

Test de chimie

Présenter le travail avec un souci d'ordre et de soin.
L'utilisation de la calculatrice est autorisée.

Exercice I : Préparation d'un ester utilisé en parfumerie (16 pts)

1. Synthèse de l'ester.

On introduit dans un ballon un volume $V=28,4 \text{ mL}$ d'alcool benzylique $C_6H_5 - CH_2OH_{(l)}$ et un volume V d'acide éthanoïque pour réaliser un mélange stoichiométrique, 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On réalise le montage schématisé ci-contre et on chauffe à ébullition douce pendant une heure.

- 1.1. Écrire, avec les formules semi-développées, l'équation de la réaction correspondant à la préparation de l'ester. (1,5 pts)
- 1.2. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ? (1,5 pts)
- 1.3. Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique concentré dans le milieu réactionnel ? (0,5 pt)
- 1.4. Comment se nomme le montage ci-contre ? Quel est son rôle ? (1,5 pts)

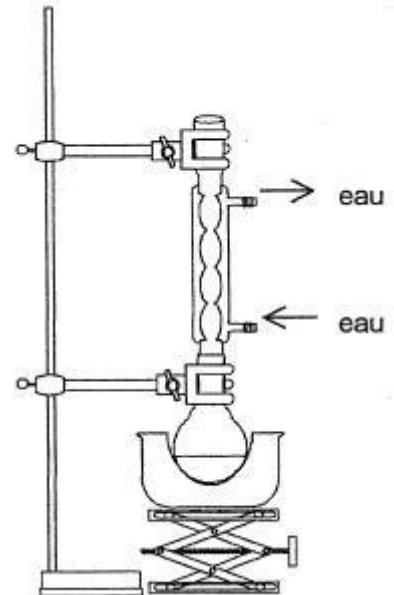
2. Extraction de l'ester préparé.

Au bout d'une heure, on refroidit le mélange réactionnel et on y ajoute 50 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium de masse volumique $\rho = 1,20 \text{ g.mL}^{-1}$. On verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. On agite et on laisse décanter.

- 2.1. Dans quelle phase se situe l'ester ? Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter en justifiant la position des phases. (3 pts)

On élimine la phase aqueuse. On ajoute dans l'ampoule à décanter 50 mL d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium $(Na^{+}_{(aq)} + HCO_3^{-}_{(aq)})$. