

Corrigé de l'examen I

Décomposition de l'ammoniac gazeux (exercice relatif au programme français)(12 pts)

1. D'après l'équation des gaz parfaits, on a $P_0 V = n_0 RT$ donc $\frac{n_0}{V} = \frac{P_0}{RT} = 2,4 \text{ mol.m}^{-3}$
2. tableau
3. $n_t = n_0 - 2x + x + 3x = (n_0 + 2x) \text{ mol}$
4. D'après l'équation des gaz parfaits, $n_0 + 2x = \frac{P_t V}{RT}$ donc $x = \frac{P_t V}{2RT} - \frac{n_0}{2}$

$$[N_2] = \frac{x}{V} = \frac{P_t V}{2RT} - \frac{[A]_0}{2}$$

Exercice II : Etude de la cinétique de la réaction de l'acide formique avec le dibrome (14 pts) (exercice relatif au programme libanais)

$$1.1 \ C_0 = \frac{n_0}{V_{\text{total}}} \text{ . Ainsi : } [Br_2]_0 = \frac{0,024 \times 50}{100} = 0,012 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\text{et } [HCOOH]_0 = \frac{0,03 \times 50}{100} = 0,015 \text{ mol.L}^{-1}.$$

Etablissons les rapports stœchiométriques :

$$R_{HCOOH} = \frac{n(HCOOH)_{\text{initial}}}{1} = \frac{0,03 \times 50 \times 10^{-3}}{1} = 1,5 \times 10^{-3}$$

$$R_{Br_2} = \frac{n(Br_2)_{\text{initial}}}{1} = 1,2 \times 10^{-3}$$

$R_{HCOOH} > R_{Br_2}$. Le dibrome est le réactif limitant, le mélange n'est pas stœchiométrique.

À un instant t, nous avons :

$$1.2 \ n(Br_2)_{\text{restant à t}} = n(Br_2)_{\text{à t=0}} - n(Br_2)_{\text{ayant réagi à t}}$$

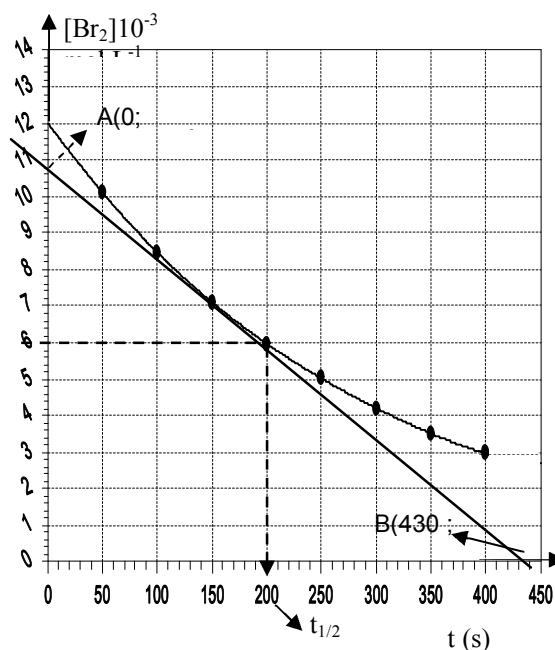
$$\text{Or : } n(CO_2)_{\text{formé à t}} = \frac{V(CO_2)_t}{V_m} = n(Br_2)_{\text{ayant réagi à t}}$$

$$\text{D'où : } n(Br_2)_{\text{restant à t}} = n(Br_2)_{\text{à t=0}} - \frac{V(CO_2)_t}{V_m} :$$

Divisons par le volume de la solution, on obtient :

$$[Br_2]_t = [Br_2]_{t=0} - \frac{V(CO_2)_t}{V_m \times V} = [Br_2]_{t=0} - \frac{V(CO_2)_{\text{en mL}}}{24 \times 100} :$$

$$[Br_2]_t = 0,012 - 4,16 \times 10^{-4} \times V(CO_2).$$



2.1 La vitesse à $t = 150$ s est égale à l'opposé de la pente de la tangente à la courbe $[Br_2] = f(t)$ au point d'abscisse $t = 150$ s

$$v(Br_2)_{\text{disparition}} = - \frac{d[Br_2]}{dt} = - \frac{[Br_2]_B - [Br_2]_A}{t_B - t_A} = - \frac{0 - 10,8 \times 10^{-3}}{430 - 0} = 2,51 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

2.2 D'après la stoechiométrie de l'équation, on a :

$$v(Br^-)_{\text{formation}} = 2 \times v(Br_2)_{\text{disparition}} = 2 \times 2,502 \times 10^{-5} = 5,02 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

2.3 Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la moitié de la quantité de matière du réactif limitant réagit. La concentration de Br_2 devient :

$$[Br_2]_{t_{1/2}} = \frac{[Br_2]_{\text{initiale}}}{2} = \frac{0,012}{2} = 0,006 \text{ mol.L}^{-1}$$

Le temps correspondant est : $t_{1/2} = 200$ s.

