

## Exercice 1A:

1. À  $P = \text{cste}$ ,  $T_{\text{liq}}^* = T_{\text{fus}}^*$

2. Plus  $T_{\text{liq}}^*$  est faible, plus la cohésion entre molécules de gaz est faible

Il faut donc refroidir un maximum pour les molécules se "rapprochent suffisamment" pour former une phase condensée

3. Le dioxygène a la  $T_{\text{fus}}^*$  la plus faible. Il se rapproche donc le plus d'un gaz parfait. (l'hypothèse  $\equiv$  absence d'interactions)

## Exercice 2A:

1. on a  $G = k \sigma$

$\sigma$ : conductivité en  $\text{S.m}^{-1} \equiv \Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$

$G$ : conductance en S

$k$ : constante de cellule en m.

A.N:

$$\underline{k} = \frac{G}{\sigma} = \frac{1}{R\sigma} = \frac{1}{24.36 \times 1.167} = 0.035 \text{ m} = \underline{3.5 \text{ cm}}$$

2.  $\sigma_{\text{acide}} = \frac{1}{R_{\text{acide}} \times k}$

A.N  $\Rightarrow \sigma_{\text{acide}} = \frac{1}{1982 \times 0.035} = 0.015 \text{ S.m}^{-1} = \underline{1.5 \times 10^{-2} \text{ S.m}^{-1}}$

On voit que la conductivité de l'eau est négligeable

3.  $\Lambda = \frac{\sigma_{\text{acide}}}{c}$

A.N  $\Lambda = \frac{1.5 \times 10^{-2}}{10^{-2} \times 10^3} = \underline{1.5 \times 10^{-3} \text{ S.m}^2.\text{mol}^{-1}}$

4. On a considéré ici que tout l'acide est dissocié. Ceci n'est pas exact puisque l'acide acétique est un acide faible.

On sous-estime de cette manière  $\Lambda$

Bonus.

	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$=$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	$+$	$\text{H}^+$
FI	$c$		$-$		$-$
to	$c(1-\alpha)$		$\alpha c$		$\alpha c$

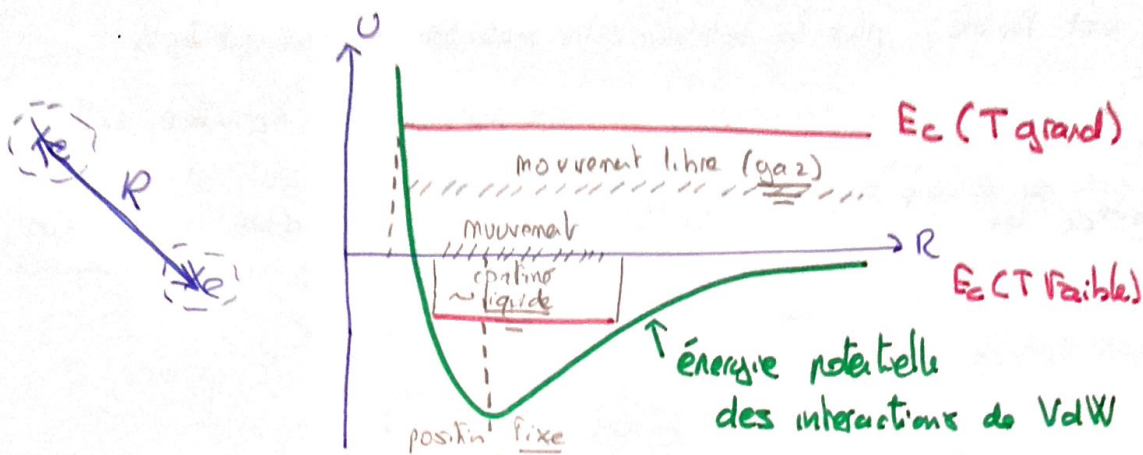
On a  $\Lambda_{\text{réel}} = \frac{\sigma_{\text{acide}}}{\alpha c}$

$\Rightarrow \alpha = \frac{\sigma_{\text{acide}}}{\Lambda_{\text{réel}} c}$

A.N:  $\alpha = \frac{1.5 \times 10^{-2}}{(39.1 \times 10^3) \times 10^{-2} \times 10^3} = 0.038$

On a une dissociation de 3.8% de l'acide initial

Rq: Pour l'exercice 1, on peut se souvenir du potentiel de Lennard Jones:



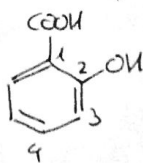
Vous avez lorsque  $T$  diminue, l'apparition d'"état lié" (entrée dans le puit de potentiel) qui vous donne un rapprochement de vos atomes de Xe.

