

Exercice 1 :

1.

☒ Il y a rupture d'interactions moléculaires.

☐ Il y a rupture des liaisons covalentes au sein de chaque molécules

☐ Il y a accroissement de l'agitation thermique des molécules ;

☒ la température reste constante.

2. On remarque tout d'abord que HF a une température d'ébullition beaucoup plus élevée que les autres, ce qui s'explique par le fait **que HF peut établir des liaisons hydrogène** (mais pas les autres). Ensuite, la température d'ébullition augmente de HCl à HI : cela s'explique par le fait que Cl est plus petit que Br, qui est plus petit que I.

Or, plus une molécule est grosse, plus elle est **polarisable**, donc plus les interactions de Van der Waals (London et Debye) sont importantes, ce qui explique qu'il est de plus en plus difficile de les vaporiser.

3. Les 2 molécules sont aprotiques mais l'une est polaire l'autre non :

	(E)	(Z)
Polaire	NON	OUI
protique	NON	NON
Liaisons intermoléculaires	VdW : L	VdW : K, D, L

T°eb (E) < T°eb (Z)

Rmq : Alors que le (E) est le plus stable...⇒ ce n'est pas la stabilité d'1 molécule qui compte, mais les interactions avec les molécules voisines !

4.	(E)	(Z)
Polaire	Peu	OUI
protique	OUI	OUI
Liaisons inter-moléculaires	I_H 2 avec les molécules voisines ⇒ plus d'interactions T _{eb} + élevée	L_H 1 avec les molécules voisines : ⇒ moins d'interactions T _{eb} + faible

On retiendra :

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

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

5. Toutes ces molécules sont des alcools primaires : il y aura des I_H pour tous. Ce qui change c'est la chaîne carbonée, **donc les interactions de type VdW** et particulièrement celles de **London**

Quand seule la taille de la chaîne carbonée change, la température d'ébullition augmente avec la taille de la chaîne carbonée linéaire (Forces de LONDON ↗).

Pour un même nombre de C, quand apparait des ramifications, les chaînes carbonées ont du mal à s'approcher les unes des autres, ce qui affaiblit les interactions de London et diminue donc les T_{eb}.

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_H + VdW :K, D, L	VdW : L	VdW : L	VdW : L
Liaisons intermoléculaires Molécule/molécule	L_H + VdW :K,D, L	VdW :D, L	VdW : K,D, L	VdW :D,L
Solubilité dans l'eau	totale	nulle	faible 0.9 mol/L à 20°C	nulle

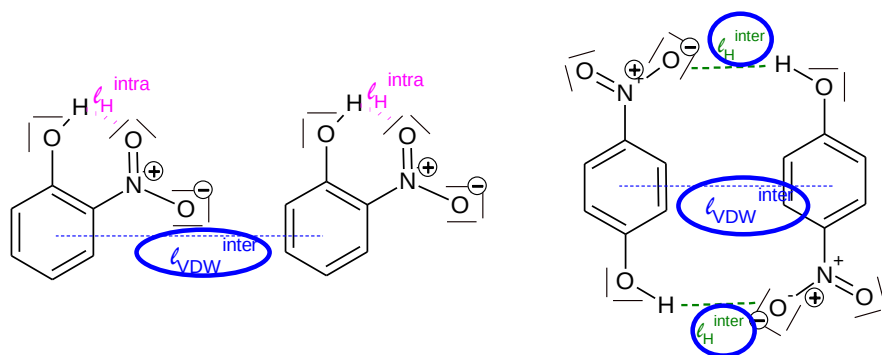
TD S-3 : liaisons (ou interactions) faibles

	chloroéthane	acétonitrile	DMSO
Polaire	OUI	OUI ($\mu=3.4D$)	OUI ($\mu=3.9D$)
protique	NON	NON	NON
Liaisons intermoléculaires eau/molécule	VdW : K, D, L	$L_H + VdW$: K, D, L	$L_H + VdW$: K, D, L
Liaisons intermoléculaires Molécule/molécule	VdW : K, D, L	VdW : K, D, L	VdW : K, D, L
Solubilité dans l'eau	Très faible 0.09 mol/L à 20°C	Très soluble >800 g/L	Très soluble 1 kg/L

	dichlorométhane	propanone
Polaire	OUI ($\mu=1.1D$)	OUI ($\mu=2.7D$)
protique	NON	NON
Liaisons intermoléculaires eau/molécule	VdW : K, D, L	$L_H + VdW$: K, D, L
Liaisons intermoléculaires Molécule/molécule	VdW : K, D, L	VdW : K, D, L
Solubilité dans l'eau	Très faible 0.15 mol/L à 20°C	Très soluble