2.4 À $t = 450$ s, $V(CO_2) = 22,6$ mL, en appliquant la relation :

$$[Br_2]_t = 0,012 - 4,16 \times 10^{-4} V(CO_2), \text{ on obtient :}$$

$$[Br_2]_t = 0,012 - 4,16 \times 10^{-4} \times 22,6 = 2,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}.$$

Ainsi, on trouve qu'il y a encore de dibrome (rouge brun) non réagissant et la solution n'est pas incolore.

Exercice III : Synthèse d'un conservateur (Relatif au programme de spécialité) (14 pts)

1. Questions relatives au protocole expérimental

1.1. Formation de l'acide benzoïque : « Après avoir versé dans un ballon bicol posé sur un valet et sous la hotte un volume $V_1 = 2,0$ mL d'alcool benzylique puis bouché l'ensemble, on ajoute environ 20 mL de soude de concentration 2 mol.L^{-1} à l'aide d'une **éprouvette graduée** ①. On introduit ensuite ...

On réalise alors un **chauffage à reflux** ②, permettant de chauffer le mélange sans perte de matière, si surpression.

Cristallisation de l'acide benzoïque : On filtre le mélange obtenu, rapidement, en utilisant un **dispositif de filtration sous vide**③.

1.2. **A** : réfrigérant à boules

B :ballon bicol

C :chauffe ballon

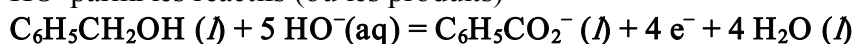
1.3. Le chromatogramme montre que le tube 2 ne contient qu'une seule espèce chimique (présence d'une seule tache).

De plus cette tache est située à la même hauteur que celle de l'acide benzoïque du tube 3. Le solide obtenu est de l'acide benzoïque pur.

2. Rendement de la synthèse

Couple $C_6H_5CO_2^- (l) / C_6H_5CH_2OH (l)$:

L'alcool benzylique est oxydé en ions benzoate, La réaction a lieu en milieu basique, il y a des ions HO^- parmi les réactifs (ou les produits)



Ce qui correspond à la **demi-équation a**).

Couple $MnO_4^-(aq) / MnO_2(s)$:

L'ion permanganate est réduit en dioxyde de manganèse en milieu basique

Ce qui correspond à la **demi-équation d**).

2.2. Quantité n_l d'alcool benzylique contenue dans la prise d'essai de 2,0 mL vaut :

$$n = \frac{m}{M} \text{ et } \rho = \frac{m}{V} \text{ soit } m = \rho \cdot V, \text{ finalement } n = \frac{\rho \cdot V}{M}$$

$$n = \frac{1,0 \times 2,0}{108} = 1,9 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

2.3. D'après l'équation chimique de la réaction d'oxydoréduction qui se produit entre l'alcool benzylique et les ions permanganate, l'alcool benzylique étant le réactif limitant, la transformation étant considérée comme totale, on peut dire que $n_1 = n_{\text{benzoate}}$.

De plus d'après l'équation chimique modélisant le passage des ions benzoate à l'acide benzoïque, on a $n_{\text{benzoate}} = n_{\text{ac.benzoïque}} = n_3$

$$\text{Ainsi } n_3 = n_1, n_3 = \frac{m_{\text{max}}}{M_3} \text{ alors } m_{\text{max}} = n_3 \cdot M_3 \quad \text{ou} \quad m_{\text{max}} = n_1 \cdot M_3$$

$$m_{\text{max}} = 1,9 \times 10^{-2} \times 122 = 2,3 \times 10^{-2} = 2,3 \text{ g.}$$

$$2.5. \text{Rendement } r : r = \frac{n(\text{acide})_{\text{obtenue}}}{n(\text{acide})_{\text{théorique}}} = \frac{\text{masse obtenue}}{\text{masse théorique}}$$

Masse d'acide benzoïque effectivement obtenue = masse (coupelle + acide) – masse (coupelle)

$$m_3 = m' - m$$

$$m_3 = 141,8 - 140,4$$

$$m_3 = 1,4 \text{ g}$$

$$\text{rendement } r = \frac{m_3}{m_{\text{max}}} = \frac{m' - m}{m_{\text{max}}}$$

$$r = \frac{141,8 - 140,4}{2,3} = \frac{1,4}{2,3} = 0,61 = 61\%.$$