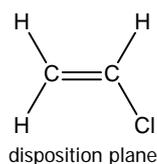


Corrigé

I. Synthèse du chlorure de polyvinyle, PVC

a.



b. C hybridés sp^2 avec des angles de 120°

c. Hybridation sp^2 :

- + 1 nuage s et 2 nuages p fusionnent pour former 3 nuages hybrides sp^2 .
- + les 3 nuages hybrides s'écartent au maximum en se disposant dans un plan
- + le nuage p est perpendiculaire à ce plan

- d. + Du point de vue énergétique, le remplacement des liaisons doubles par des liaisons simples est favorable au déroulement de la réaction;
- + Cependant la forte énergie d'activation associée à la rupture des liaisons doubles initiales inhibe le démarrage de la réaction.
- + L'initiateur peroxyde de dibenzoyle permet d'amorcer la polymérisation car la liaison peroxy présente une énergie de liaison particulièrement basse.
- + à chaud, l'agitation thermique fournit aisément l'énergie nécessaire à la rupture homolytique de cette liaison

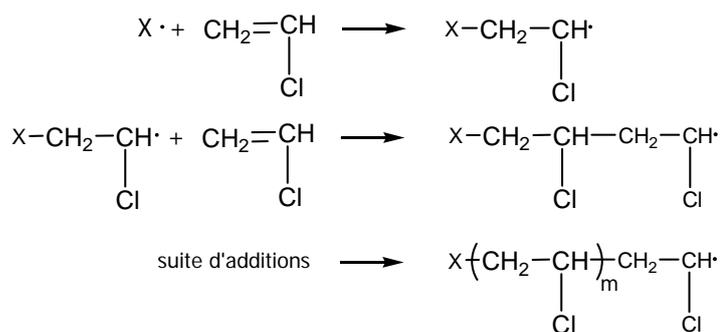


e.

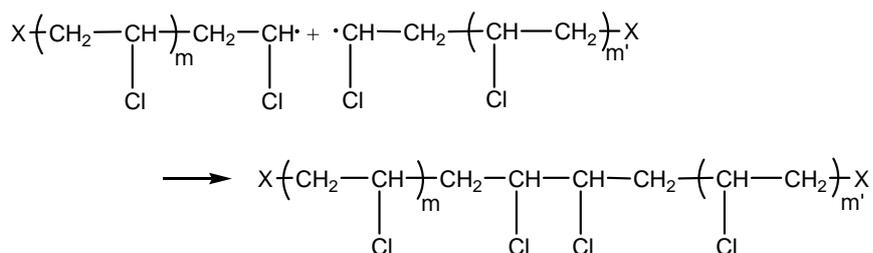
Représentation schématique de l'étape d'initiation :

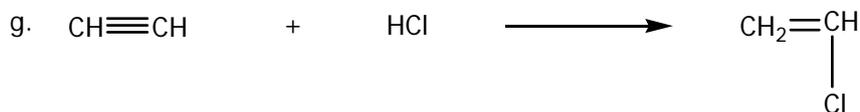
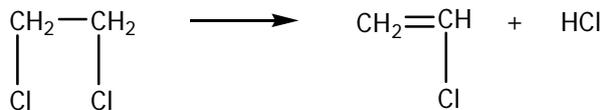
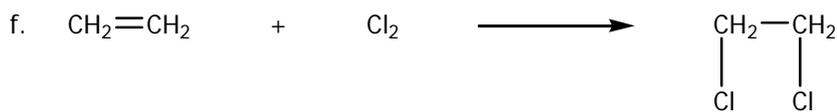


Réaction en chaîne :



Recombinaison de radicaux :



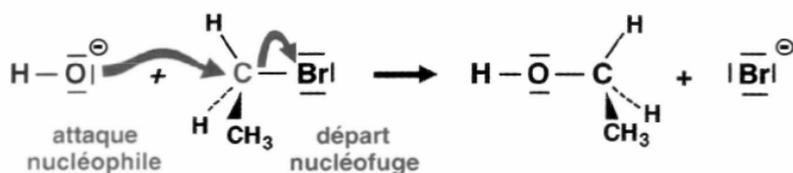
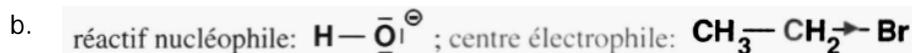
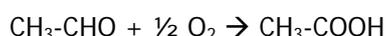
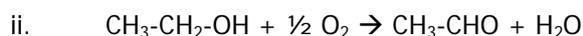
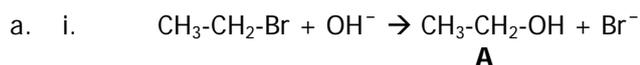


$$h. \quad n_{\text{CH}_2=\text{CHCl}} = \frac{10^6}{62,5} = 16\,000 \text{ mol}$$

