

**EXERCICE 01 : Liaison Hydrogène**

1. La distance entre le centre de deux atomes de fluor est de 249 pm dans le fluorure d'hydrogène cristallin. Sachant que la liaison covalente H-F a une longueur de 92 pm, en déduire la longueur de la liaison hydrogène H - - - F.

2. Comparer à la longueur de la liaison hydrogène H - - - O qui vaut 177 pm dans la glace Ih (une des structures cristallines de l'eau solide). Proposer une interprétation.

**EXERCICE 02 : Interactions de Van Der Waals**

Pour chaque couple formé au croisement d'une ligne et d'une colonne, indiquer quelles interactions de Van der Waals peuvent s'exercer entre les molécules concernées (ne pas traiter les cases grisées qui sont redondantes avec les cases blanches !)

	N <sub>2</sub>	HF	CCl <sub>4</sub>	BF <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub>	CHCl <sub>3</sub>
N <sub>2</sub>						
HF						
CCl <sub>4</sub>						
BF <sub>3</sub>						
PH <sub>3</sub>						
CHCl <sub>3</sub>						

**Données** : Électronégativité des atomes dans l'échelle de Pauling :

$\chi(N) = 3,04$  ;  $\chi(H) = 2,20$  ;  $\chi(F) = 3,98$  ;  $\chi(C) = 2,55$  ;  $\chi(Cl) = 3,16$  ;  $\chi(B) = 2,04$  ;  $\chi(P) = 2,19$  ;

**EXERCICE 03 : Températures de changement d'état**

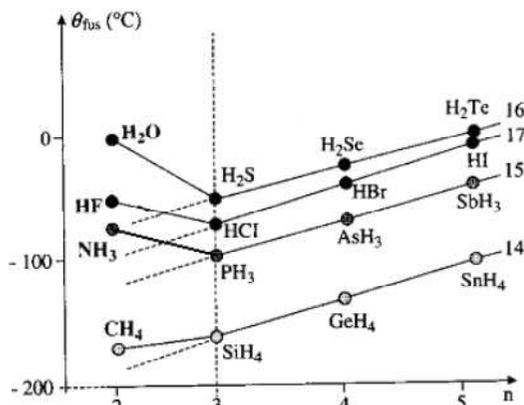
Document 1

alcane	T <sub>eb</sub> en °C (sous 1 bar)
méthane	-161,5
éthane	-88,6
propane	-42,1
butane	-0,5
pentane	+36,1
hexane	+68,7

Document 2

Alcane	T <sub>eb</sub> en °C (sous 1 bar)
Pentane	36,1
3-méthylbutane	29,9
2,2-diméthylpropane	9,4

Document 3



1. À 25°C sous pression atmosphérique, le difluor et le dichlore sont des gaz, le dibrome est un liquide et le diiode est un solide. Proposer une explication à ce phénomène.

2. La température d'ébullition des alcanes linéaires évolue comme indiqué dans le tableau du document 1. Commenter cette évolution.

3. La température d'ébullition des alcanes ramifiés suit l'évolution du document 2. Expliquer.

4. Le (E)-1,2-dichloroéthène bout à 40°C alors que son diastéréoisomère (Z) bout à 60°C. Justifier.

5. Les températures de fusion des corps composés de l'hydrogène avec les éléments de colonnes 14, 15, 16 et 17 du tableau périodique varient selon le graphe du document 3. Justifier la position nettement inférieure des composés de la colonne du carbone par rapport à ceux des autres colonnes

**EXERCICE 04 : Alcools et Etheroxydes**

On donne les températures d'ébullition et la solubilité dans l'eau de différents alcools et étheroxydes isomères de constitution.

Nom	Formule topologique	T <sub>ébullition</sub> (en °C, 1 atm)	Solubilité dans l'eau à 25 °C (en g pour 100 mL d'eau)
Ethanol	<chem>CCO</chem>	78	Infinie
Méthoxyméthane	<chem>COC</chem>	- 24	Très soluble
Hexan-1-ol	<chem>CCCCCCO</chem>	157	0,6
Propoxypropane	<chem>CCOC</chem>	90	0,12

1- Expliquer l'évolution de la température de changement d'état :

- a) des deux alcools ;
- b) des deux étheroxydes ;
- c) de l'éthanol et du méthoxyméthane ;
- d) de l'hexanol et du propoxypropane.

