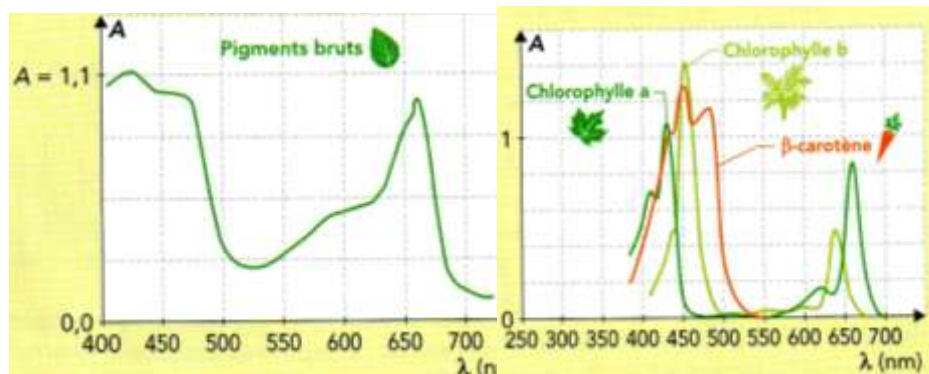


Chapitre 4

Exercice I

Extraction et absorbance



Documents 1 et 2

La couleur des feuilles varie entre le printemps et l'automne (de vert à jaune-orangé) en fonction des quantités de différents pigments présents : les chlorophylles (a et b) et le bêta-carotène.

La synthèse des chlorophylles est liée à un ensoleillement et

une température suffisants.

Données :

Solvant	eau	cyclohexane
Solubilités des chlorophylles	moyenne	importante
Solubilité bêta-carotène	faible	moyenne

Extraction

- 1) Quel solvant allez-vous choisir pour extraire les pigments de feuilles préalablement broyées ? Justifiez.
- 2) Quelle technique allez-vous utiliser pour séparer et identifier les différents pigments.
- 3) Expliquez le principe de cette technique.

Étude des spectres

- 1) Le document 1 est obtenu à partir de la solution de feuilles broyées.
 - a. Expliquez à quoi correspond la courbe établie.
 - b. Donnez les zones pour lesquelles l'absorbance est maximale.
 - c. Déduisez de ces absorbances la couleur de la solution de feuilles.
 - d. Est-ce une feuille de printemps (ou d'été) ou plutôt d'automne ?
- 2) À partir du document 2, justifiez la couleur des solutions contenant :
 - a. les chlorophylles a et b.
 - b. le bêta-carotène.
- 3) Comment évoluerait le document 2 si les feuilles broyées étaient de feuilles d'automne ?

Exercice II

Loi de Beer-Lambert

La concentration en ions thiocyanate dans la salive renseigne sur l'exposition d'un patient à la fumée de tabac qui devient significative à partir de 4,0 mmol.L⁻¹. Cet ion, incolore, ne peut être dosé directement par spectrophotométrie. Cependant, en le faisant réagir avec des ions fer III, il se forme un ion complexe de formule FeSCN²⁺ rouge et soluble dans l'eau.

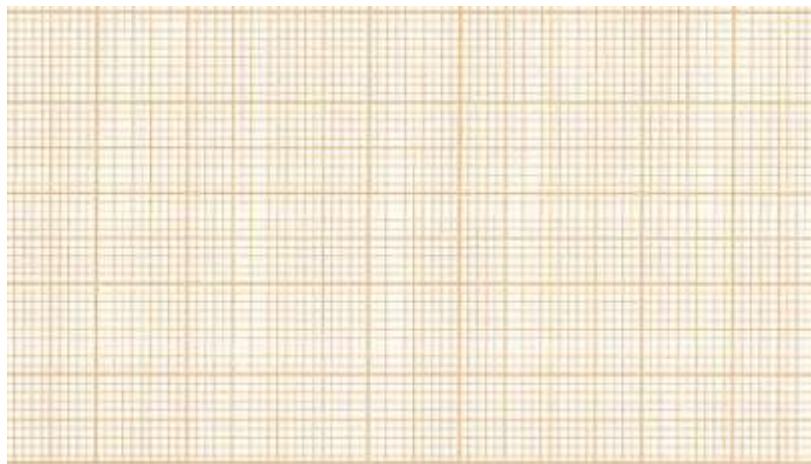
- 1) Vous préparez une solution S₀ en ion complexe FeSCN²⁺ de concentration C₀ = 1,0.10⁻³ mol.L⁻¹. Exprimez et calculez la masse à dissoudre dans 1,0 L de solvant ?

