## Exercice 1 : Combien de tyrosine dans un comprimé ?

**6 points**

**1)** **a.** Le spectre du document 2 montre que la tyrosine n'absorbe qu'en dessous de $300\,\text{nm}$ environ, c'est-à-dire dans l'ultraviolet ; au-delà de $300\,\text{nm}$ (donc dans tout le visible), son absorbance est nulle. Aucune radiation visible n'est absorbée : la solution transmet toute la lumière blanche et paraît $\boxed{\text{incolore}}$.

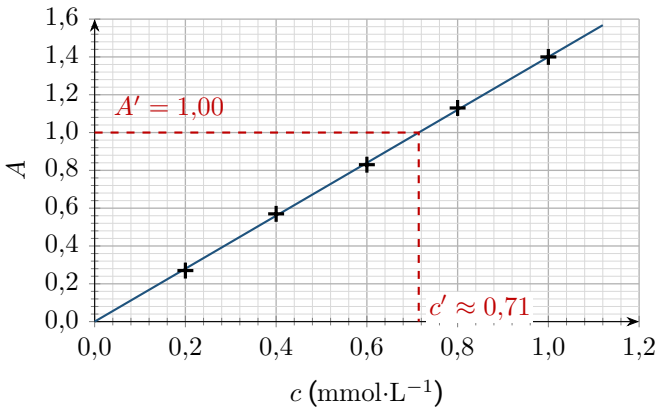
**b.** On se place au maximum d'absorption, lu sur le document 2 : $\boxed{\lambda_{\max} \approx 275\,\text{nm}}$ (lecture à $\pm 2\,\text{nm}$ près). C'est là que la tyrosine absorbe le plus : les écarts d'absorbance entre deux concentrations voisines sont les plus marqués, et la mesure est la plus précise.

**2)** Diluer 2 fois signifie que le facteur de dilution vaut $F = \dfrac{c_S}{c_{S'}} = 2$. La quantité de tyrosine prélevée reste la même après l'ajout d'eau : $c_S\, V_{\text{prél}} = c_{S'}\, V_{S'}$, d'où

$$V_{\text{prél}} = \frac{V_{S'}}{F} = \frac{50{,}0\,\text{mL}}{2} = \boxed{25{,}0\,\text{mL}}$$

Protocole : placer dans un bécher une petite quantité de S ; en prélever $25{,}0\,\text{mL}$ avec une pipette jaugée de $25{,}0\,\text{mL}$ munie d'un pipeteur ; les introduire dans une fiole jaugée de $50{,}0\,\text{mL}$ ; remplir d'eau distillée aux trois quarts environ, boucher et agiter ; compléter jusqu'au trait de jauge (bas du ménisque), boucher et agiter de nouveau.

**3)** **a.** Les points sont alignés sur une droite qui passe par l'origine (tracé ci-dessous) : l'absorbance $A$ est proportionnelle à la concentration $c$. La **loi de Beer-Lambert** prévoit justement cette proportionnalité ($A = k \times c$) : les mesures sont $\boxed{\text{en accord avec cette loi}}$. Coefficient directeur, lu au point $(1{,}00\,;\,1{,}40)$ : $k = \dfrac{1{,}40}{1{,}00\,\text{mmol·L}^{-1}} = 1{,}40\,\text{L·mmol}^{-1}$.




**b.** Si la notice est exacte, la solution S contient $n = \dfrac{m}{M}$ de tyrosine dans $V_S = 1{,}000\,\text{L}$ :

$$c_{S,\text{attendue}} = \frac{m}{M\,V_S} = \frac{0{,}250\,\text{g}}{181{,}2\,\text{g·mol}^{-1} \times 1{,}000\,\text{L}} = \boxed{1{,}38 \times 10^{-3}\,\text{mol·L}^{-1}} = 1{,}38\,\text{mmol·L}^{-1}$$

Cette valeur dépasse la concentration de l'étalon le plus concentré, soit $1{,}00\,\text{mmol·L}^{-1}$. L'absorbance de S, voisine de $1{,}40 \times 1{,}38 \approx 1{,}93$, dépasserait celle de cet étalon $(1{,}40)$ et sortirait du domaine couvert par la droite d'étalonnage : on ne sait pas si la proportionnalité y est encore vérifiée, et la lecture serait une extrapolation. Après une dilution par 2, on attend

$c_{S'} \approx 0{,}69\ \text{mmol·L}^{-1}$, valeur comprise dans la gamme étalon.

**4) Concentration de S′.** Pour $A' = 1{,}00$, on lit sur la droite $c' \approx 0{,}71\ \text{mmol·L}^{-1}$ (lecture graphique à $\pm 0{,}02\ \text{mmol·L}^{-1}$), ce que confirme le calcul $c' = \dfrac{A'}{k} = \dfrac{1{,}00}{1{,}40\ \text{L·mmol}^{-1}} = 0{,}714\ \text{mmol·L}^{-1}$.

