'ADN est un polymère constitué de 4 nucléotides (différant par la base azotée mise en jeu : adénine, thymine, guanine ou cytosine). Deux brins de ce polymère sont liés entre eux sous forme d'hélice.

- Quelle est la nature de l'interaction qui permet l'association de deux brins d'ADN ?
- Expliquer, à l'aide d'un schéma, pourquoi les associations de base sont toujours de type A/T ou G/C ?



**Exercice 6**

Parmi les deux composés ci-dessous, déterminer lequel possède la température d'ébullition la plus élevée ? Justifier votre choix.

**Exercice 7 : Extraction acide benzoïque**

L'acide benzoïque Ph-COOH est utilisé comme conservateur alimentaire dans les boissons sans alcools (E 210). Pour extraire l'acide benzoïque d'une boisson au coca, on dispose de trois solvants : éthanol, dichlorométhane et cyclohexane.

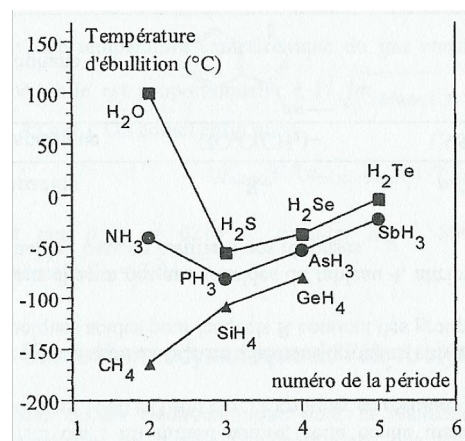
Solvant	eau	éthanol	dichlorométhane	cyclohexane
Solubilité Ph-COOH	faible	bonne	moyenne	insoluble
Densité	1	0,8	1,3	0,8
Miscibilité à l'eau	x	oui	non	non
Danger	x	inflammable	nocif	inflammable ; nocif ; dangereux pour l'environnement

1. Quel solvant faut-il choisir ?
2. Quel matériel faut-il utiliser pour l'extraction ? Quelles opérations doit-on réaliser

Exercice 8

La figure ci-contre représente l'évolution des températures d'ébullition (sous la pression atmosphérique normale) des composés hydrogénés des éléments de colonnes 14, 15 et 16 du tableau périodique, en fonction du numéro de la période à laquelle appartient l'élément.

- Q1.** Justifier l'évolution observée pour les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 (colonne de l'azote). On rappellera en particulier les caractéristiques des interactions de Van der Waals.
- Q2.** Analyser les phénomènes observés pour les composés hydrogénés des éléments de la colonne 15, puis ceux de la colonne 16. Etablir une comparaison entre ces deux familles.
- Q3.** Rappeler ce qu'est une liaison hydrogène (conditions d'existence, énergie mise en jeu). Donner deux exemples de liaison hydrogène en milieu liquide, dont au moins un concernant des macromolécules biologiques.

**2. LIAISON HYDROGENE ET ACIDITE**

	pK_{a1}	pK_{a2}
Acide (Z)-but-2-ènedioïque (acide maléique)	2,0	6,3
Acide (E)-but-2-ènedioïque (acide fumarique)	3,0	4,4
Acide heptanedioïque (acide adipique)	4,7	5,6

- Q4.** A partir de la notion d'effet inductif attracteur, justifier la différence observée entre le pK_{a1} de l'acide fumarique et le pK_a de l'acide éthanoïque ($pK_a = 4,7$).
- Q5.** Pourquoi cet effet ne se manifeste-t-il pas pour l'acide heptanedioïque ?
- Q6.** Comparer les valeurs des pK_a de l'acide maléique et de l'acide fumarique.

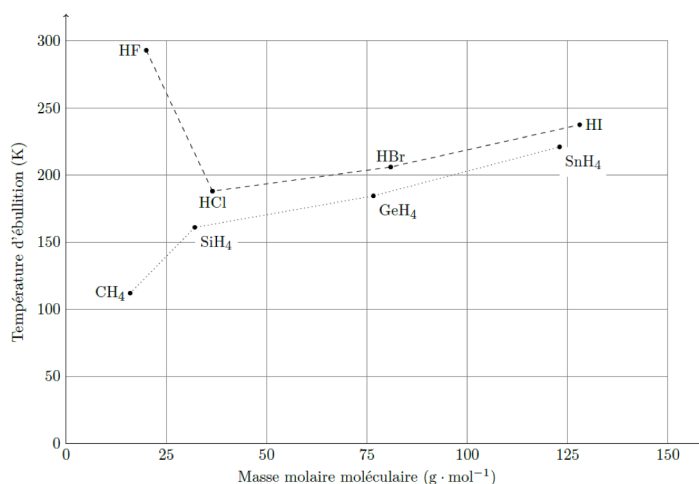
Exercice 9 : extrait centrale – Supelec 2013

La **figure ci-contre** représente l'évolution des températures d'ébullition sous une pression de 1 bar des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14 et 17 de la classification périodique en fonction de la masse molaire moléculaire du composé.

a) Pourquoi les composés hydrogénés des éléments de la colonne 14 ont-ils des températures d'ébullition plus basses que celles des composés hydrogénés des éléments de la colonne 17 ?

b) Pourquoi la température d'ébullition augmente-t-elle de HCl à HI ?

c) Interpréter l'« anomalie apparente » observée pour HF.



