

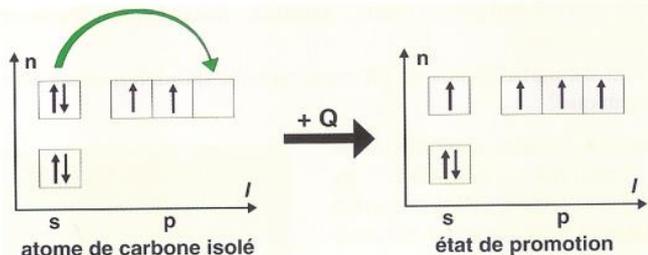
**I. Styène**

20 pts (QC15; ANN5)

1.

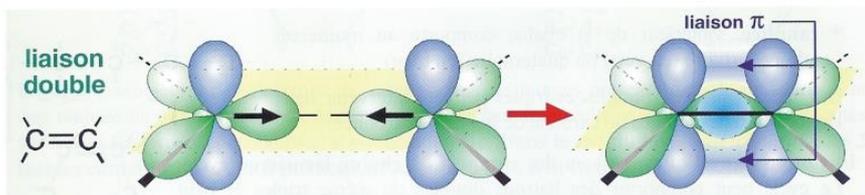
a.  $sp^2$  ; sigma  $\sigma$  et pi  $\pi$

- b.
- Promotion d'un électron du nuage 2s dans le nuage 2p vide



c.

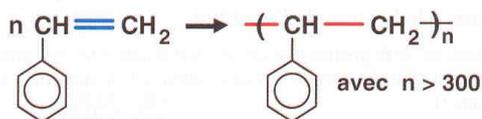
La liaison double est réalisée d'une part par recouvrement frontal de 2 nuages hybrides  $sp^2$  (liaison  $\sigma$ ) et d'autre part par recouvrement latéral de deux nuages p (liaison  $\pi$ ).



- Les angles de liaison  $\sigma$  font  $120^\circ$
- La liaison  $\pi$  est perpendiculaire au plan des liaisons  $\sigma$ .
- La liaison  $\pi$  bloque la rotation autour de l'axe de liaison.
- La longueur de la liaison double entre atomes de carbone vaut 0,134 nm.

2.

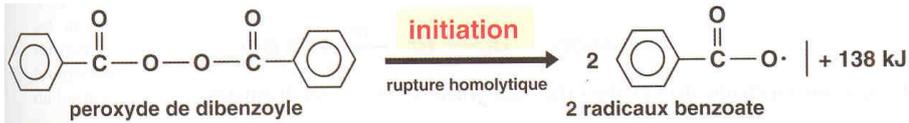
a.



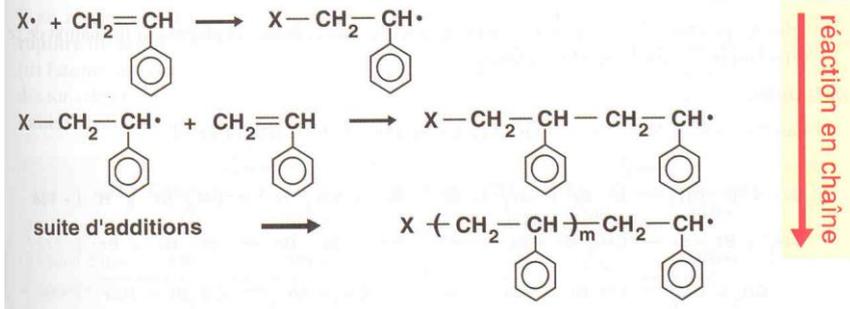
b.

- La forte énergie d'activation associée à la rupture des liaisons doubles initiales inhibe le démarrage de la réaction
- Pour amorcer la réaction, on ajoute l'initiateur peroxyde de dibenzoyle
- A chaud, l'agitation thermique fournit assez d'énergie pour une rupture homolytique de la liaison peroxy -O-O-
- Il y a formation de radicaux benzoate, c-à-d. de fragments de molécules porteurs d'électrons célibataires.

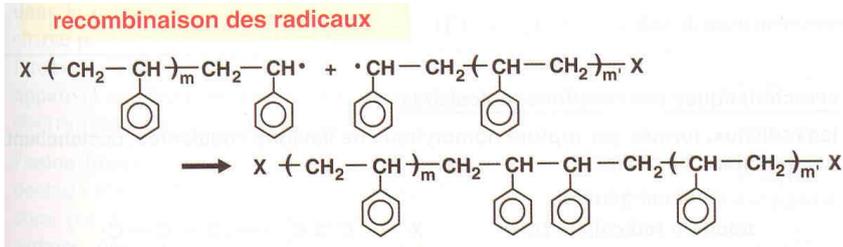
C.  
Initiation:



Réaction en chaîne:



Recombinaison des radicaux:



d. Addition radicalaire ou polymérisation radicalaire

3.  
a.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$  addition  
b.

Le cycle du styrène est un noyau aromatique. La grande probabilité de délocalisation des électrons fait en sorte que le système  $\pi$  tend à se conserver et résiste à toute réaction qui supprime le nuage commun, comme c'est le cas pour une addition.

