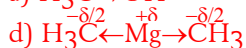
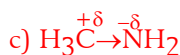
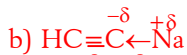
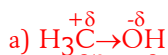
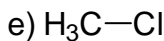
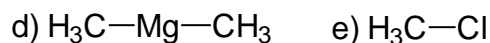
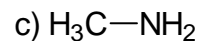
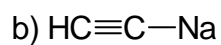
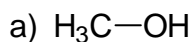
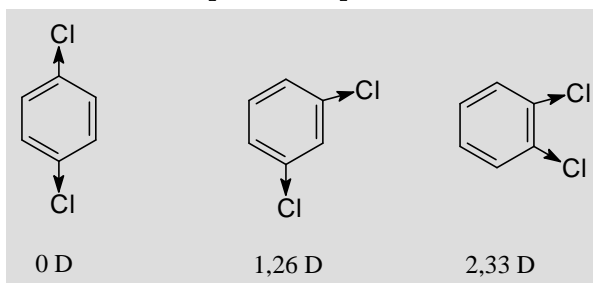


Exercice III-1

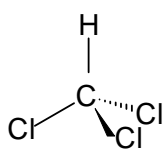
Dans les composés suivants, indiquez la polarisation des liaisons entre le carbone et l'hétéroatome auquel il est lié :

**Exercice III-2**

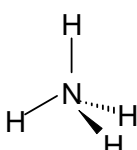
Il existe trois dichlorobenzène de moment dipolaire : 0 - 1,26 D et 2,33 D. Par un raisonnement qualitatif, pouvez-vous attribuer à chaque isomère son moment dipolaire.

**Exercice III-3**

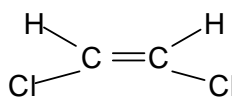
Le moment dipolaire des molécules ou ions suivants est-il nul ou non nul, dans le second cas, comment est-il orienté ?



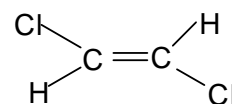
(a)



(b)



(c)



(d)

a) orienté à la verticale de l'hydrogène, au milieu des trois chlores

b) nul

c) orienté entre les deux carbones, vers les deux chlores

d) nul

Exercice III-4

A partir de leur structure électronique, attribuez à chaque molécule son point d'ébullition.

Molécules	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	CH_3-CH_3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	CH_3-COOH	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$
Point d'ébullition	- 88,5°C	- 24°C	+ 13,1°C	+ 78,3°C	+ 118,1°C

La température d'ébullition d'un corps est proportionnelle à l'intensité des liaisons intermoléculaires. Si ses molécules possèdent un fort moment dipolaire, il y aura des interactions fortes dipôle-dipôle, auxquelles viendront s'ajouter éventuellement des liaisons hydrogène; ce corps aura donc un point d'ébullition élevé. Les molécules à faible ou inexistant moment dipolaire seront liées entre elles par des liaisons faibles de type Van der Waals, elles posséderont donc de basses températures d'ébullition.

A ces considérations s'ajoutent bien sûr les influences, non présentes pour ces composés, de la taille de la molécule et du degré de ramification de la chaîne carbonée.

Les molécules données auront donc les températures d'ébullition suivantes :

CH₃ - COOH : +118,1 °C

CH₃ - O - CH₃ : -24,0 °C

CH₃ - CH₂ - OH : +78,5 °C

CH₃ - CH₃ : -88,5 °C

CH₃ - CH₂ - Cl : +13,1 °C

Exercice III-5

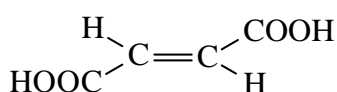
La force du caractère acide des acides organiques R-COOH est due à la plus ou moins grande facilité avec laquelle l'hydrogène du groupe fonctionnel peut se séparer de la molécule, sous forme de l'ion H⁺, à la suite de l'ionisation de la liaison O-H. Comment expliquer que l'acide monochloracétique ClCH₂-COOH est plus fort que l'acide acétique CH₃-COOH ? Peut-on sur la même base de raisonnement, prévoir si l'acide propionique CH₃-CH₂-COOH est plus ou moins fort que l'acide acétique ?

CH₂Cl-COOH acide plus fort que CH₃COOH (effet inductif attractif de Cl)

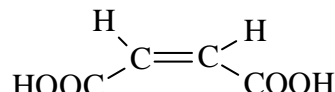
CH₃-CH₂-COOH acide moins fort que CH₃COOH (effet inductif répulsif de CH₃)

Exercice III-6

L'acide fumarique (A) a un point de fusion de 300 °C, l'acide maléique (B) a un point de fusion de 136 °C. Expliquer l'origine de cette différence.



A



B

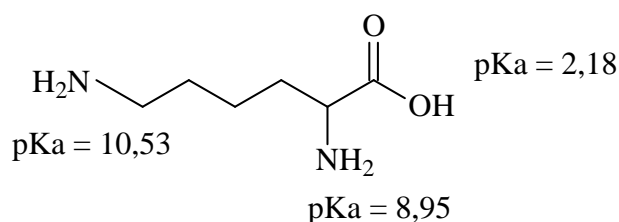
L'acide fumarique forme des liaisons hydrogène inter-moléculaires alors que l'acide maléique forme des liaisons inter et intra-moléculaires. Les liaisons intra-moléculaires n'ont pas besoin d'être rompues, donc un point d'ébullition plus faible.