**Concentration de S.** S a été diluée 2 fois : $c_S = 2\,c' = 2 \times 0{,}714\ \text{mmol·L}^{-1} = 1{,}43\ \text{mmol·L}^{-1} = 1{,}43 \times 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1}$ (on garde la valeur non arrondie pour la suite).

**Masse de tyrosine.** Tout le comprimé est dissous dans S, donc :

$$m = n\,M = c_S\,V_S\,M = 1{,}429 \times 10^{-3}\ \text{mol·L}^{-1} \times 1{,}000\ \text{L} \times 181{,}2\ \text{g·mol}^{-1} = 0{,}259\ \text{g}$$

$\boxed{m \approx 2{,}6 \times 10^{2}\ \text{mg}}$ ($259\ \text{mg}$ avant arrondi ; de $252\ \text{mg}$ à $266\ \text{mg}$ selon la lecture de $c'$)

**Conformité.** La notice tolère un écart de $10\,\%$, soit des masses comprises entre $225\ \text{mg}$ et $275\ \text{mg}$. Écart relatif : $\dfrac{|259 - 250|}{250} \approx 0{,}035$, soit $3{,}5\,\%$ environ, inférieur à $10\,\%$ (et toute la plage de lecture, de $252\ \text{mg}$ à $266\ \text{mg}$, reste dans les limites). Le comprimé est $\boxed{\text{conforme}}$ à l'indication de la notice.

## Exercice 2 : Schémas de Lewis et géométrie

**5 points**

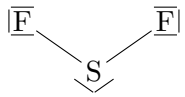
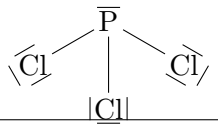
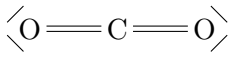
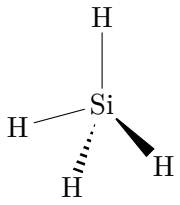
**1)** Les électrons de valence sont ceux de la dernière couche occupée (nombre $n$ le plus grand). Dans le schéma de Lewis d'un atome, un électron célibataire est représenté par un point et un doublet par un tiret.

| Atome | Configuration électronique | Électrons de valence | Schéma de Lewis |
|---|---|---|---|
| $_6$C | $1s^2\,2s^2\,2p^2$ | 4 | ·Ċ· |
| $_7$N | $1s^2\,2s^2\,2p^3$ | 5 | ·N̄· |
| $_8$O | $1s^2\,2s^2\,2p^4$ | 6 | \|Ō· |
| $_9$F | $1s^2\,2s^2\,2p^5$ | 7 | \|F̄· |
| $_{14}$Si | $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^2$ | 4 | ·Ṡi· |
| $_{15}$P | $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^3$ | 5 | ·P̄· |
| $_{16}$S | $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^4$ | 6 | \|S̄· |
| $_{17}$Cl | $1s^2\,2s^2\,2p^6\,3s^2\,3p^5$ | 7 | \|Cl̄· |

Pour C et Si, on accepte aussi un doublet et deux électrons célibataires (ordre de remplissage $s^2\,p^2$). Le nombre d'électrons célibataires donne le nombre de liaisons covalentes que forme l'atome pour acquérir la configuration de valence du gaz noble voisin dans le tableau (règle de l'octet ; duet pour H, qui forme une liaison) : 4 pour C et Si, 3 pour N et P, 2 pour O et S, 1 pour F et Cl.

**2)** La géométrie se déduit de la répulsion des doublets (liants et non liants) qui entourent l'atome

central : ils se repoussent et adoptent la disposition qui les éloigne au maximum. Quatre doublets se répartissent selon un tétraèdre ; deux groupes de doublets s'alignent de part et d'autre de l'atome.

| $SF_2$ | $PCl_3$ | $CO_2$ | $SiH_4$ |
|---|---|---|---|
|  |  |  |  |
| S : 2 doublets liants + 2 non liants ⇒ coudée | P : 3 doublets liants + 1 non liant ⇒ pyramidale | C : 2 doubles liaisons, aucun doublet non liant ⇒ linéaire | Si : 4 doublets liants, aucun non liant ⇒ tétraédrique |

Pour $SF_2$ et $PCl_3$, l'atome central est entouré de quatre doublets disposés en tétraèdre, mais seuls les doublets liants portent un atome : on obtient une molécule coudée (angle voisin de $100°$) et une pyramide dont P est le sommet. Dans $SiH_4$, les quatre liaisons forment des angles de $109{,}5°$ ; dans $CO_2$, les deux doubles liaisons sont à $180°$ l'une de l'autre.

