

Les calculatrices sont autorisées

Exercice I

Dans cet exercice, on se propose d'étudier quelques aspects de la liaison hydrogène (ou liaison *H*).

1. Qu'est ce qu'une liaison hydrogène ?
2. Quelles sont les conséquences de l'existence de liaisons hydrogène sur les propriétés physicochimiques des composés ? Citer des exemples.
3. a) Justifier l'écart important (44° C) entre les points de fusion de l'acide 2-hydroxybenzoïque et l'acide 3-hydroxybenzoïque.
b) Le tableau ci-dessous donne les pK_A des acides (*Z*) et (*E*) - butène dioïque :

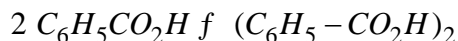
acide (<i>Z</i>) - butène dioïque	$pK_{A1} = 1,9$	$pK_{A2} = 6,2$
acide (<i>E</i>) - butène dioïque	$pK_{A1} = 3,0$	$pK_{A2} = 4,4$

Proposer une explication qui permet de justifier que :

$$pK_{A1}(Z) < pK_{A1}(E)$$

$$pK_{A2}(Z) > pK_{A2}(E)$$

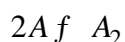
4. On dissout de l'acide benzoïque $C_6H_5-CO_2H$ ($M = 122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans du toluène $C_6H_5-CH_3$. Dans ce solvant, l'acide n'est pas ionisé mais partiellement associé sous forme de dimères selon l'équilibre :



Soit $K = \frac{[(C_6H_5-CO_2H)_2]}{[C_6H_5CO_2H]^2}$ la constante de cet équilibre.

À 25°C , la valeur numérique de cette constante d'équilibre est de $1,58 \cdot 10^5$, les concentrations étant exprimées en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- a) Représenter la structure d'un de ces dimères.
- b) On dissout 0,061 g d'acide benzoïque solide dans 50 mL de toluène. Calculer, lorsque l'équilibre est atteint, le pourcentage de molécules associées.
5. On considère un gaz A , dans lequel il existe des dimères A_2 dus à la présence de liaisons hydrogène. Soit X_1 la fraction molaire des monomères et X_2 celle des dimères. On suppose que X_2 est négligeable devant 1. L'équilibre à considérer s'écrit :



$K^0(T)$ étant la constante de cet équilibre.

On part de n moles de A à la température T dans un volume constant V . Montrer que si A et A_2 peuvent être considérés comme des gaz parfaits, l'équation d'état du gaz s'écrit sous la forme :

$$PV = nRT(1 + bP)$$

6. a) Rappeler la définition de la densité d'un gaz par rapport à l'air.
- b) Cette densité d est reliée à la masse molaire M du gaz par la relation :

$$d = \frac{M}{29}$$

M étant exprimée en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Justifier cette formule, sachant que la masse volumique de l'air, dans les conditions normales de température et de pression, est de $1,293 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

- c) Dans le cas de HF gazeux, on observe les valeurs suivantes :

$$d = 1,78 \text{ à } 21^\circ \text{C}$$

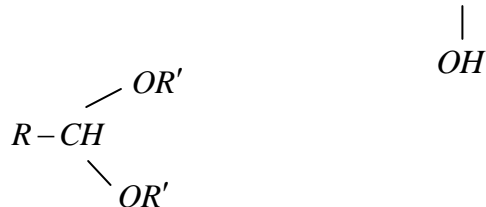
$$d = 0,66 \text{ à } 90^\circ \text{C}$$

Interpréter ces résultats, sachant que la masse molaire du fluor est de $19,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exercice II

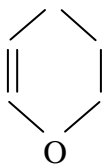
On étudie une synthèse de la molécule couronne de formule $C_{20}H_{36}O_6$.

1. Par chauffage en présence de HCl anhydre, un aldéhyde $R-CHO$ réagit avec un alcool $R'-OH$ pour donner un hémiacétal de formule $R-CH-OR'$ puis un acétal de formule :



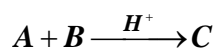
Ces réactions sont renversables et les acétals s'hydrolysent facilement en aldéhyde et alcool.

- a) Écrire l'équation bilan de chaque réaction.
b) Décrire les mécanismes réactionnels mis en jeu.
2. On considère la molécule du composé **A** (dihydropyrane) de formule :



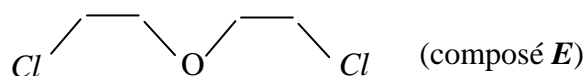
Cette molécule peut être protonée sur trois sites différents.

- a) Indiquer les trois formes protonées possibles.
b) Quelle est la forme protonée A^{\oplus} la plus stable ?
Justifier votre réponse.
3. **A** réagit sur le 1,2 – dihydroxybenzène (composé **B**) selon la réaction :

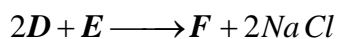


C est un acétal qui possède une fonction phénol.

- a) Décrire le mécanisme de la réaction.
b) Donner la formule de **C**.
4. **C** est traité par l'hydroxyde de sodium et on obtient **D**. Quelle est la formule de **D** ?
5. On fait réagir sur **D**, le dichloro éther de formule :

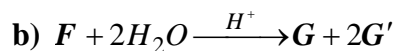
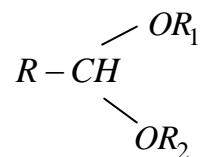


La réaction s'écrit :



Quelle est la formule de **F** ?

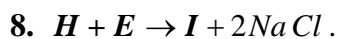
6. a) Écrire l'équation bilan de la réaction d'hydrolyse de l'acétal de formule :



G' est un hydroxyaldéhyde : expliquer, compte tenu de la réponse à la question 6 a).

c) Donner la formule de G et G' .

7. G est traité par l'hydroxyde de sodium (cf. question 4). On obtient H . Quelle est la formule de H ?



Quelle est la formule de I ?

9. On fait réagir sur I du dihydrogène, sous pression élevée en présence de Nickel de Raney. On obtient le composé final J .

a) Indiquer la formule développée de J .

b) Comment est appelé plus précisément ce type de molécule ?

c) Quel est l'intérêt d'une telle molécule ?

Fin de l'énoncé.