Donnée : masse molaire de l'ion FeSCN²⁺ M = 1,139.10² g.mol⁻¹

- 2) Vous diluez cette solution S₀ pour obtenir chacune des quatre solutions du tableau ci-dessous :

N° solution	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄
Concentration (mol.L ⁻¹)	5,0.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻⁴
Absorbance	0,19	0,39	0,59	0,78

- a. Exprimez et calculez le volume de prélèvement de solution mère S₀ pour préparer V_f = 100 mL de S₄. Justifiez la relation utilisée.
- b. Tracer la courbe d'étalonnage A = f(C) avec l'échelle suivante :
Absorbance A : 1,0 cm pour 0,20
Concentration C : 1,0 cm pour 2,5.10⁻⁵ mol.L⁻¹



c. La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?

d. Justifiez le choix de $\lambda = 480 \text{ nm}$ pour faire les mesures d'absorbance.

3) Un échantillon de $250 \mu\text{L}$ de salive est placé dans 10 mL de solution d'ions fer III. Une absorbance $A = 0,65$ est obtenue dans les mêmes conditions expérimentales. Construisez la concentration en ion complexe de cet échantillon de salive sur la courbe et donnez sa valeur.

4) La réaction entre les ions thiocyanate et fer III est la suivante :



a. Construisez le tableau d'avancement avec les grandeurs.

Équation		$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$		
Quantité de matière		$n(\text{Fe}^{3+})$	$n(\text{SCN}^{-})$	$n(\text{FeSCN}^{2+})$
E.I.	$x =$			
E.C.T.	x			
E.F.	$x_{\text{max}} =$			

c. La réaction étant totale, exprimez et calculez la valeur de x_{max} .

b. Exprimez et calculez la quantité de matière initiale en ions SCN^{-} présents dans l'échantillon de volume 10 mL .

5) a. En déduire la concentration en ions SCN^{-} dans les $250 \mu\text{L}$ de salive prélevés.

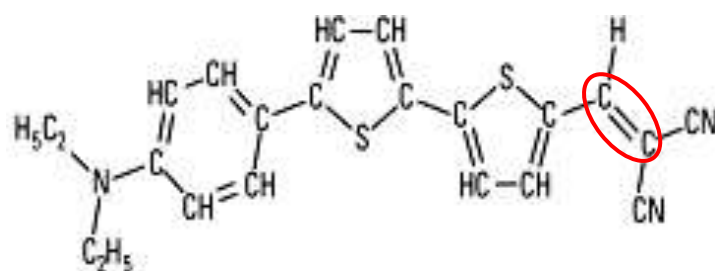
b. Le patient a-t-il été exposé à la fumée. Justifiez.

Chapitres 5 et 6

Exercice I

Un colorant organique (formule ci-dessous) est dissous dans différents solvants. Sa couleur obtenue dans est notée dans le tableau ci-dessus.

Solvant	Éther diéthylique	Acétone	Dichlorométhane
Couleur	Rouge-orangé	Rouge	Rouge-violet



1) De quel paramètre dépend la couleur du colorant ?

2) Citez un autre paramètre qui peut agir sur la couleur d'une molécule.

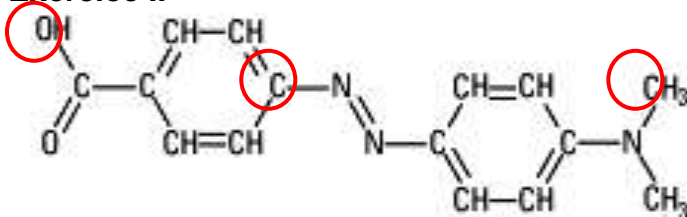
3) Combien de liaisons doubles contient cette molécule ?

4) Sont-elles toutes conjuguées ? Justifiez.

5) La liaison entourée présente-t-elle une

isomérisation Z et E ? Justifiez.

Exercice II



Le rouge de méthyle (formule ci-contre) est un indicateur coloré utilisé en microbiologie.

1) a. Combien un atome d'azote forme-t-il de liaisons ? Justifiez. Donnée : N : Z = 7

b. Porte-t-il des doublets non liants ? Justifiez.

2) Mêmes questions pour l'atome d'oxygène.

