

**TD S-3 : liaisons (ou interactions) faibles**

**Ex 1 :**

- Il y a rupture d'interactions moléculaires.
  - Il y a rupture des liaisons covalentes au sein de chaque molécule
  - Il y a accroissement de l'agitation thermique des molécules ;
- la température reste constante.

2.

X <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
Etat à 25°C	gaz	gaz	liquide	solide

3. T<sub>eb</sub> et T<sub>fus</sub> augmentent de F<sub>2</sub> à I<sub>2</sub>. Ceci témoigne du fait que les interactions intermoléculaires entre molécules de I<sub>2</sub> sont plus fortes, qu'entre Br<sub>2</sub>...  
En effet, ces 4 molécules sont apolaires, seules **les forces de London** sont responsables des interactions intermoléculaires. Or plus l'atome est **polarisable** (donc gros) plus la force de London est attractive. Et plus on descend dans la classification périodique, plus les atomes sont gros : I est donc le plus polarisable des halogènes.

**Ex 2 :**

	EtOH	cyclohexane	diéthyléther	isooctane
Polaire	OUI (μ=1.7D)	NON	OUI (μ=1.15D)	NON
protique	OUI	NON	NON	NON
Liaisons intermoléculaires eau/molécule	L <sub>H</sub> + VdW :K, D, L	VdW : L	VdW : L	VdW : L
Liaisons intermoléculaires Molécule/molécule	L <sub>H</sub> + VdW :K,D, L	VdW :D, L	VdW : K,D, L	VdW :D,L
Solubilité dans l'eau	totale	nulle	<b>faible</b> <b>0.9 mol/L à 20°C</b>	<b>nulle</b>

	chloroéthane	acétonitrile	DMSO
Polaire	OUI	OUI (μ=3.4D)	OUI (μ=3.9D)
protique	NON	NON	NON
Liaisons intermoléculaires eau/molécule	VdW : K, D, L	L <sub>H</sub> + VdW :K, D, L	L <sub>H</sub> + VdW :K, D, L
Liaisons intermoléculaires	VdW : K, D, L	VdW : K, D, L	VdW : K, D, L

Molécule/molécule			
Solubilité dans l'eau	<b>Très faible</b> <b>0.09 mol/L à 20°C</b>	<b>Très soluble &gt;800</b> g/L	<b>Très soluble</b> <b>1 kg/L</b>

	dichlorométhane	propanone
Polaire	OUI (μ=1.1D)	OUI (μ=2.7D)
protique	NON	NON
Liaisons intermoléculaires eau/molécule	VdW : K, D, L	L <sub>H</sub> + VdW :K, D, L
Liaisons intermoléculaires Molécule/molécule	VdW : K, D, L	VdW : K, D, L
Solubilité dans l'eau	<b>Très faible</b> <b>0.15 mol/L à 20°C</b>	<b>Très soluble</b>

**Ex 3**

a) Les 3 molécules sont apolaires aprotiques, seule la force de London intervient entre 2 molécules.  
Or **plus la molécule est volumineuse plus elle est polarisable** ce qui engendre l'élévation des forces intermoléculaires de **London** et par suite un agrandissement de T°<sub>eb</sub>.

**Quand seule la taille de la chaîne carbonée change, on retiendra que la température d'ébullition augmente avec la taille de la chaîne carbonée.**

**T°<sub>eb</sub> (propane) < T°<sub>eb</sub> (butane) < T°<sub>eb</sub> (pentane)**

b) Les 3 molécules présentent des caractéristiques différentes :

	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH
Polaire	NON	OUI	Oui
protique	NON	NON	Oui
Liaisons intermoléculaires	VdW : L	VdW : K, D, L	L <sub>H</sub> + VdW :K, D, L

Plus les liaisons intermoléculaires sont fortes (L<sub>H</sub> > L<sub>VdW</sub>), plus la température d'ébullition augmente.