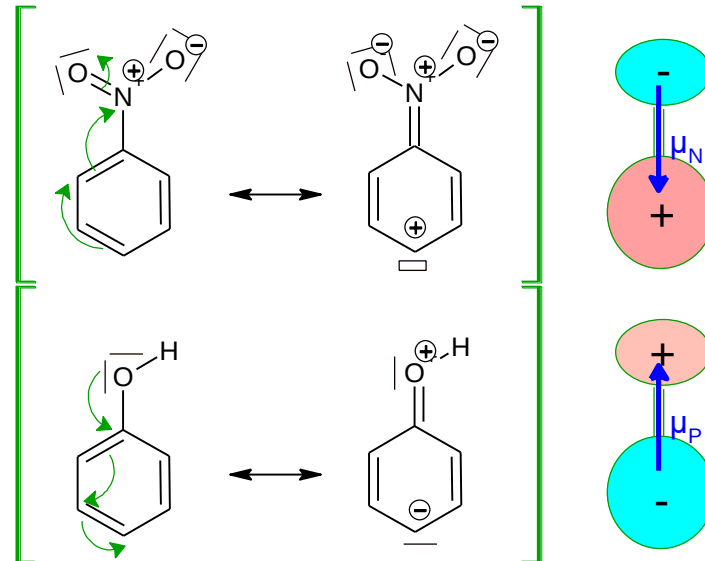
Ex 3 :

1.



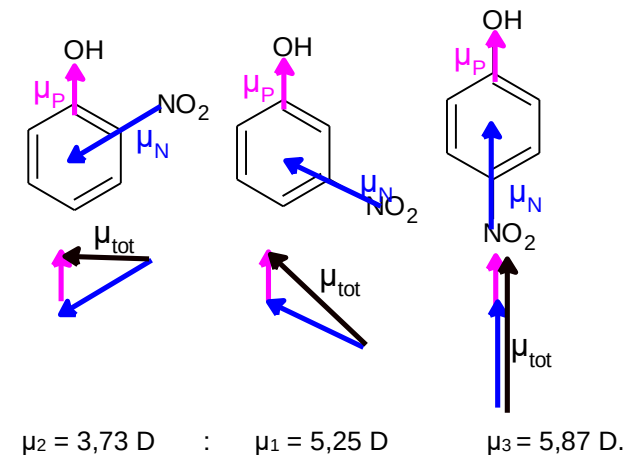
Le 2-nitrophénol peut former 1 liaisons hydrogène intramoléculaire. Les liaisons intermoléculaires sont donc de type Van der Waals principalement. Les deux autres molécules ne forment pas de L_H intramoléculaires mais forment des L_H intermoléculaires en plus des liaisons de Van der Waals.

2.



Rmq : ceci est du aux effets -M de $-NO_2$ et +M de $-OH$!!!

3. Il faut faire des sommes vectorielles !!!



4. Le 3-nitrophénol et le 4-nitrophénol ont des T_{eb} voisines, car les liaisons intermoléculaires principales sont de **type I_H** .

En plus des I_H , il va y avoir des forces de VdW. $\mu(4\text{-nitrophénol}) > \mu(3\text{-nitrophénol})$ donc **les forces de Keesom et Debye sont plus importantes pour le 4-nitrophénol, sa T_{eb} est plus élevée.**

Rmq : les atomes étant identiques, la polarisabilité reste proche entre les 2 molécules, les interactions de London ont donc une énergie proche.

