

Test du 7/09/24
Chimie 9h00 – 10h00

Calculatrice autorisée

Rappel des consignes :

Présentation de la copie :

- *Laisser une marge à gauche pour la notation.*
- *Encadrer ou souligner les résultats.*
- *Donner le numéro complet de la question à laquelle vous répondez.*

Rédaction :

- *Répondre précisément aux questions posées*
- *Respecter les notations de l'énoncé.*
- *Ne pas utiliser d'abréviations (sauf si elles ont été définies)*
- *Justifier tous les résultats.*
- *Rédiger de façon claire, précise et concise.*
- *Citer le nom des lois utilisées.*
- *Toujours donner un résultat littéral (avant de faire éventuellement l'application numérique), sans application numérique intermédiaire, sans mélanger littéral et numérique.*
- *Contrôler l'homogénéité du résultat.*

Applications numériques :

- *Donner un nombre raisonnable de chiffres significatifs.*
- *Arrondir correctement la valeur donnée par la calculatrice.*
- *Ne jamais oublier les unités.*
- *Contrôler que l'ordre de grandeur est raisonnable.*
- *Ne jamais réutiliser le résultat arrondi d'une application numérique précédente (pour éviter les erreurs d'arrondis)*

La notation prendra en compte le respect de ces consignes (aucun point pour un résultat non homogène, des points de rédaction...)

Partie 1 : Structure cristallographique du chlorure de sodium

Le chlorure de sodium NaCl est un cristal ionique dans lequel les ions Na^+ forment un réseau de type cubique face centrée (cfc) de paramètre de maille a , représenté figure 1. Les ions Cl^- , quant à eux, se logent dans les sites octaédriques.

On note r le rayon d'un cation Na^+ et R le rayon d'un anion Cl^- .

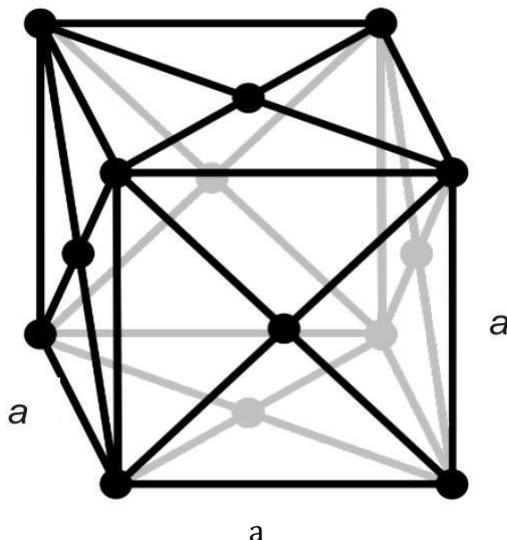


Figure 1 - Structure de type cubique face centrée

- Q1.** Combien y a-t-il d'ions sodium par maille ? Justifier la réponse.
- Q2.** Préciser la position des centres des sites octaédriques. Combien y en a-t-il par maille ? Sont-ils tous occupés par les atomes de chlore ?

Données :

$$r = 97\text{pm}, R = 181\text{pm} \text{ et } a = 556\text{pm}.$$

Masses molaires :

- $M(\text{Na}) = 23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $M(\text{Cl}) = 35,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante fondamentale :

- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

- Q3.** Préciser si les ions Na^+ sont tangents entre eux et si oui, préciser suivant quel alignement. Préciser si les ions Na^+ et Cl^- sont tangents entre eux et si oui, préciser suivant quel alignement.
- Q4.** Exprimer, en fonction de r et de R , la compacité du cristal de NaCl.
- Q5.** Exprimer la masse volumique ρ_{NaCl} du chlorure de sodium en fonction de r et de R ainsi que des masses molaires $M(\text{Na})$ et $M(\text{Cl})$ et du nombre d'Avogadro N_A . Faire l'application numérique en $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Partie 2 : Synthèse du PMMA

Le plexiglass est le nom commercial du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), qui est un polymère thermoplastique obtenu par polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA). La marque Plexiglass® a été brevetée et déposée en 1933 par le chimiste allemand Otto Röhm. Transparent et résistant, le PMMA peut avantageusement remplacer le verre dans de nombreuses applications, il est d'ailleurs également appelé parfois « verre acrylique ».

Dans ce qui suit, la synthèse du monomère du PMMA est d'abord abordée, en particulier sous l'angle des réactifs utilisés et des propriétés d'un sous-produit obtenu. La suite de l'étude concerne la cinétique de la polymérisation du PMMA.

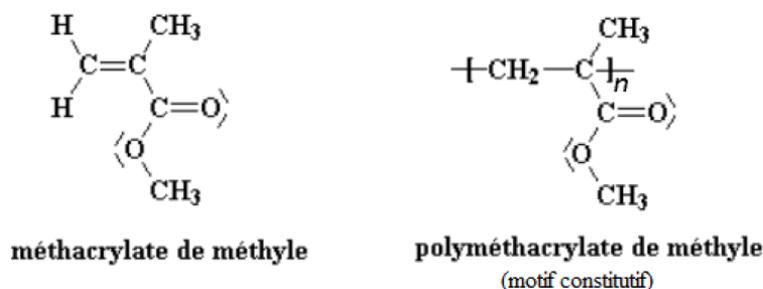


Figure 2 Formules du monomère et d'un motif du polymère constitutif du plexiglas.