2- Reprendre les mêmes comparaisons pour la solubilité.

3- Comparer la température d'ébullition du propane à pression atmosphérique à celle de l'éthanol et du méthoxyméthane

4- Comparer la solubilité du propane dans l'eau à 25 °C à celle de l'éthanol et du méthoxyméthane.

5- L'éthanamine a une masse molaire quasi-identique à l'éthanol, mais a une température d'ébullition de 17 °C sous une atmosphère. Proposer une explication.

## EXERCICE 05 : Extraction liquide/liquide

Pour extraire un soluté A d'une phase aqueuse, on utilise souvent un solvant organique, non miscible à l'eau et dans lequel la solubilité du soluté A est plus grande que dans la phase aqueuse. Soit  $V_{\text{eau}}$  le volume de phase aqueuse et  $V_{\text{orga}}$  le volume de solvant organique utilisé pour l'extraction.

On appelle  $n_0$  la quantité de matière initiale (en moles) de composé A présent dans la phase aqueuse et  $n_1$  la quantité de matière de A présent dans la phase organique après extraction.

On note  $K = \frac{C_S}{C_E}$  la constante de partage avec :  $C_S$  la concentration molaire de A dans la phase organique après extraction et  $C_E$  la concentration molaire de A dans la phase aqueuse après extraction.

dans la phase organique après extraction et  $C_E$  la concentration molaire de A dans la phase aqueuse après extraction.

1. a) Montrer que le rapport  $\frac{n_1}{n_0}$  est donné par la relation :  $\frac{n_1}{n_0} = \frac{K \times V_{\text{orga}}}{V_{\text{eau}} + K \times V_{\text{orga}}}$

b) Que représente concrètement ce rapport ?

On étudie un système pour lequel la constante de partage vaut  $K = 10,0$  et le volume de phase aqueuse extraite vaut  $V_{\text{eau}} = 25,0$  mL.

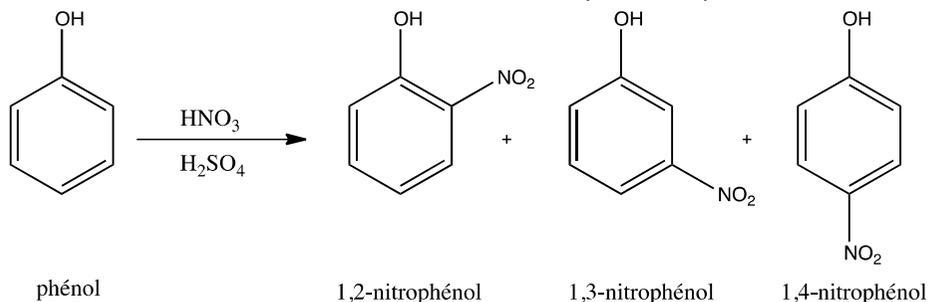
2. Calculer le rapport  $\frac{n_1}{n_0}$  pour une extraction utilisant  $V_{\text{orga}} = 20,0$  mL de solvant organique.

3. a) Même question pour une extraction utilisant  $V_{\text{orga}} = 10,0$  mL de solvant organique. Comparer au résultat précédent et conclure.

b) On récupère la phase aqueuse issue de l'extraction précédente et on l'extrait de nouveau avec  $V = 10,0$  mL de solvant organique. Quelle sera finalement la proportion de A extraite au total par cette double extraction ? Est-elle aussi efficace qu'une simple extraction avec le même volume total de solvant organique ?

## EXERCICE 06 : Nitration du benzène

Lorsque le phénol réagit dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique concentré, il se produit une réaction de substitution électrophile aromatique conduisant potentiellement aux isomères 1,2 ; 1,3 et 1,4 du nitrophénol, représentés ci-dessous.