Donnée : O : Z = 8

3) Donnez la formule brute du rouge de méthyle.

4) Quelles sont les géométries autour des atomes entourés (O, C et C) ? Justifiez.

Correction

Exercice I

- connaître les définitions de couleurs et pigments
- savoir choisir un solvant extracteur
- savoir que, dans les mêmes conditions expérimentales, une espèce migre toujours de la même façon
- savoir exploiter un chromatographe
- savoir exprimer et calculer un rapport frontal

Extraction

1. Les solubilités des chlorophylles et du bêta- carotène sont plus élevées dans le cyclohexane que dans l'eau, il sera donc un meilleur solvant extracteur.
2. On pourrait faire une chromatographie sur couche mince (CCM)
3. Sur une plaque CCM, on trace une ligne de dépôt sur laquelle on place à l'aide de capillaires différents :

- la solution à tester
 - trois espèces pures (chlorophylles a et b, bêta- carotène) pour identification par comparaison.
- La plaque CCM est placée dans un éluant dont le niveau est en dessous de la ligne de dépôt. Les taches sont entraînées selon leur solubilité dans l'éluant (choisi en fonction de cette aptitude). Dans les mêmes conditions expérimentales (éluant, CCM et T°), une espèce migre de la même façon (même r_f) et deux taches à la même hauteur représentent de la même espèce.

Étude de spectres

- 1) Le document 1 est obtenu à partir de la solution de feuilles broyées.
 - a. La courbe présente l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.
 - b. Zones : zone de 400 à 470 (475 nm) qui correspond au bleu, 660 nm qui correspond au rouge.
 - c. La solution du document 1 absorbe principalement le bleu et le rouge donc la feuille broyée était donc verte.
 - d. C'est donc une feuille de printemps ou d'été.
- 2) a. Les chlorophylles a et b absorbent les longueurs d'onde correspondant au bleu et au rouge, elles donneront des solutions vertes.
- b. Le bêta-carotène absorbe la couleur bleue. Ces solutions sont donc vues jaune (vert + rouge).
- 3) La quantité des chlorophylles va nettement diminuer en raison des conditions d'ensoleillement et de température qui ne sont plus suffisante donc l'absorbance du rouge disparaît alors celle de bêta-carotène reste présente.

Exercice II

- savoir déterminer la couleur d'une solution soit en termes de transmission et de synthèse additive, soit en termes de couleur absorbée + sa couleur complémentaire et de synthèse soustractive
- connaître le nom de l'appareil servant à mesurer l'absorbance.
- savoir que la mesure de A dépend de la longueur d'onde utilisée dans le spectrophotomètre
- savoir qu'un spectrophotomètre fonctionne de façon optimale quand la longueur d'onde choisie pour la mesure est celle pour laquelle l'absorbance est maximale
- savoir exploiter une courbe d'absorbance (un pic dans cette courbe correspond à un maximum d'absorption par la solution)
- connaître la loi de Beer-Lambert
- connaître le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre (voir f_4)
- savoir tracer une courbe d'étalonnage $A = f(c)$ (A en ordonnée et c en abscisse) et savoir l'exploiter
- savoir exprimer et calculer un volume de solution mère pour préparer une solution fille de volume et de concentrations connus
- savoir justifier le volume de ce prélèvement

$$1) C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \quad V_0 = 1,0 \text{ L}$$

$$m_s = C_0 \times V_0 \times M = 1,0 \cdot 10^{-3} \times 1,0 \times 1,139 \cdot 10^2 = 1,139 \cdot 10^{-1} \text{ g}$$

$$2) \text{ a. Solution fille } C_f = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \\ V_f = 100 \text{ mL} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ L}$$

$$\text{Solution mère } C_0 = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \\ V_0 = ?$$

La quantité de matière présente dans le prélèvement de solution mère est égale à celle présente dans la solution fille :

$$n_f = n_0 \quad C_f V_f = C_0 V_0$$

$$V_0 = C_f V_f / C_0 = 2,0 \cdot 10^{-4} \times 1,00 \cdot 10^{-1} / 1,0 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ L soit } 20 \text{ mL}$$

b. - grandeurs + unités - titre

- droite à la règle - droite passant par 0

La courbe obtenue est une droite passant par l'origine. La loi de Beer-Lambert exprime la proportionnalité entre l'absorbance de la solution et sa concentration ce qui est vérifiée par l'allure de la courbe.

c. Les mesures se font à la longueur d'onde pour laquelle l'absorbance de la solution est maximale.

