

### Epreuve écrite

<p><b>Examen de fin d'études secondaires 2006</b></p> <p><b>Section: B et C</b></p> <p><b>Branche: Chimie</b></p>	<p style="text-align: center;"><b>Nom et prénom du candidat</b></p> <p>_____</p> <p>_____</p>
---	---

(QC = question de cours [20] ; AT = application de transfert [18] ; AN = application numérique [22])

#### **1) L'aromaticité**

**20 points**

- A) Décrivez le mode d'hybridation de l'atome de carbone dans le benzène QC3
- B) Expliquez la différence entre une liaison  $\sigma$  et une liaison  $\pi$  QC2
- C) Décrivez la formation du nuage moléculaire  $\pi$  dans le noyau benzénique et détaillez-en les conséquences QC5
- D) Etudiez le mécanisme de la nitration du benzène QC6
- E) On soumet le chlorobenzène à une réaction de nitration (monosubstitution). Discutez la probabilité des isomères envisageables. QC4

#### **2) La synthèse du Plexiglas®**

**14 points**

- A) Le produit de départ est l'acide acrylique, un monoacide carboxylique aliphatique insaturé (une liaison double C=C)
- $\alpha$ ) pour déterminer la formule de l'acide acrylique, on soumet au titrage une solution aqueuse renfermant 1,00 g d'acide acrylique. La consommation en NaOH 1 M vaut 13,90 cm<sup>3</sup>.  
Dressez la formule semi-développée de l'acide acrylique AN4
- $\beta$ ) proposez une réaction pour mettre en évidence la liaison double C=C dans l'acide acrylique ;  
dressez l'équation de cette réaction AT3
- B) En nomenclature IUPAC, l'acide acrylique s'appelle acide propénoïque ; il peut être obtenu à partir de l'acide lactique (acide  $\alpha$ -hydroxypropanoïque) ; dressez l'équation qui traduit cette préparation AT2
- C) On soumet l'acide propénoïque à une estérification avec le méthanol ; dressez l'équation et indiquez le nom de l'ester AT3
- D) Le Plexiglas® est un polymère de l'ester obtenu sub C) ; dressez l'équation globale de la polymérisation AT2

#### **3) Tampons et indicateurs colorés**

**11 points**

- A) Soit le tampon ammoniacal  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$  :
- $\alpha$ ) dressez les équations de protolyse qui se déroulent lors de l'addition d'un acide fort et d'une base forte à ce tampon AT2
- $\beta$ ) on désire préparer un tampon de pH 9,00
- \* le tampon ammoniacal convient-il pour cette préparation ? Motivez la réponse ! AT1
- \* quel volume d'une solution d'ammoniac à 25 % (en masse) de masse volumique  $\rho = 0,883 \text{ g/cm}^3$  faut-il ajouter à 500 cm<sup>3</sup> d'une solution 1 M d'acide chlorhydrique pour obtenir le tampon de pH 9,00 ? AN5

Examen de fin d'études secondaires 2006

Section: B et C

Branche: Chimie

Nom et prénom du candidat

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

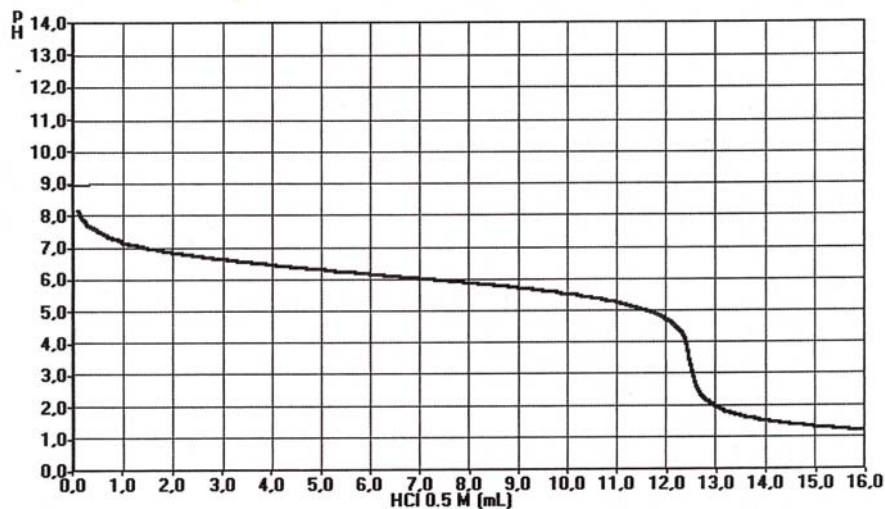
B) Au tampon de pH 9,00 préparé sub A) on ajoute une faible quantité de phénolphthaléine ; sachant que le  $pK_a$  du couple  $HInd/Ind^-$  de la phénolphthaléine vaut 9,40 , calculez le rapport  $HInd/Ind^-$  de l'indicateur dans la solution tampon AN3