**T°<sub>eb</sub> (Propane) < T°<sub>eb</sub> (1-chloropropane) < T°<sub>eb</sub> (Propan-1-ol)**

c) Les 2 molécules sont aprotiques mais l'une est polaire l'autre non :

	trans	cis
Polaire	NON	OUI
protique	NON	NON
Liaisons intermoléculaires	VdW : L	VdW : K, D, L

T°eb (trans) < T°eb (cis)

**Ex 4 :**

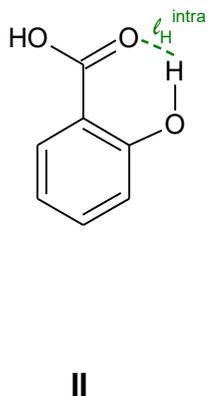
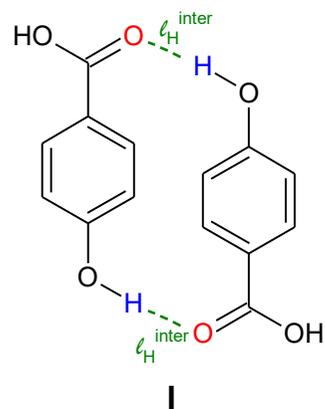
1.  $s = 2.9/122 = 0.024 \text{ mol/L} = s$

⇒ l'acide benzoïque est peu soluble dans l'eau.

AC est polaire protique, mais possède une grande chaîne carbonée apolaire donc hydrophobe. Le caractère hydrophobe l'emporte sur le caractère protique.

- Il faudrait un solvant protique à chaîne carbonée : éthanol, acide éthanoïque...
- Pour augmenter l'acide benzoïque dans l'eau, il faut le transformer en ion : le déprotoneur en benzoate. Il suffit de la placer en contact d'une base de  $pK_a > pK_a(\text{acide benzoïque/benzoate} + 4) \approx 8$  : on peut proposer NaOH ( $pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$ ) ou  $\text{CO}_3^{2-}$  ( $pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10.3$ )

**Ex 5 :**



1- Plus il y a de liaisons faibles intermoléculaires, plus le composé changera d'état difficilement ( $T_f$  élevée).

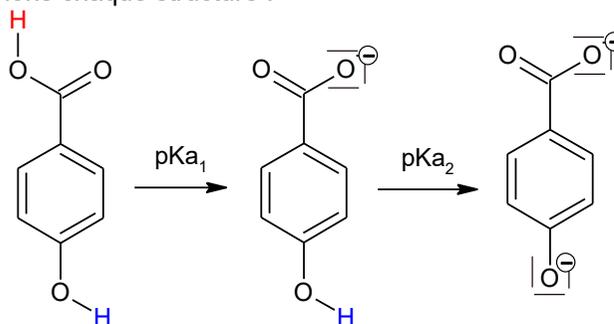
Le corollaire est que **plus** il y a de liaisons H intramoléculaires, **moins** il y a d'intermoléculaires... la  $T_f$  est alors faible.

2-

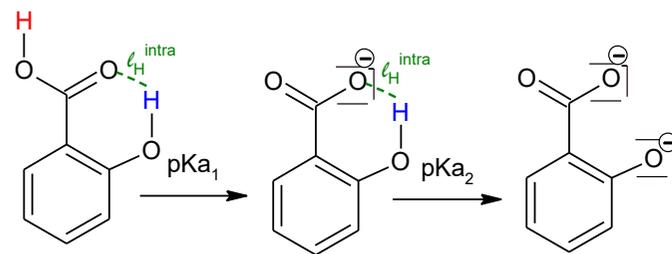
**On rappelle qu'un acide est d'autant plus fort qu'il se déprotone facilement donc :**

- Que la base est très stable ou Que l'acide est peu stable
- Que son  $pK_a$  est faible

Examinons chaque structure :



aucune stabilité particulière



assez stable

très stable

très instable

$\hookrightarrow$  très forte car O

$\hookrightarrow$  très forte car O

car 2 charges  $\ominus$  proches

Dans le 1er cas : aucune stabilité particulière on retrouve les  $pK_a$  des fonctions séparées

Dans le 2<sup>ème</sup> cas :

- $pK_{a1}$  : On passe d'une structure assez stable à une structure très stable. La transformation est donc facile : le proton rouge est acide :  $pK_{a1}$  plus faible que dans le cas séparé.

## TD S-3 : liaisons (ou interactions) faibles

- $pK_{a2}$  : On passe d'une structure très stable à une structure très instable. La transformation est difficile. Le proton bleu est peu acide. Le  $pK_{a2}$  plus grand que dans le cas séparé.

### Ex 6 : CCM

La silice étant hydratée en surface présente des liaisons Si-O-H : polaire protique. Les éluants sont toujours moins polaires/protiques que la silice. Ainsi la molécule polaire, protique sera mieux adsorber sur la silice et migrera donc moins haut.

