

**EXERCICE 01 : Liaison Hydrogène**

- Dans le fluorure d'hydrogène cristallin, la distance entre le centre de deux atomes de fluor voisins vaut  $d_1 = 249$  pm. Sachant que la liaison covalente H-F a une longueur  $d_2 = 92$  pm, en déduire la longueur L de la liaison hydrogène H - - - F.
- Comparer à la longueur de la liaison hydrogène H - - - O qui vaut  $L' = 177$  pm dans une des structures cristallines de l'eau solide. Proposer une interprétation liée à la notion d'électronégativité.

**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**

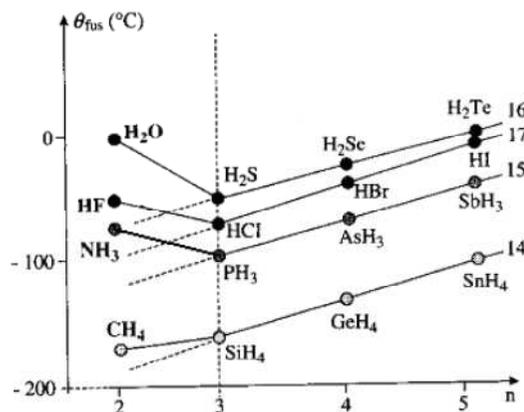
Document 1

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

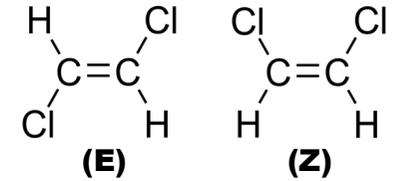
Document 2

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

Document 3



- À  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $P = 1$  bar, 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.
- La température d'ébullition des alcanes linéaires évolue comme indiqué dans le tableau du document 1. Commenter cette évolution.
- La température d'ébullition des alcanes ramifiés suit l'évolution du document 2. Expliquer.
- Le (E)-1,2-dichloroéthène bout à  $40^\circ\text{C}$  alors que son diastéréoisomère (Z) bout à  $60^\circ\text{C}$ . Justifier.
- Les températures de fusion des corps composés de l'hydrogène avec les éléments des 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 (colonne 14) 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

Répondre aux questions ci-dessous, soit par vous-même, soit en complétant la document-réponse à la fin du TD ...

- Expliquer l'évolution de la température de changement d'état :
  - des deux alcools ;
  - des deux étheroxydes ;
  - de l'éthanol et du méthoxyméthane ;
  - de l'hexanol et du propoxypropane.
- Reprendre les mêmes comparaisons pour la solubilité.
- Comparer la température d'ébullition du propane à pression atmosphérique à celle de l'éthanol et du méthoxyméthane
- Comparer la solubilité du propane dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$  à celle de l'éthanol et du méthoxyméthane.
- L'éthanamine a une masse molaire quasi-identique à l'éthanol, mais a une température d'ébullition de  $17^\circ\text{C}$  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.

1. a) Exprimer la constante K en fonction de  $n_0$ ,  $n_1$ ,  $V_{\text{orga}}$  et  $V_{\text{eau}}$ . Montrer alors 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) Faire une phrase expliquant ce 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.

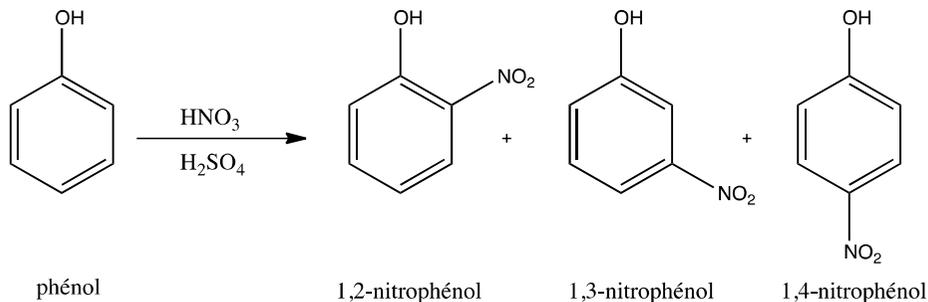
2. Calculer le rapport  $\frac{n_1}{n_0}$  pour une extraction utilisant  $V_{\text{orga}} = 20,0$  mL de solvant organique.

