

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.

524920560. 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 :

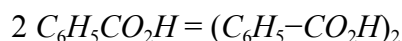
acide (Z) - butène dioïque	$pK_{A1} = 1,9$	$pK_{A2} = 6,2$
acide (E) - butène dioïque	$pK_{A1} = 3,0$	$pK_{A2} = 4,4$

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 $C_6H_5-CO_2H$ ($M=122g \cdot mol^{-1}$) 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 :

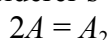


$$K = \frac{[C_6H_5CO_2H]^2}{[(C_6H_5-CO_2H)_2]}$$

Soit la constante de cet équilibre.

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

- Représenter la structure d'un de ces dimères.
 - 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 :

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

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

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

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

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

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

$$d = 1,78 \text{ à } 21^\circ C$$

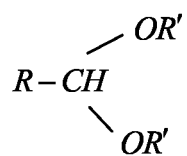
$$d = 0,66 \text{ à } 90^\circ C$$

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

Exercice II

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

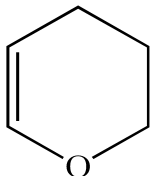
1. Par chauffage en présence de HCl anhydre, un aldéhyde $R - CHO$ réagit avec un alcool $R' - OH$ pour donner un hémiacétal de formule $R - CH - OR'$ puis un acétal de formule :



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

- Écrire l'équation bilan de chaque réaction.
- Décrire les mécanismes réactionnels mis en jeu.

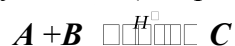
2. On considère la molécule du composé **A** (dihydropyran) de formule :



Cette molécule peut être protonée sur trois sites différents.

- Indiquer les trois formes protonées possibles.
- Quelle est la forme protonée A^+ la plus stable ? Justifier votre réponse.

3. **A** réagit sur le 1,2 – dihydroxybenzène (composé **B**) selon la réaction :

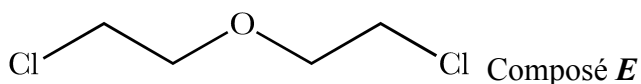


C est un acétal qui possède une fonction phénol.

- Décrire le mécanisme de la réaction.
- 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 :

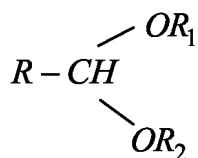


La réaction s'écrit :



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).

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*** ?

8. $H + E \rightarrow I + 2NaCl$.

Quelle est la formule de ***I*** ?

718500352. 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.