L'apparition d'une phase condensée correspond à descendre au bas de ce puit (à y rester confiné comme dans le cas de  $E_c(T_{\text{faible}})$ ).

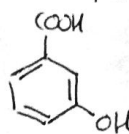


## Exercice 1B :

isomère -1,2

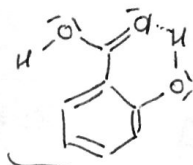


isomère -1,3

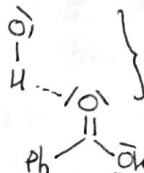
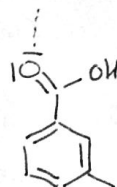


- $T_{fus}(1,3) > T_{fus}(1,2) \Rightarrow$  la cohésion de la phase liquide de 1,3 est supérieure à celle de 1,2.

On peut expliquer ceci par :

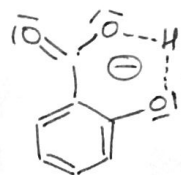
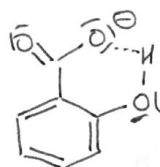


Formation de liaisons H intramoléculaires facilitées



Formation de liaisons intermoléculaires facilitées

- Isomère 1,2 a une acidité plus faible  $\Rightarrow$  base est stabilisée d'avantage que dans le cas du 1,3



charge délocalisée par le liaisons de la liaison H.  
 $\Rightarrow$  stable

## Exercice 2B :

- 1) On chauffe dans un solvant de recristallisation les cristaux impurs. Lors du refroidissement, ces cristaux se reforment avec absence d'impureté (celle-ci s'est restée dans le solvant de recristallisation).

On réalise ensuite un essorage qui permet d'isoler les cristaux purs.

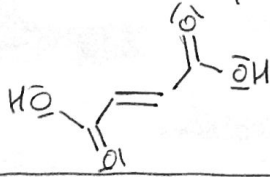
On doit avoir un solvant adéquat :

- soit soluble aux impuretés à toute température
- soit insoluble au produit d'intérêt à froid et soluble à celui-ci à chaud.
- employé en faible quantité

- 2) On doit regarder les affinités de chaque espèce à l'eau ("like dissolves like")

$\Rightarrow$  On doit regarder - la polarité :  $\vec{\mu}$   
- la proxiété : H mobile

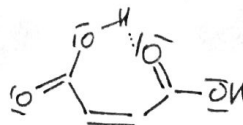
acide fumarique



$$\vec{\mu} = \vec{0}$$

pas de liaison intramoléculaire

acide maléique



$$\vec{\mu} \neq \vec{0}$$

liaisons intramoléculaires

La solubilité de l'acide maléique est plus forte que l'acide fumarique car :

- acide maléique solide est  $\ominus$  cohésif que l'acide fumarique solide.
- polarité (semble dominer) de l'acide maléique plus grande.  $\Rightarrow$  meilleure interaction avec H<sub>2</sub>O



$$3. \underline{V_{min}(\text{fumarique})} = \frac{m(\text{fuma})}{S(\text{fuma})} \stackrel{A.N}{=} \frac{10}{100} = \underline{100 \text{ mL}}$$

$$\underline{V_{min}(\text{mal})} = \frac{m(\text{mal})}{S(\text{mal})} \stackrel{A.N}{=} \frac{1}{4000} = \underline{0.25 \text{ mL}}$$

Il faut utiliser ici  $V_{min} = 100 \text{ mL}$  sinon il restera du solide impur

$$4. \begin{aligned} m(\text{fuma}) &= S(\text{fuma}) V_{min} \\ &= 0.7 \text{ g} \quad (\text{masse d'acide fumarique encore dans l'eau}) \end{aligned}$$

$$\underline{M_{\text{recup}}} = 10 - 0.7 = \underline{9.3 \text{ g}}$$

On récupère 9.3g d'acide fumarique et 0g d'acide maléique (complètement solubilisé dans l'eau)