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 (question 3.a) 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'éluion est réalisée dans un éluant toluène/éthanol en proportion 80/20 en volume.

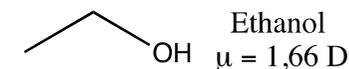
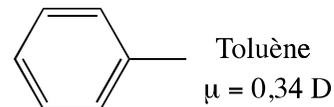
Après révélation selon une méthode non détaillée dans le cadre de ce problème, la plaque ci-contre est obtenue. La ligne de dépôt des échantillons ainsi que le front de l'éluant ont été repérés.



### 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).

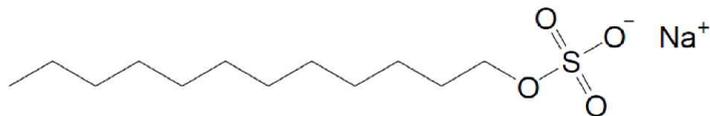
3) d'après le chromatogramme ci-dessus, lequel des isomères du nitrophénol a le rapport frontal le plus élevé ? Calculer sa valeur puis expliquer pourquoi la structure de cet isomère est responsable de cette valeur particulièrement élevée de rapport frontal.

4) Comment seraient modifiés les rapports frontaux des isomères du nitrophénol 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 ?

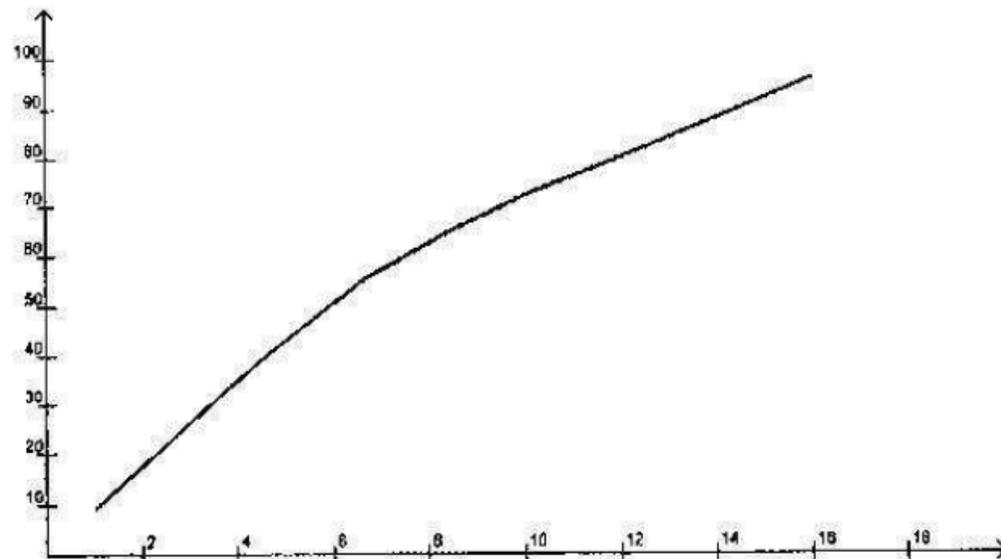
2) Un vêtement est taché par de la terre, ce qui peut être considéré comme une salissure ionique. Indiquer à l'aide d'un schéma comment les molécules de SDS peuvent s'organiser autour de cette salissure ionique pour l'éliminer lors d'un lavage en machine.

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 ?

**EXERCICE 04 – TD Chimie 06** Aide à la résolution

1- a) CCO et CCCCCO sont ..... et .....  
 Les interactions intermoléculaires présentes dans ces corps purs sont donc .....

Mais CCCCCO est ..... volumineuse que CCO donc les interactions de Van Der Waals (London) sont ..... importantes pour CCCCCO que pour CCO, donc  $T_{\text{ébullition}}(\text{CCCCCO}) > T_{\text{ébullition}}(\text{CCO})$ .

b) CO et CCOC sont ..... et .....  
 Les interactions intermoléculaires présentes dans ces corps purs sont donc .....