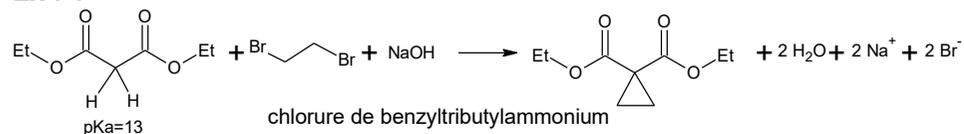
On retiendra :

**Rf(polaire,protique) < Rf (polaire,aprotique) < Rf (apolaire,aprotique)**

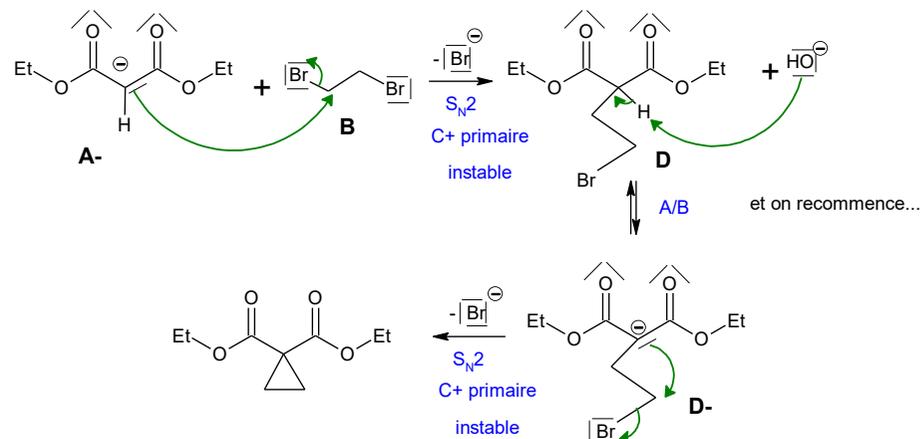
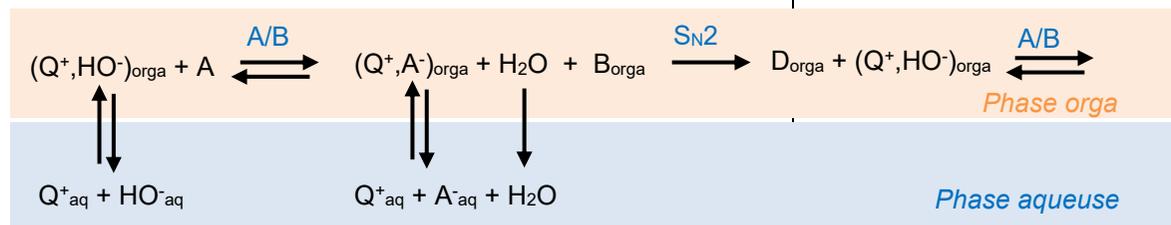
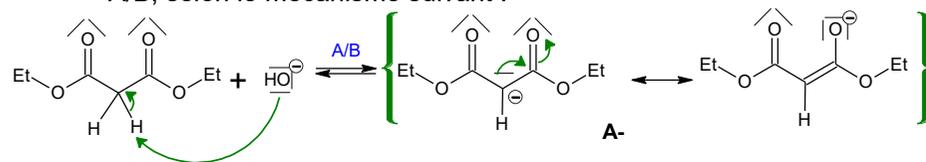
**⇒ Rf(acide benzoïque) < Rf(benzaldéhyde)**

L'acide benzoïque est polaire/protique, le benzaldéhyde polaire/aprotique (tous ses H sont liés à des C et NON à F, O ou N)

### Ex 7 :



1. C'est une réaction de type  $S_N2$  avec l'anion formé **A-** par réaction A/B, selon le mécanisme suivant :



2. Le chlorure de benzyltributylammonium est un **catalyseur de transfert de phase** :  $HO^-$ ,  $A^-$  et  $D^-$  sont en solution aqueuse (car ce sont des ions), alors que A et B sont en phase organique. Le chlorure de benzyltributylammonium est une molécule amphiphile qui va former une paire d'ions électriquement neutre avec  $HO^-$ ,  $A^-$  ou  $D^-$  qui seront alors solubles en phase organique.