Après plusieurs étapes non précisées ici, le brut réactionnel obtenu dans le ballon utilisé pour la synthèse est analysé par chromatographie sur couche mince.

La CCM du brut réactionnel est effectuée de la manière suivante :

- \* un peu de brut réactionnel est prélevé puis dissous dans de l'acétone ou propanone. L'échantillon D préparé est déposé sur la plaque de silice ;
- \* des échantillons de 1,2-nitrophénol (A), 1,3-nitrophénol (B) et 1,4-nitrophénol (C) commerciaux dissous dans l'acétone sont également déposés ;
- \* après séchage de la plaque, l'éluant est réalisé dans un éluant toluène/éthanol en proportion 80/20 en volume.

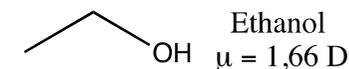
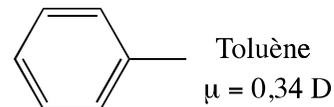
Après révélation selon une méthode non détaillée dans le cadre de ce problème, la plaque ci-contre est obtenue. La ligne de dépôt des échantillons ainsi que le front de l'éluant ont été repérés.



### Propriétés physiques des nitrophénols

	1,2-nitrophénol	1,3-nitrophénol	1,4-nitrophénol
Moment dipolaire $\mu$ (D)	3,73	5,25	5,87
Température d'ébullition ( $^{\circ}\text{C}$ )	116 $^{\circ}\text{C}$	194 $^{\circ}\text{C}$	201 $^{\circ}\text{C}$
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	45 $^{\circ}\text{C}$	-	114 $^{\circ}\text{C}$

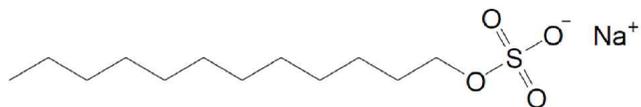
### Moments dipolaires des solvants constitutifs de l'éluant :



- 1) Préciser les forces intermoléculaires qui se développent entre deux molécules de 1,4-nitrophénol et donner l'ordre de grandeur énergétique de ces interactions.
- 2) Justifier l'évolution observée pour les températures d'ébullition des isomères du nitrophénol, et en particulier la température d'ébullition bien plus basse observée pour l'isomère 1,2 (schéma à l'appui).
- 3) Déterminer le rapport frontal de chacun des isomères du nitrophénol dans l'éluant utilisé pour réaliser la CCM reproduite dans l'énoncé. Justifier en particulier que le 1,2-nitrophénol a un rapport frontal plus élevé que les isomères 1,3 et 1,4.
- 4) Comment seraient modifiés les rapports frontaux des produits si on augmentait la polarité de l'éluant en prenant un mélange toluène/éthanol 70/30 ?
- 5) Quels sont les isomères effectivement obtenus lors de la nitration du phénol ?

## EXERCICE 07 : Concentration micellaire critique

La majorité des détergents ou des cosmétiques utilisés au quotidien contiennent des tensioactifs. Le dodécylsulfate de sodium (SDS) dessiné ci-dessous est l'un des plus utilisés.



Comme n'importe quelle molécule amphiphile, ce tensioactif est caractérisé par sa CMC, c'est-à-dire sa Concentration Micellaire Critique. Il s'agit de la concentration massique en tensioactifs au-delà de laquelle les molécules de tensioactif forment des micelles en solution. Le protocole suivant permet d'évaluer cette CMC pour le SDS.

### Protocole expérimental de mesure de la CMC

Une solution de SDS de concentration molaire  $C_{\text{SDS}} = 0,040 \text{ mol.L}^{-1}$  a été préparée à l'avance pour éviter la présence de mousse.

On introduit dans un bécher contenant  $V_{\text{eau}} = 75,0 \text{ mL}$  d'eau distillée et on ajoute un volume  $V$  de la solution de SDS. La conductivité  $\sigma$  de la solution obtenue est mesurée avec une sonde conductimétrique. Les mesures sont consignées dans le tableau ci-après.

$C$  désigne la concentration molaire du SDS dans le mélange obtenu.

La température est supposée constante pendant l'expérience.