Mais CCOC est ..... volumineuse que CO, donc les interactions de Van Der Waals (London) sont ..... importantes pour CCOC que pour CO, donc  $T_{\text{ébullition}}(\text{CCOC}) > T_{\text{ébullition}}(\text{CO})$ .

c) Les molécules CCO peuvent établir ..... d'interactions intermoléculaires entre elles que les molécules CO: en effet, elles peuvent établir des ....., ce que ne peuvent pas faire les molécules CO.

On en déduit donc que  $T_{\text{ébullition}}(\text{CCO}) > T_{\text{ébullition}}(\text{CO})$ .

d) Même raisonnement avec CCCCCO et CCOC.  
 D'où  $T_{\text{ébullition}}(\text{CCCCCO}) > T_{\text{ébullition}}(\text{CCOC})$ .

2- a) CCO et CCCCCO sont ..... et .....  
 Ces deux espèces ayant les ..... critères de polarité et de proticité que l'eau, elles devraient toutes les deux être ..... dans ce solvant.

Mais CCCCCO présente une plus longue ..... que CCO ce qui donne à la molécule CCCCCO un caractère ..... (et donc hydro.....) plus marqué, la rendant moins ..... dans l'eau.

b) CO et CCOC sont ..... et .....  
 Ces espèces n'ayant qu'..... critère de polarité et de proticité commun avec l'eau, elles devraient toutes les deux être moyennement ..... dans l'eau.

Mais CCOC présente une plus longue ..... que CO, ce qui donne à la molécule CCOC un caractère ..... (et donc hydro.....) plus marqué, la rendant moins ..... dans l'eau.

c) CCO a ses deux critères de polarité et de proticité en commun avec ..... alors que CO n'a que son caractère ..... en commun.  
 C'est pourquoi CCO est ..... soluble dans l'eau que CO.

d) CCCCCO a ses deux critères de polarité et de proticité en commun avec ..... alors que CCOC n'a que son caractère ..... en commun.  
 Donc CCCCCO est ..... soluble dans l'eau que CCOC.

3- (dans le tableau ci-dessous, entourer les bonnes réponses)

Propane : <chem>CCC</chem>	Méthoxyméthane : <chem>COC</chem>	Ethanol : <chem>CCO</chem>
Polaire ou Apolaire	Polaire ou Apolaire	Polaire ou Apolaire
Protique ou Aprotique	Protique ou Aprotique	Protique ou Aprotique
Interactions VdW London	Interactions VdW London	Interactions VdW London
Interactions VdW Debye	Interactions VdW Debye	Interactions VdW Debye
Interactions VdW Keesom	Interactions VdW Keesom	Interactions VdW Keesom
Liaisons H	Liaisons H	Liaisons H

De ..... en ..... d'interactions intermoléculaires à rompre lors du changement d'état.

D'où  $T_{\text{ébullition}}(\text{Propane}) < T_{\text{ébullition}}(\text{Méthoxyméthane}) < T_{\text{ébullition}}(\text{Ethanol})$ .

4- Propane : CCC Méthoxyméthane : COC Ethanol : CCO  
 De ..... en ..... de points communs avec l'eau (polaire et protique)  
 Donc espèces de ..... en ..... solubles dans l'eau

5- (dans le tableau ci-dessous, entourer les bonnes réponses)

Ethanamine : <chem>CCN</chem>	Ethanol : <chem>CCO</chem>	<b>Conclusion :</b> les interactions intermoléculaires sont les ..... dans un échantillon d'éthanamine et d'éthanol.
Polaire ou Apolaire	Polaire ou Apolaire	
Protique ou Aprotique	Protique ou Aprotique	
Interactions VdW London	Interactions VdW London	
Interactions VdW Debye	Interactions VdW Debye	
Interactions VdW Keesom	Interactions VdW Keesom	
Liaisons H	Liaisons H	

Intéressons-nous aux ..... qui sont les plus fortes. Comme l'atome d'oxygène est ..... électronégatif que celui d'azote, les charges partielles portées par les atomes O et H de la liaison OH de l'éthanol seront ..... fortes que les charges partielles portées par les atomes N et H des liaisons N-H de l'éthylamine. Les liaisons H seront donc ..... fortes entre molécules d'éthanol qu'entre molécules d'éthylamine, d'où  $T_{\text{ébullition}}(\text{éthanol}) > T_{\text{ébullition}}(\text{éthylamine})$ .