Des expériences de diffraction électronique et des calculs quantiques mettent en évidence le fait que le fluorure d'hydrogène HF peut s'associer en polymères $(HF)_n$. À l'état solide le fluorure d'hydrogène se présente notamment sous forme de longues chaînes en « zig-zag ». À l'état gazeux on observe principalement les formes suivantes : le monomère HF, le dimère $(HF)_2$ et l'hexamère $(HF)_6$.

a) Justifier l'existence de structures polymériques $(HF)_n$, issues de l'association de plusieurs molécules de fluorure d'hydrogène.

b) Proposer une représentation schématique du dimère $(HF)_2$, l'angle HFH étant voisin de 120° .

L'étude structurale de l'hexamère $(HF)_6$ a mis en évidence une structure cyclique, qui peut être représentée de façon analogue à un cyclohexane en conformation chaise, dans lequel les atomes de fluor occupent les sommets du cycle et les enchaînements FHF sont linéaires.

c) Proposer une représentation schématique de l'hexamère.

d) Dans cette structure, deux longueurs de liaison HF ont été observées, respectivement égales à 92 pm et 161 pm. Faire apparaître ces deux longueurs sur le schéma précédent, en justifiant brièvement.

Approche documentaire

Important : Exercice 10 : CCM

DOCUMENT 1 : Principe de la chromatographie sur couche mince (CCM)

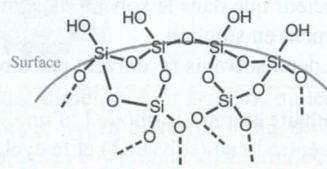
La **chromatographie sur couche mince** est une méthode physique de **séparation** des constituants d'un mélange basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases : une phase stationnaire et une phase mobile (ou éluant). **L'éluant**, est un solvant, ou un mélange de solvants ; **la phase stationnaire** est en général une mince couche de silice (ou d'alumine) déposée sur un support rigide (film plastique, plaque d'aluminium ou plaque de verre).

L'échantillon à analyser est déposé au bas de la plaque de silice. L'éluant monte à travers la phase stationnaire par capillarité. Chaque composé présent dans l'échantillon déposé se déplace à sa propre vitesse, entraîné par l'éluant.

– Si un composé effectue de fortes interactions avec la silice, sa vitesse est faible.

– Plus l'éluant effectue de fortes interactions avec la silice, plus il va « pousser » le composé (l'éluant interagit avec les sites d'adsorption qui étaient occupés par le composé). On dit que son pouvoir éluant est élevé.

Source : Wikipédia



Structure de la surface d'une plaque de silice utilisée en CCM

DOCUMENT 2 : Réduction de la vanilline

On réalise la réaction de réduction de la vanilline.

Pour caractériser le produit obtenu, on réalise la CCM suivante :

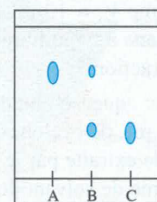
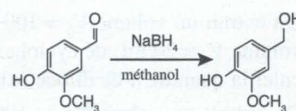
– Éluant : mélange cyclohexane/éthanoate d'éthyle en proportions 50/50 ;

– Phase fixe : silice ;

– Dépôts : A (vanilline commerciale) ; B (brut réactionnel) ;

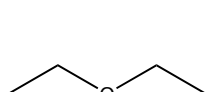
C (produit purifié).

On obtient le chromatogramme ci-contre.

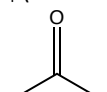


1. Quelles sont les interactions qui ont lieu entre une la surface d'une plaque de silice et une molécule de propanone ?
Mêmes questions pour une molécule d'hexane et une molécule d'eau.

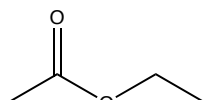
2. On appelle série éluotrope une série de solvants de pouvoir éluant croissant. Justifier l'ordre des solvants dans la série éluotrope suivante : hexane < tétrachlorométhane < dichlorométhane < éther diéthylique < propanone < méthanol < eau.
3. Le solvant utilisé pour la réduction de la vanilline est le méthanol. A quelle catégorie de solvants appartient-il (on donnera trois adjectifs pour le décrire). Justifier le choix de ce solvant.
4. Etude du chromatogramme obtenu
- Que contient le brut réactionnel ? Justifier la position relative des tâches A et C après élution.
 - Quelle sera l'allure du chromatogramme si l'on utilise un éluant cyclohexane / éthanoate d'éthyle en proportions 30/70 ?

Données :Electronégativités : $\chi(\text{Si}) = 1,9$; $\chi(\text{O}) = 3,4$; $\chi(\text{H}) = 2,2$ Constante diélectrique : $\epsilon_r(\text{méthanol}) = 3,3$ 

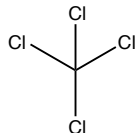
éther diéthylique



propanone



éthanoate d'éthyle



tétrachlorométhane