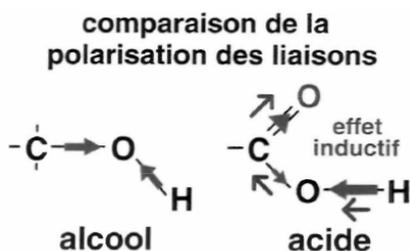
$$n_{\text{CH}=\text{CH}} = n_{\text{HCl}} = \frac{100 \cdot 16\,000}{80} = 20\,000 \text{ mol}$$

$$V_{\text{CH}=\text{CH}} = V_{\text{HCl}} = \frac{nRT}{p} = \frac{20\,000 \cdot 0,082 \cdot 298}{0,977} = 500 \cdot 10^3 \text{ L} = 500 \text{ m}^3$$

II. Synthèse de l'acide éthanoïque



- c. + la liaison O-H des deux groupements est polarisée.
 + chez les acides carboxyliques, la polarisation de la liaison O-H est considérablement renforcée par l'effet inductif attracteur d' e^- exercé par le second atome d'O.
 + l'atome H quitte le groupement -COOH d'autant plus facilement que la polarisation de la liaison O-H est plus forte



- d. Non, car les réactifs de FEHLING et de TOLLENS sont des oxydants doux et oxydent uniquement les aldéhydes et non pas les alcools.

III. Etude d'un ester

a. $M = 116 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

Formule générale $C_nH_{2n+1}COOC_2H_5$
 $12n + 2n + 1 + 73 = 116$
 $\Rightarrow n = 3$

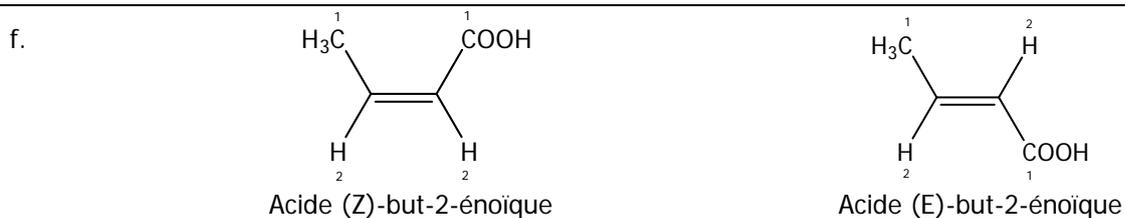
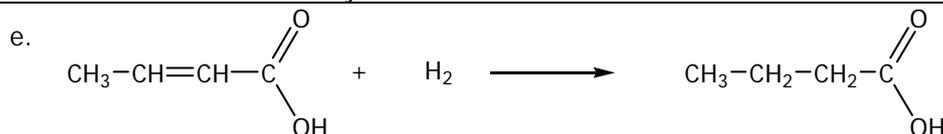
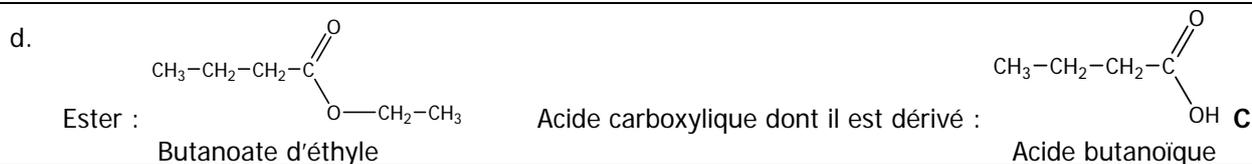
Formule générale : $C_3H_7COOC_2H_5$

Formule brute $C_6H_{12}O_2$

b. Formules semi-développées possibles :



c. Non, car aucun des deux composés ne présente un carbone asymétrique.



g. Nombre de mol de B : $n_b = \frac{30}{86} = 0,349 \text{ mol}$

0,349 mol de B auraient pu donner 0,349 mol de C.