## Exercice 3 : Liaisons polarisées et molécules polaires

**5 points**

**1)** On calcule l'écart $\Delta\chi$ entre les électronégativités des deux atomes ; si $\Delta\chi \geq 0{,}4$, l'atome le plus électronégatif porte la charge partielle $\delta^-$.

| Liaison | $\Delta\chi$ | Polarisée ? | Charges partielles |
|---|---|---|---|
| C – Cl | $3{,}16 - 2{,}55 = 0{,}61$ | oui | $\overset{\delta^+}{\text{C}} - \overset{\delta^-}{\text{Cl}}$ |
| C – H | $2{,}55 - 2{,}20 = 0{,}35$ | non | – |
| N – F | $3{,}98 - 3{,}04 = 0{,}94$ | oui | $\overset{\delta^+}{\text{N}} - \overset{\delta^-}{\text{F}}$ |
| O – H | $3{,}44 - 2{,}20 = 1{,}24$ | oui | $\overset{\delta^-}{\text{O}} - \overset{\delta^+}{\text{H}}$ |
| O – Cl | $3{,}44 - 3{,}16 = 0{,}28$ | non | – |
| Be – H | $2{,}20 - 1{,}57 = 0{,}63$ | oui | $\overset{\delta^+}{\text{Be}} - \overset{\delta^-}{\text{H}}$ |

**2)** Pour conclure, on repère où se situe en moyenne l'ensemble des $\delta^+$ et où se situe l'ensemble des $\delta^-$ : si ces deux points sont confondus, la molécule est apolaire ; s'ils sont séparés, elle est polaire.

- $NF_3$ : les trois liaisons N – F sont polarisées ($\delta^-$ sur chaque F, $\delta^+$ sur N). La position moyenne des $\delta^-$ est au centre du triangle des F, sous N (sommet de la pyramide). Les deux

points sont séparés : la molécule est polaire. Côté négatif : la base formée par les trois F ; côté positif : l'atome d'azote, au sommet.

- $CHCl_3$ : les trois liaisons C – Cl sont polarisées, la liaison C – H ne l'est pas. Les $\delta^-$ sont regroupées en moyenne du côté des trois chlores, alors que la $\delta^+$ est sur le carbone : les deux points sont séparés, la molécule est polaire. Côté négatif : celui des trois atomes de chlore ; côté positif : celui de l'atome de carbone et de l'atome d'hydrogène.
- $BeH_2$ : deux liaisons Be – H polarisées, de part et d'autre de Be, sur une même droite. Les deux atomes H, chargés $\delta^-$, sont symétriques par rapport à Be : en moyenne, la charge négative se situe sur le béryllium lui-même, qui porte la $\delta^+$. Les deux points sont confondus, la molécule est apolaire.
- HOCl : seule la liaison O – H est polarisée (O – Cl ne l'est pas). Les charges $\delta^-$ (sur O) et $\delta^+$ (sur H) sont en des points différents : la molécule est polaire. Côté positif : l'atome d'hydrogène ; côté négatif : l'atome d'oxygène.
- $C_2Cl_4$ : quatre liaisons C – Cl polarisées, disposées symétriquement dans le plan autour du milieu de la double liaison. Par symétrie, les quatre chlores ($\delta^-$) comme les deux carbones ($\delta^+$) ont pour position moyenne le milieu de la liaison C = C : les deux points sont confondus et la molécule est apolaire, malgré ses quatre liaisons polarisées.

## Exercice 4 : Extraire le benzaldéhyde

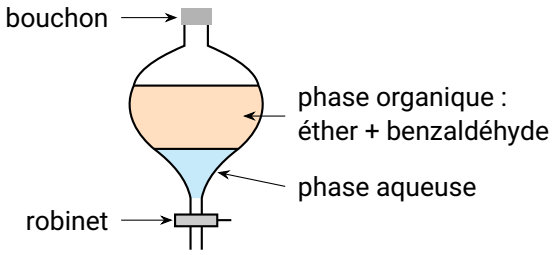
**4 points**

**1)** Le solvant extracteur doit :

- dissoudre le benzaldéhyde beaucoup mieux que l'eau, pour que celui-ci passe de la phase aqueuse dans le solvant ;
- ne pas être miscible avec l'eau, pour que deux phases distinctes se forment et puissent être séparées.

**2)** Le benzaldéhyde est très soluble dans les deux solvants, mais l'éthanol est totalement miscible avec l'eau : on obtiendrait un seul liquide, impossible à séparer. L'éther diéthylique, presque non miscible avec l'eau et excellent solvant du benzaldéhyde, remplit les deux conditions : on choisit l'éther diéthylique.

**3)** Les deux liquides non miscibles se superposent ; le moins dense flotte sur le plus dense. La densité de l'éther $(0{,}71)$ est inférieure à celle de l'eau $(1{,}00)$ : la **phase organique**, qui contient le benzaldéhyde, est **au-dessus**, et la phase aqueuse au-dessous.




**4)** L'eau et l'éthanol sont deux molécules polaires, qui portent chacune un groupe O – H (H lié à un O très électronégatif). Entre leurs molécules s'établissent donc des interactions entre molécules polaires et surtout des **ponts hydrogène** ($O-H\cdots O$), d'où la miscibilité totale.