$V$ (mL)	2,0	5,0	10,0	15,0	20,0	25,0	30,0	35,0	40,0	50,0
$C$ (mmol.L <sup>-1</sup> )	1,0		4,71	6,67	8,42	10,0	11,4	12,7	13,9	16,0
$\sigma$ (mS.m <sup>-1</sup> )	9,07	21,8	41,1	55,5	65,0	72,0	77,6	82,7	87,6	96,0

**Données** : Formule brute du SDS :  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$

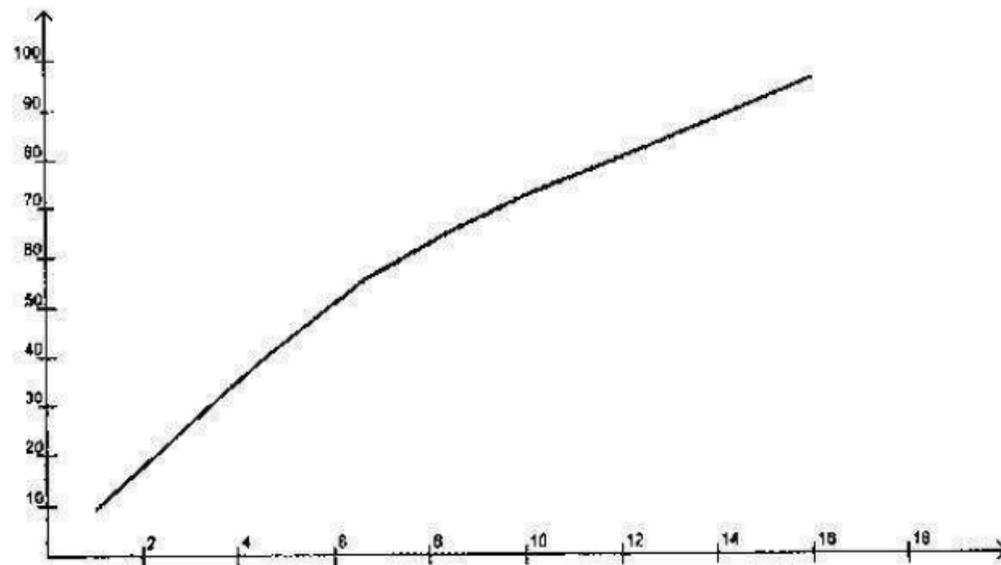
Masse molaire du SDS :  $M = 288 \text{ g.mol}^{-1}$

Espèce tensioactive du SDS : ion dodécylsulfate  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3^-$

- 1) Pourquoi l'ion dodécylsulfate peut être considérée comme une molécule amphiphile ?
- 2) Un vêtement est taché par de la terre, ce qui peut être considéré comme une salissure ionique. Indiquer à l'aide d'un schéma comment les molécules de SDS peuvent s'organiser autour de cette salissure ionique pour l'éliminer lors d'un lavage en machine.
- 3) En moyenne, la masse molaire des micelles de SDS dans l'eau vaut  $17 \text{ kg.mol}^{-1}$ . En déduire le nombre moyen de molécules de SDS dans une micelle.
- 4) Déterminer la valeur manquante dans le tableau du protocole expérimental.

5) La courbe reproduite ci-dessous a été tracée à partir des mesures obtenues expérimentalement. Elle permet de déterminer, par une méthode graphique, la concentration micellaire critique (CMC) du SDS.

### Courbe représentative de la conductivité (exprimée en $\text{mS.m}^{-1}$ ) en fonction de la concentration molaire $C$ en SDS (exprimée en $\text{mmol.L}^{-1}$ )



- a) Justifier que la courbe fasse apparaître deux portions de droite. Comparer les pentes de celles-ci et proposer une explication à la différence observée.
- b) A l'aide de ce graphique, déterminer la valeur de la concentration micellaire critique du SDS.
- c) On verse sans variation de volume une masse  $m_{\text{SDS}} = 0,30 \text{ g}$  de SDS dans  $V_{\text{eau}} = 200 \text{ mL}$  d'eau distillée. La solution obtenue comporte-t-elle des micelles ?