A. Synthèse du méthacrylate de méthyle (MMA)

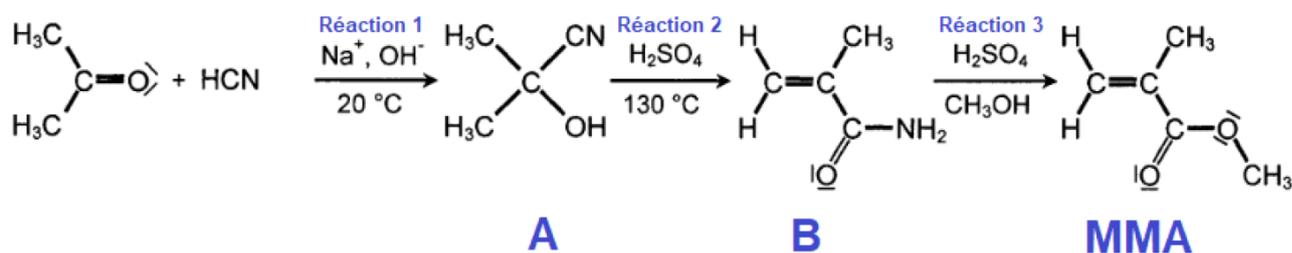


Figure 3 Synthèse du MMA (monomère du PMMA).

- Q6. Donner le schéma de Lewis du cyanure d'hydrogène HCN et de l'eau H₂O, sans oublier de faire figurer les doublets d'électrons non liants.
- Q7. Indiquer sur le schéma la direction et le sens du vecteur moment dipolaire de la liaison CN.
- Q8. Justifier que la molécule HCN est polaire et tracer son moment dipolaire, sachant qu'elle est de géométrie linéaire, et que le carbone est plus électronégatif que l'hydrogène.
- Q9. On précise que la molécule d'eau a une géométrie coudée. Justifier que le cyanure d'hydrogène HCN est miscible en toute proportion dans l'eau (deux arguments sont attendus).

Au cours de la réaction 1 (Figure 3) il est précisé que l'on travaille en présence d'ions Na⁺ et OH⁻.

- Q10. Donner le nom commun de l'espèce solide Na(OH). Préciser sa nature du point de vue acido-basique (acide ou base, fort ou faible).
- Q11. Calculer la valeur du pH de la solution obtenue par dissolution totale d'une masse $m = 2,0$ g de Na(OH) dans un volume $V = 3,0$ L d'eau.

L'acide sulfurique est un diacide. On donne le diagramme de prédominance de ses différentes formes acidobasiques en figure 4.

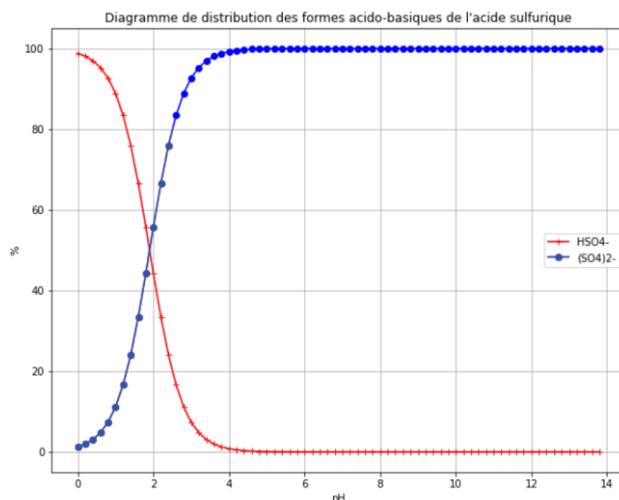


Figure 4 Diagramme de prédominance des différentes formes acido-basiques de l'acide sulfurique.

- Q12.** Interpréter le fait que la forme H_2SO_4 ne figure pas sur ce diagramme.
- Q13.** Dédire de ce diagramme le pK_a du couple HSO_4^-/SO_4^{2-} . Justifier clairement le raisonnement en écrivant notamment l'équation de la réaction associée à la constante d'acidité de ce couple.
- Q14.** Écrire le bilan de la réaction 3 sachant qu'il se forme du sulfate d'ammonium de formule $(NH_4)_2SO_4$. Le MMA pourra être noté $CH_2 = C(CH_3)COOCH_3$.

B. Cinétique de la polymérisation du PMMA

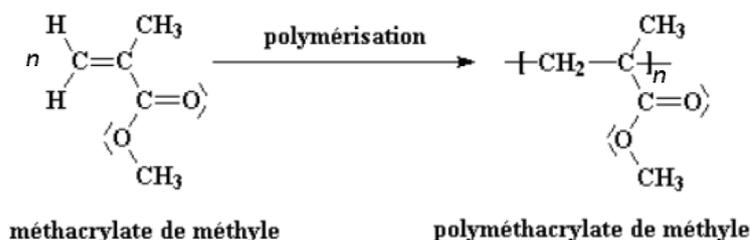


Figure 5 Réaction de polymérisation du MMA en PMMA.

- Q15.** Dans un modèle simple la cinétique de la réaction de polymérisation est d'ordre 1. Donner la forme de la loi de vitesse de la polymérisation de constante k en fonction de la concentration en monomère $[MMA]$. Préciser l'unité de k .
- Q16.** En déduire la loi d'évolution temporelle de la concentration en monomère $[MMA](t)$. On précise qu'il faut prendre, pour l'espèce MMA, un coefficient stoechiométrique égal à 1 pour exprimer sa vitesse de disparition.
- Q17.** Établir la relation entre le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et la constante de vitesse k .
- Q18.** Citer la loi d'Arrhénius. Dans le cas où la température de polymérisation varie de 50° à 55°C , exprimer puis calculer la variation relative de la vitesse de polymérisation v_p .

Données

Constante d'Avogadro	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire de $\text{Na}(\text{OH})$	$M_{\text{Na}(\text{OH})} = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Energie d'activation de la polymérisation du MMA	$E_a = 162 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Produit ionique de l'eau à 25°C	$K_e = 10^{-14}$