5. Plus on introduit d'eau ( $V_{min}$  grand), plus on perd d'acide

6. Il faut une masse  $m' < S V_{min} < 0.24 \text{ g}$  afin que l'acide hénoïque reste complètement solubilisé



### Exercice 1C :

- 1) La liaison  $O-H$  peut former des liaisons hydrogènes. Elle joue le rôle de donneuse et/ou accepteuse de LiH.
  2. En phase gazeuse, les molécules sont si éloignées les unes des autres que les interactions sont faibles voire inexistantes. On peut considérer que  $O-H$  est "libre"
  3. La liaison  $H$  revient à capter une partie de la densité électronique sur une autre liaison. Si on affaiblit la densité électronique, ceci implique que la liaison  $O-H$  sera moins forte si elle est liée.
- Ceci est normal que les vibrations  $O-H$  liés soit d'plus faible énergie que la liaison  $O-H$  libre.

### Exercice 2C :

1. On forme autant de  $H^+$  que de  $HO^-$  donc  $[H^+] = [HO^-] = c$

Donc 
$$k_e = \frac{c^2}{\sigma^2} \quad (1) \quad \text{et} \quad \sigma = (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{HO^-}^0) c \quad (2) \quad \text{loi de Kohlrausch}$$

En combinant 
$$k_e = \frac{\sigma^2}{\sigma^2 (\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{HO^-}^0)^2}$$

A.N. 
$$k_e = \frac{(5.5 \times 10^{-6})^2}{(350 + 198) \times 10^{-8} \times (10^{-3})^2}$$
  

$$|| k_e = 10^{-4}$$

Re: on néglige la conductivité de l'eau pure  
 $\sigma \sim 10^{-6} \text{ S.m}^{-1}$

2. De nouveau, on a:

$$K_A = \frac{[F^-][H^+]}{[HF]c^0}$$

et  $\sigma = (\lambda_{F^-}^0 + \lambda_{H^+}^0) c$   
 $c = [F^-] = [H^+]$

A.N. 
$$|| K_A = 6.3 \times 10^{-4}$$

$$K_A = \frac{c^2}{(c_0 - c)c^0}$$
  
 avec  $c_0$ : la concentration initiale de HF  
 donc 
$$K_A = \frac{\left(\frac{\sigma}{\lambda_{F^-}^0 + \lambda_{H^+}^0}\right)^2}{\left(c_0 - \frac{\sigma}{\lambda_{H^+}^0 + \lambda_{F^-}^0}\right)c^0}$$

3. De nouveau, on a:

$$K_S = \frac{[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]}{c^2}$$

et  $\sigma = 2(\lambda_{Pb^{2+}}^0 + \lambda_{SO_4^{2-}}^0) c$   
 $c = [Pb^{2+}] = [SO_4^{2-}]$

A.N. 
$$|| K_S = 2.79 \times 10^{-8}$$

$$|| pK_S = -\log(K_S) = 7.6$$



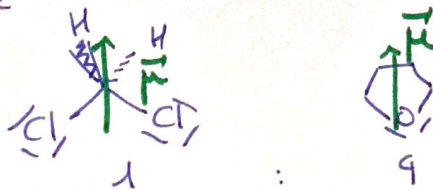
## Exercice complémentaire : CCM

• Structure:  $A \longrightarrow B$

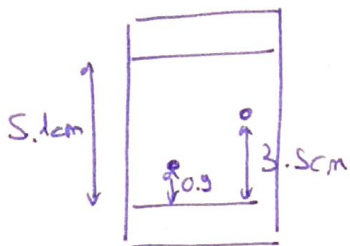
- on va diminuer le nombre de liaisons H réalisées par A  
(conversion alcool → aldéhyde)
- on va augmenter la polarité du réactif

$$\left. \begin{array}{l} \mu(-\text{C}-\text{OH}) \sim 1.5 \text{ D} \\ \mu(>=\text{O}) \sim 3 \text{ D} \end{array} \right\}$$

• CCM: On fait migrer une espèce à l'aide d'un solvant (on parle d'élution) qui est ici polaire



• On a diminué par le changement de structure l'affinité de B pour la plaque, on a donc une espèce B qui a migré d'avantage que A. On peut calculer les  $R_f$  ( $\equiv$  rapports frontaux) qui quantifient cette migration



$$\left. \begin{array}{l} R_f(B) = 0.68 \\ R_f(A) = 0.18 \end{array} \right\}$$

$R_f$ : Un composé d'affinité nulle pour la plaque, c'est-à-dire qui n'est pas adsorbé, aurait un  $R_f = 1$