Exercice III-7

Les valeurs des pK_a de l'acide éthanoïque et de l'éthylamine (H₂N-CH₂-CH₃) sont respectivement de 4,75 et 10,70.

Interprétez les valeurs des pK_a des deux molécules suivantes par rapport à l'acide éthanoïque et à l'éthylamine:

- acide (D)2,6-diaminohexanoïque [D-lysine]

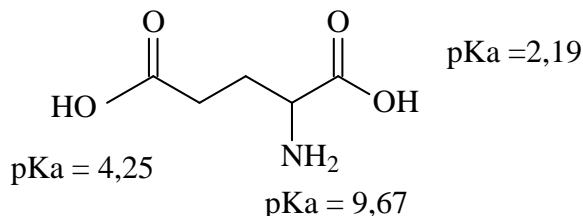


L'effet inductif attracteur du groupement amine augmente l'acidité du groupement carboxylique : augmentation de la polarisation de la liaison O-H

Pour la fonction amine ($\text{NH}_3^+/\text{NH}_2$), la forme acide (NH_3^+) est stabilisée par la charge négative du groupement carboxylique.

Pas d'effet sur le groupement amine en bout de chaîne.

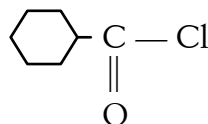
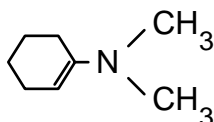
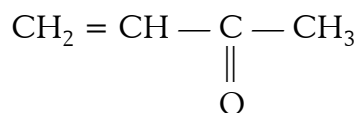
- acide (D) 2-aminopentane-1,5-dioïque [acide glutamique]



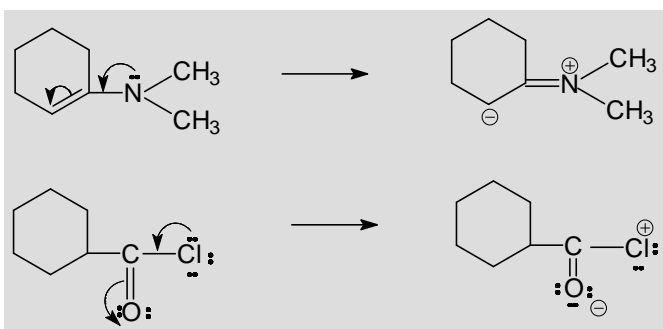
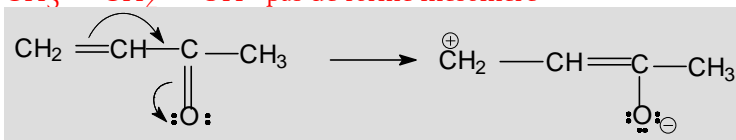
Mêmes effets que pour la molécule précédente.

Exercice III-8

Parmi les molécules suivantes, indiquer celles pour lesquelles on peut écrire des formes limites mésomères. Justifier votre réponse en écrivant les formules limites.



$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ pas de forme mésomère



Exercice III-9

En écrivant les formes mésomères de l'urée, $\text{NH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH}_2$ expliquer les deux points suivants :

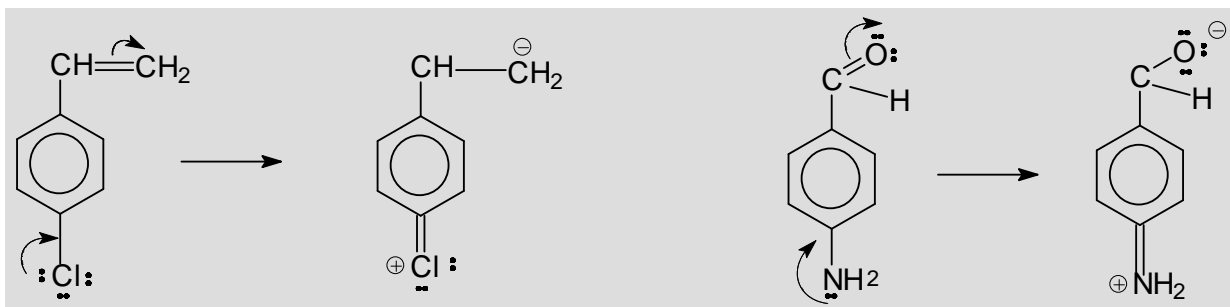
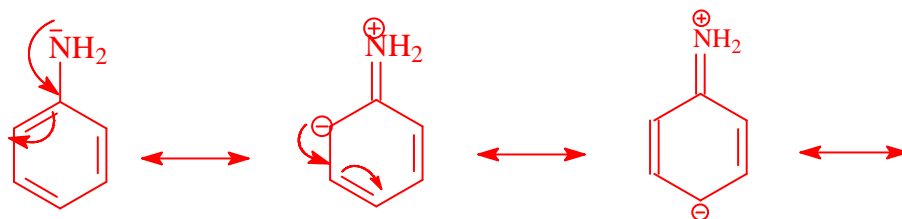
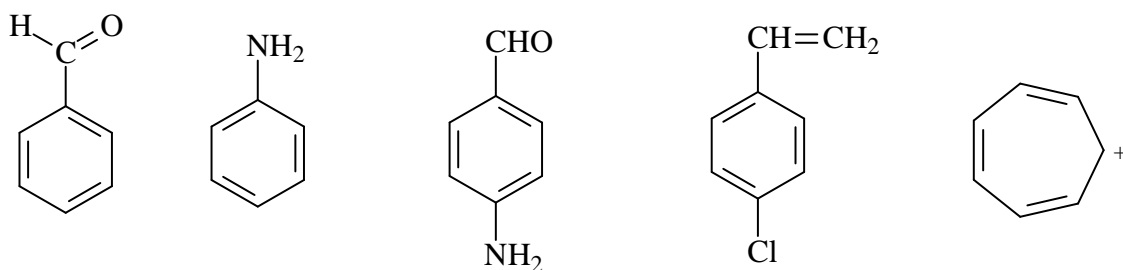
- La distance C-O qui est 1,25 nm est comprise entre 1,21 nm (longueur dans les cétones) et 1,43 nm (longueur dans les alcools)