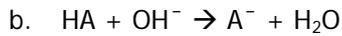
Nombre de mol total de C effectivement obtenues : $n_c = \frac{70}{88} = 0,795 \text{ mol}$

Nombre de mol total de C que l'on pourrait obtenir théoriquement : $n_c = 0,349 + 0,795 = 1,14 \text{ mol}$

Rendement : $r = \frac{0,795}{1,14} \cdot 100 = 69,7\%$

IV. Dosage d'un acide inconnu

- a. Acide fort, 2 arguments :
- pH=7 au point d'équivalence
 - La courbe de titrage ne comprend pas de point d'inflexion pour un volume ajouté de KOH correspondant à la moitié du volume ajouté pour atteindre le point d'équivalence.



c. $c_A = 2,50 \cdot 10^{-3} M$

- d. Masse acide pur : $m = 2,51 \cdot 10^{-3} g$
Calcul de la masse molaire :

$$n = c \cdot V \Rightarrow \frac{m}{M} = c \cdot V$$

$$\Rightarrow M = \frac{m}{c \cdot V} = \frac{2,51 \cdot 10^{-3}}{2,50 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3}} = 100,4 \frac{g}{mol}$$

Contrôle : $M_{HClO_4} = 100,5 \frac{g}{mol}$.

e. i. $pH = -\log[H_3O^+] = -\log c_A = -\log 2,50 \cdot 10^{-3} = 2,69$

ii. Excès d'acide fort : $pH = -\log \frac{2,50 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3} - 0,010 \cdot 1 \cdot 10^{-3}}{(10+1) \cdot 10^{-3}} = 2,87$

iii. Excès de base forte : $pOH = -\log \frac{0,010 \cdot 5 \cdot 10^{-3} - 2,50 \cdot 10^{-3} \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{(10+5) \cdot 10^{-3}} = 2,78$
 $\Rightarrow pH = 11,22$

- f. pH=3 se situe avant le point d'équivalence, on a donc un excès d'acide fort.
pH = 3

$$\Leftrightarrow -\log \frac{c_A \cdot V_A - c_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = 3$$

$$\Leftrightarrow \frac{c_A \cdot V_A - c_B \cdot V_B}{V_A + V_B} = 10^{-3}$$

$$\Leftrightarrow c_A \cdot V_A - c_B \cdot V_B = 10^{-3} \cdot (V_A + V_B)$$

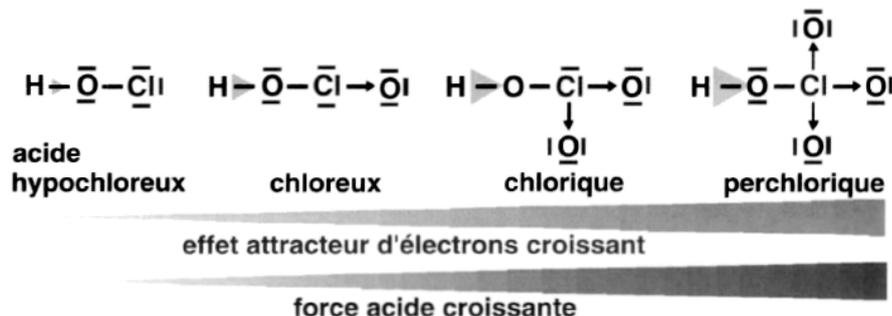
$$\Leftrightarrow c_A \cdot V_A - c_B \cdot V_B = 10^{-3} \cdot V_A + 10^{-3} \cdot V_B$$

$$\Leftrightarrow 10^{-3} \cdot V_B + c_B \cdot V_B = c_A \cdot V_A - 10^{-3} \cdot V_A$$

$$\Leftrightarrow (10^{-3} + c_B) \cdot V_B = (c_A - 10^{-3}) \cdot V_A$$

$$\Leftrightarrow V_B = \frac{(c_A - 10^{-3}) \cdot V_A}{10^{-3} + c_B} = \frac{(2,50 \cdot 10^{-3} - 10^{-3}) \cdot 10 \cdot 10^{-3}}{10^{-3} + 0,01} = 1,36 \cdot 10^{-3} L = 1,36 \text{ cm}^3$$

- g. $pK_a=7,55$ $pK_a=-2$ $pK_a=-1$ acide fort



La force des oxoacides croît avec le nombre des atomes d'oxygène portés par l'atome central, car ces atomes d'oxygène exercent un effet attracteur d'électrons et renforcent ainsi la polarisation de la liaison H-O d'autant plus fortement que le nombre d'atomes O est plus élevé.