Ex 4 :

1- L'eau dissout très bien les ions hypochlorite et très mal le diphénylméthanol (les cycles aromatiques sont fortement hydrophobes). Et à l'inverse l'éthanoate d'éthyle dissout bien le diphénylméthanol et très mal les ions (solvant aprotique et peu dissociant).

Les réactifs ne sont alors pas dans la même phase et ne peuvent donc pas réagir entre eux.

2- L'ion tétrabutylammonium est une espèce amphiphile, c'est-à-dire à la fois hydrophile et hydrophobe : il est soluble dans l'eau, grâce à sa tête ionique N^+ et est soluble en phase organique grâce à ses quatre chaînes carbonées, L'ion tétrabutylammonium passe facilement d'une phase à l'autre. Lorsqu'il passe dans la phase organique, il entraîne avec lui un anion, qui peut être l'ion HSO_4^- ou ClO_4^- .

Une partie des ions ClO_4^- passent en phase organique et peuvent réagir avec le diphénylméthanol.

L'ion tétrabutylammonium est appelé **catalyseur de transfert de phase** car il n'intervient pas dans l'équation bilan et permet d'accélérer la réaction en permettant aux réactifs de se rencontrer.

3- 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 adsorbée sur la silice et migrera donc moins haut.

On retiendra :

$Rf(\text{polaire, protique}) < Rf(\text{polaire, aprotique}) < Rf(\text{apolaire, aprotique})$
 $\Rightarrow Rf(\text{alcool}) < Rf(\text{cétone})$

Le diphénylméthanol est polaire/protique, la cétone polaire/protique (tous ses H sont liés à des C et NON à F, O ou N)

Ex 5 :

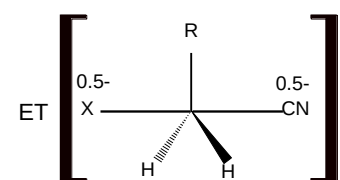
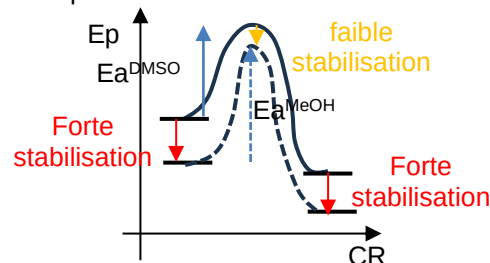
RX est primaire $\Rightarrow S_N2$: en 1 seule étape : mécanisme synchrone.

Br^- est meilleur nucléofuge que Cl^- , on s'attend à ce que la réaction 1 soit plus rapide, ce qui n'est pas le cas...

On regarde les solvants : méthanol : polaire protique (donc solvate bien les anions) et DMSO polaire, aprotique (donc solvate bien les cations).

CN^- est un anion avec une charge – localisée, alors que le complexe activé ou l'état de transition (ET) a une charge – délocalisée sur le nucléofuge et le nucléophile (dans la structure, elle est donnée comme équirépartie, ce qui n'est pas nécessairement le cas).

Donc CN^- est **bien mieux solvato** (donc stabilisé) avec le méthanol qu'avec le DMSO, alors que l'ET est **un peu mieux solvato** (donc stabilisé) avec le méthanol qu'avec le DMSO. L' E_a est plus grande avec le méthanol : la réaction est plus lente !!!



Ex 6 :

La vanilline est polaire, protique mais avec une grande chaîne carbonée donc PEU soluble dans l'eau, mais assez soluble dans un solvant organique !

Donc si on laisse macérer des gousses de vanille, on récupérera un macéra contenant la vanilline mais aussi d'autres molécules organiques.

Or la vanilline est acide, donc si on place le macéra en contact avec une solution aqueuse basique (soude), la vanilline passe sous forme d'ions vanillinate. Or les ions sont solubles en phase aqueuse !!!

La vanilline passe en phase aqueuse sous forme de vanillinate pendant que les autres molécules restent en phase organique. Il reste alors à extraire la phase aqueuse, puis d'ajouter une solution acide, la vanilline sera régénérée. Après 2 extractions avec de l'éther, puis évaporation de l'éther grâce à l'évaporateur rotatif, il ne restera plus que la vanilline !!!