#### 4) Titrage de l'ion hydrogénocarbonate

15 points

La poudre à lever « Dr. Dickmann's Kuchenfix » renferme de l'hydrogénocarbonate de sodium comme unique composant à comportement acido-basique.

Le contenu d'un sachet de cette poudre est dissous dans de l'eau de façon à produire  $100\text{ cm}^3$  de solution. Une prise de  $10\text{ cm}^3$  de cette solution initiale est soumise au titrage par HCl 0,50 M. L'enregistrement du pH en fonction du volume de la solution titrante est reproduit ci-dessous :



A) Dressez l'équation chimique du titrage

△T2

B) Dégagez le  $pK_a$  du couple acide / base en question à partir du diagramme et motivez le raisonnement

△T3

C) Calculez :

a) la masse d'hydrogénocarbonate de sodium dans le sachet

AN5

b) le pH approximatif de la solution initiale

AN2

c) le pH après addition de  $15,0\text{ cm}^3$  de la solution titrante HCl 0,50 M à la prise

AN3

## Corrigé

### 1) L'aromaticité

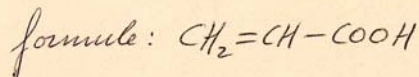
- A) livre, page 2, <sup>et 4</sup> hybridation  $sp^2$   
B) livre, page 3  
C) livre, page 5  
D) livre, pages 43 et 44  
E) livre, page 46
- 

### 2) La synthèse du Plexiglas

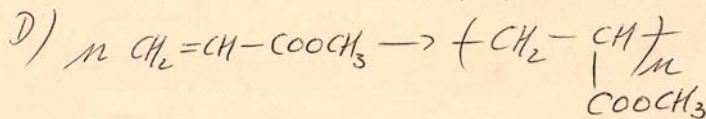
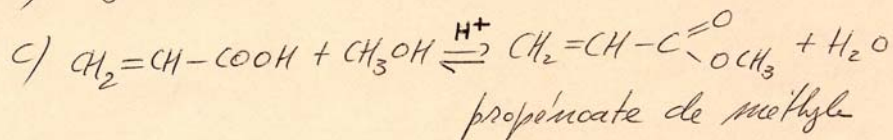
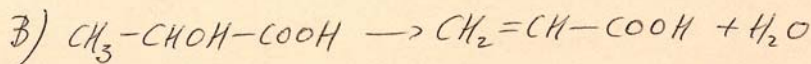
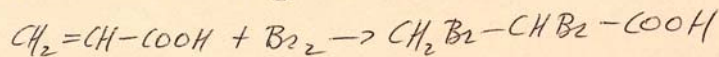
A) a)  $n(\text{acide acrylique}) = n(\text{NaOH}) = 13,9 \cdot 10^{-3} \text{ L} \times 1 \text{ mol/L} = 13,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$$M_{\text{mol}} = \frac{1 \text{ g}}{13,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}} \approx 72 \text{ g/mol}$$

$$\text{C}_m \text{H}_{2m-1} \text{COOH} : M_{\text{mol}} = 12m + 2m - 1 + 45 = 72$$
$$14m = 28 \Rightarrow m = 2$$

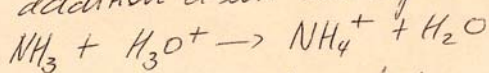


B) addition de  $\text{Br}_2$ : décoloration

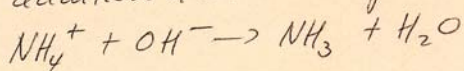


1) Tampons et indicateurs

A) α) addition d'un acide fort:

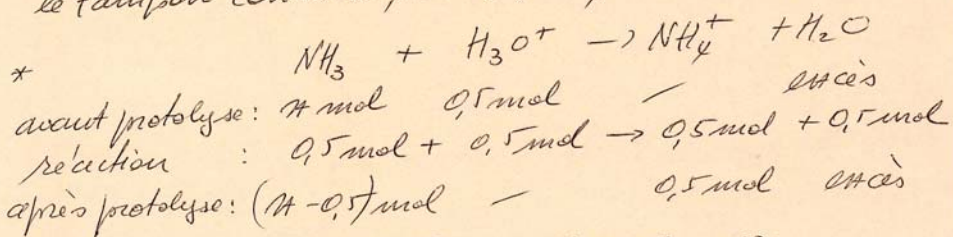


addition d'une base forte



β) \* pKa du couple  $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3 = 9,20$

le tampon convient, car  $(9,20-1) < 9,00 < (9,20+1)$



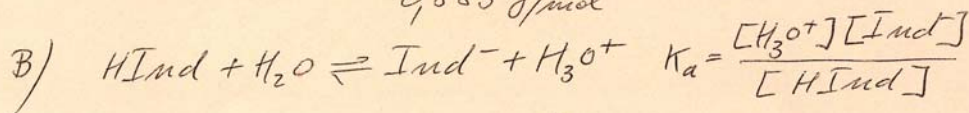
$$9,00 = 9,20 + \log \frac{n-0,5}{0,5} \Rightarrow \frac{n-0,5}{0,5} = 10^{-0,20} = 0,631$$

$$n-0,5 = 0,5 \cdot 0,631 \Rightarrow n = 0,815 \text{ mol}$$

$$\text{masse } (\text{NH}_3) = 0,815 \text{ mol} \times 17 \text{ g/mol} = 13,86 \text{ g}$$

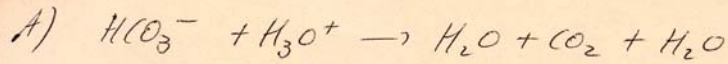
$$\text{masse solution à 25\%} : \frac{13,86 \times 100}{25} = 55,45 \text{ g}$$

$$\text{volume solution: } \frac{55,45 \text{ g}}{0,883 \text{ g/mol}} = 62,80 \text{ cm}^3$$



$$\frac{[\text{HInd}]}{[\text{Ind}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{10^{-9,00}}{10^{-9,40}} = \frac{10^{-9}}{3,98 \cdot 10^{-10}} = 2,51$$

#### 4) Titrage de l'ion hydrogencarbonate



B) tampon! au point de demi-équivalence  
[base] = [acide] et  $\text{pH} = \text{pKa} \approx 6,1$

C) a) dans la prise:

$$n(\text{HCO}_3^-) = n(\text{HCl}) = 12,5 \cdot 10^{-3} \text{L} \cdot 0,5 \text{ mol/L} = 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

dans le sachet:

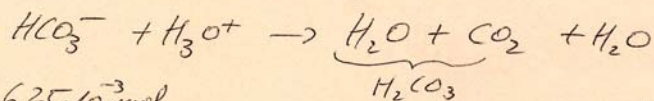
$$10 \times 6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{masse}(\text{NaHCO}_3) : 6,25 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 84 \text{ g/mol} = 5,25 \text{ g}$$

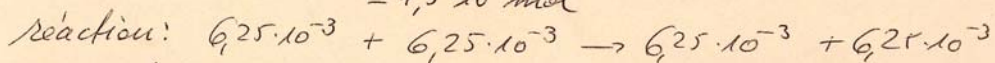
b)  $\text{HCO}_3^- = \text{ampholyte}$

$$\text{pH} \approx \frac{1}{2} \text{pKa}_1 + \frac{1}{2} \text{pKa}_2 = \frac{6,12 + 10,25}{2} \approx 8,2$$

c)



avant protolyse:  $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 $15 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5$   
 $= 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$  ———— OH<sup>-</sup> ces



après protolyse:  $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

l'acide faible est à négliger devant l'acide fort!

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{25 \cdot 10^{-3} \text{ L}} = 0,050 \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\log 0,050 = 1,30$$