3) Par construction pour $A = 0,65$:

$$C = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

- savoir exprimer et calculer une quantité de matière initiale d'un réactif à partir d'une masse et d'une masse molaire

- savoir exprimer et calculer une masse molaire

- savoir exprimer et calculer une quantité de matière initiale d'un réactif à partir d'une concentration d'une solution et d'un volume de solution

- savoir exprimer une quantité de matière intermédiaire ou finale d'un réactif en fonction de x

- savoir exprimer une quantité de matière intermédiaire ou finale d'un produit en fonction de x

- savoir rédiger une recherche d'avancement maximale

- savoir que la plus petite valeur de l'avancement est la bonne

- savoir établir un bilan de matière en quantités de réactif et de produit connaissant x_{\max}

Savoir rédiger

- savoir présenter les données en utilisant des notations indicées et adaptées

- savoir exprimer la grandeur recherchée en fonction des autres grandeurs

- savoir conserver la même notation pour une même grandeur dans un exercice

- savoir noter différemment deux grandeurs de même nature mais différentes dans un exercice

4) a. Tableau d'avancement avec les grandeurs.

Équation		$\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{SCN}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{FeSCN}^{2+}(\text{aq})$		
Quantité de matière		$n(\text{Fe}^{3+})$	$n(\text{SCN}^{-})$	$n(\text{FeSCN}^{2+})$
E.I.	$x = 0$	$n_i(\text{Fe}^{3+})$	$n_i(\text{SCN}^{-})$	$n_f(\text{FeSCN}^{2+}) = 0$
E.C.T.	x	$n_i(\text{Fe}^{3+}) - x$	$n_i(\text{SCN}^{-}) - x$	$n_f(\text{FeSCN}^{2+}) + x = x$
E.F.	x_{\max}	$n_f(\text{Fe}^{3+}) = n_i(\text{Fe}^{3+}) - x_{\max}$	$n_f(\text{SCN}^{-}) = n_i(\text{SCN}^{-}) - x_{\max}$	$n_f(\text{FeSCN}^{2+}) = x_{\max}$

c. $x_{\max} = n_f(\text{FeSCN}^{2+}) = C \times V_f = 1,7 \cdot 10^{-4} \times 1,00 \cdot 10^{-1} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

b. $n_f(\text{SCN}^{-}) = n_i(\text{SCN}^{-}) - x_{\max} = 0$ donc $x_{\max} = n_i(\text{SCN}^{-}) = n_f(\text{FeSCN}^{2+}) = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

5) a. Cette quantité de matière était initialement présente dans 250 μL .

$$[\text{SCN}^{-}] = n_i(\text{SCN}^{-}) / V_i = 1,7 \cdot 10^{-5} / 2,50 \cdot 10^{-4} = 6,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

avec $V_i = 250 \mu\text{L} = 2,50 \cdot 10^{-4} \text{ L}$

b. $68 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} > 4,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc le patient a été exposé à la fumée de façon significative.

Chapitres 5 et 6

Exercice I

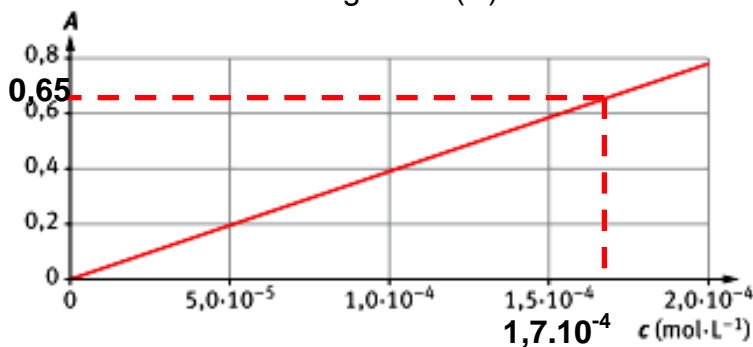
- connaître la définition de la chimie organique et savoir identifier des composés comme organiques ou non

- savoir identifier deux liaisons doubles conjuguées

- savoir que différents critères expliquent le caractère coloré d'une substance : un grand nombre de liaisons doubles conjuguées, la présence de groupes particuliers

- savoir que certains paramètres interviennent sur la coloration d'une espèce (pH, solvant, etc...)