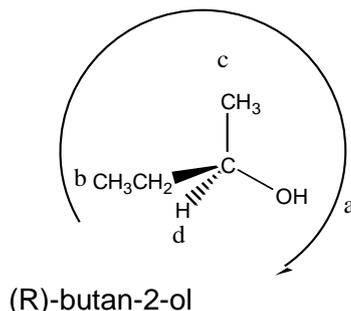
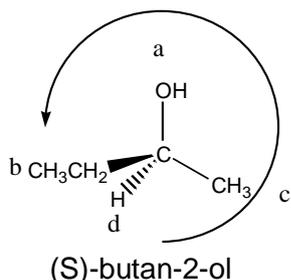
1. Les alcools sont moins volatils que les aldéhydes et cétones. Les associations dipôle-dipôle des aldéhydes et cétones sont moins efficaces que les ponts H des alcools. A courte chaîne carbonée les alcools comme les aldéhydes et cétones sont miscibles à l'eau en toutes proportions. Les alcools s'engagent dans des associations par pont H avec les molécules d'eau. L'eau s'associe au groupement carbonyle par pont H. A partir de 4 atomes C la solubilité diminue car la chaîne carbonée est apolaire.

2.

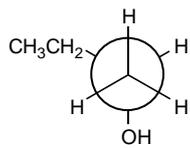
a.



b.

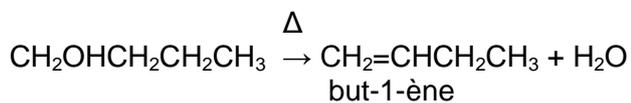


c.



3.

a.



élimination

b.

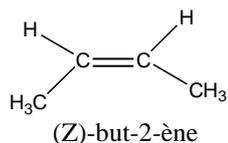
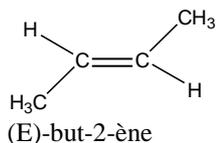
$$n_{\text{gaz}} = V/V_m = 8,5 \cdot \text{L} / 22,4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,38 \text{ mol}$$

$$m_{\text{liquide}} = V \cdot \rho = 50 \text{ mL} \cdot 0,81 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 40,5 \text{ g}$$

$$n_{\text{liquide}} = m/M = 40,5 \text{ g} / 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,55 \text{ mol}$$

$$\text{rendement} = 0,38/0,55 \cdot 100 = 69 \%$$

c.



**III. Solution d'ammoniac**

11pts (ANN2; AN9)

- a.  
 $\alpha = [\text{OH}^-]/c_0 = 10^{-(14-10,95)}/0,05 = 0,0178$
- b.  $\alpha \rightarrow 1$ . A dilution extrême, les bases faibles se comportent en bases fortes.

c. solution tampon

$$m_{\text{HCl}} = 1,19 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1} \cdot 1\text{mL}\cdot 0,37 = 0,44 \text{ g}$$
$$n_{\text{HCl}} = 0,44 \text{ g} / 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 0,012 \text{ mol} = n_{\text{NH}_4^+}$$
$$n_{\text{NH}_3} = 0,05 \text{ mol} - 0,012 \text{ mol} = 0,038 \text{ mol}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log (n_{\text{NH}_3}/n_{\text{NH}_4^+})$$
$$= 9,20 + \log(0,038/0,012) = 9,70$$

d. Solution tampon

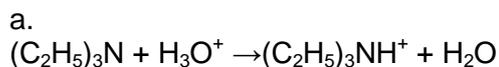
$$\text{pH} = \text{pKa} + \log (n_{\text{NH}_3}/n_{\text{NH}_4^+})$$
$$\Leftrightarrow n_{\text{NH}_4^+} = n_{\text{NH}_3} / 10^{\text{pH}-\text{pKa}}$$
$$\Leftrightarrow n_{\text{NH}_4^+} = 0,05 \cdot 0,1 / 10^{8-9,20} = 0,079 \text{ mol}$$

Masse de chlorure d'ammonium :

$$m = 0,079 \text{ mol} \cdot 52,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 4,16 \text{ g}$$

**IV. Titrage**

11pts (ANN4; AN7)



b. Au p.e.  $V_{\text{HCl}} = 13,1 \text{ mL}$   
 $c_{\text{amine}} = (0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \cdot 13,1 \cdot 10^{-3} \text{ L}) / 10^{-2} \text{ L} = 0,655 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

c. Solution d'acide faible:

Résolution de l'éq.  $x^2 + K_a \cdot x - K_a \cdot c_{\text{acide}} = 0$   
avec  $c_{\text{acide}} = (0,655 \cdot 10^{-2}) / 23,1 \cdot 10^{-3} = 0,284 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   
 $K_a = 10^{-10,81} = 1,55 \cdot 10^{-11}$   
 $x = [\text{H}_3\text{O}^+]$

$$x = 2,10 \cdot 10^{-6}$$
$$\Rightarrow \text{pH} = -\log 2,1 \cdot 10^{-6} = 5,68$$

d. solution de base faible

Résolution de l'éq.  $x^2 + K_b \cdot x - K_b \cdot c_0 = 0$   
avec  $c_0 = 0,655 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   
 $K_b = 6,46 \cdot 10^{-4}$   
 $x = [\text{OH}^-]$   
 $\Leftrightarrow x = 2,02 \cdot 10^{-3}$   
 $\Rightarrow \text{pH} = 14 + \log 2,02 \cdot 10^{-3} = 12,31$

e. Le vert de bromocrésol. Son domaine de virage ( $\text{pKa} \pm 1$ ) inclut le point d'équivalence.