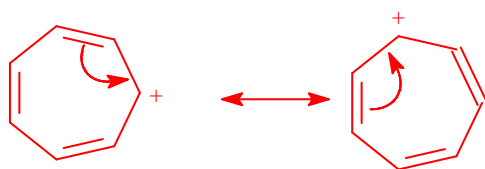
b) La distance C-N qui vaut 1,37 nm est comprise entre 1,47 nm (C-N dans la triméthylamine) et 1,18 nm (C-N dans la méthylcarbylamine $\text{CH}_3\text{-N}=\text{C}$).



Exercice III-10

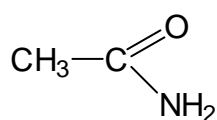
Indiquer le signe et la position des charges qui résultent de l'effet mésomère dans les molécules suivantes :



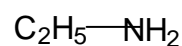
**Exercice III-11**

Le caractère basique des molécules azotées est caractérisé par la présence sur l'azote d'un doublet disponible pour une réaction acido-basique.

Expliquer grâce aux effets électroniques que les amides sont moins basiques que les amines. Écrire les équilibres acido-basiques correspondants.

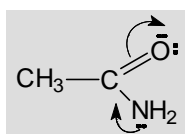


acétamide
pKa = - 0,5



éthylamine
pKa = 10,8

NB : Le site de protonation des amides est l'oxygène.

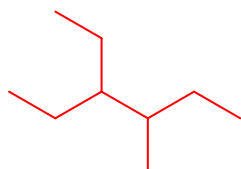


Les amides sont moins basiques que les amines en raison de la délocalisation du doublet de l'azote

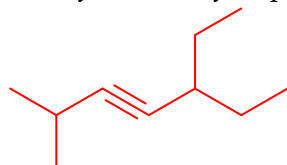
Exercice III-12

Dessiner les formules semi-développées des molécules suivantes :

- 3-éthyl-4-méthylhexane



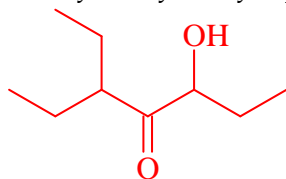
- 5-éthyl-2-méthylhept-3-yne



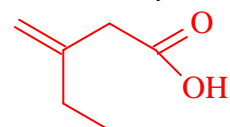
- éthylamine



- 3-éthyl-5-hydroxyheptan-4-one

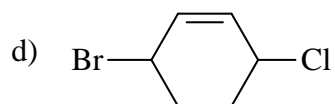
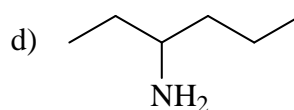
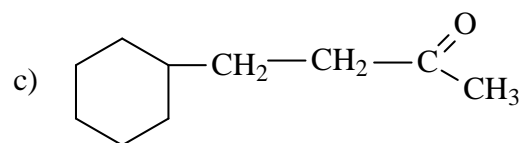
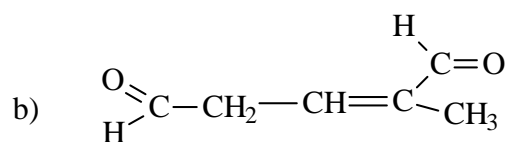


- acide 3-éthylbut-3-énoïque



Exercice III-13

Donner le nom des molécules suivantes :



- a) 2-chloropropan-1-ol
- b) 2-méthyl-pent-2-ène-dial
- c) 4-cyclo-hexylbutan-2-one
- d) 2-amino-hexane ou 1-éthyl-butylamine
- e) 1-bromo-4-chloro-cyclohex-2-ène