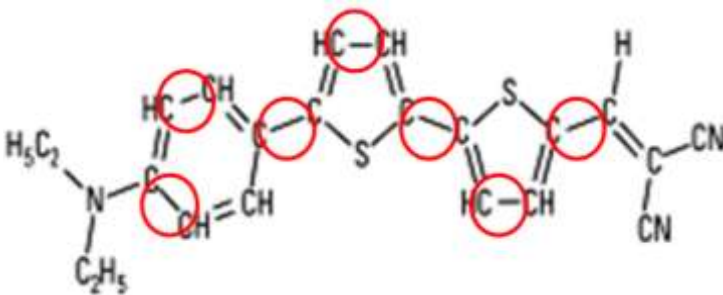
- connaître les différentes zones de pH correspondant au caractère acide, neutre ou basique d'une solution



- savoir quelle est la propriété d'un indicateur coloré et comment il fonctionne
- connaître la définition d'une molécule
- savoir la définition d'une liaison de covalence ou doublet liant
- savoir que les atomes sont reliés par des liaisons de covalence
- savoir combien de liaisons forme un atome et pourquoi
- savoir d'un doublet non liant est formé par une paire d'électrons dans un atome
- savoir établir combien de doublets non liants existent autour d'un atome dans une molécule
- savoir représenter dans une molécule les doublets liants et non liants

Prérequis de 2°

- savoir répartir les électrons d'un atome sur les couches électroniques
- savoir établir la structure électronique d'un élément
- connaître les règles du duet et de l'octet et savoir les appliquer
- savoir que l'isomérie Z et E concerne des molécules de formule $R - CH = CH - R'$
- savoir que Z correspond au cas où les groupes R et R' sont du même côté de la double liaison
- savoir que E correspond au cas où les groupes R et R' sont de part et d'autre de la double liaison
- savoir identifier une molécule présentant une isomérie Z et E d'une autre sans



- 1) La couleur du colorant dépend de la nature du solvant.
- 2) Le pH est un des paramètres du solvant qui peut agir sur la couleur d'une molécule.
- 3) Cette molécule contient 8 liaisons doubles.
- 4) Deux liaisons doubles sont conjuguées lorsqu'elles sont séparées par une liaison simple, ce qui est le cas.
- 5) Une molécule présentant une isomérie Z et E a pour formule $RHC = CHR$ (ou R'). Or, les deux atomes de carbone ne portent pas chacun un hydrogène donc il n'y a pas d'isomérie Z et E (ou deux groupes identiques sur un même carbone).

E a pour formule $RHC = CHR$ (ou R'). Or, les deux atomes de carbone ne portent pas chacun un hydrogène donc il n'y a pas d'isomérie Z et E (ou deux groupes identiques sur un même carbone).

Exercice II

- savoir représenter des DL et DNL dans une molécule pour la représentation de Lewis
- savoir identifier la géométrie d'une molécule à partir de la valence de l'atome central
- savoir que les DNL ont aussi un rôle dans la géométrie des molécules
- savoir que les molécules adoptent une géométrie pour laquelle la répulsion entre les doublets est la plus faible possible
- connaître les différentes géométries possibles selon la valence de l'atome central
- savoir que des molécules isomères ont les formules brutes identiques mais les formules développées ou semi-développées différentes
- connaître la définition d'une réaction photochimique
- connaître le processus photochimique responsable de la vision

1) N : Z = 7, $(K)^2 (L)^5$. Pour respecter la règle de l'octet, il doit capter 3 électrons et donc créer 3 liaisons.

b. Créant 3 liaisons, il est entouré par $2 \times 3 = 6$, il lui en manque deux sous la forme d'un DNL pour avoir son octet d'électrons.

2) O : Z = 8, $(K)^2 (L)^6$. Pour respecter la règle de l'octet, il doit capter 2 électrons et donc créer 2 liaisons.

b. Créant 2 liaisons, il est entouré par $2 \times 2 = 4$, il lui en manque quatre sous la forme de 2 DNL pour avoir son octet d'électrons.

3) $C_{15}H_{15}N_3O_2$

4) O : il est divalent et crée ses deux liaisons sous la forme de deux liaisons simples, géométrie coudée (et plane).

C : il est tétravalent et crée ses quatre liaisons sous la forme de deux liaisons simples et d'une double, géométrie triangulaire plane.

C : il est tétravalent et crée ses quatre liaisons sous la forme de quatre liaisons simples, géométrie tétraédrique.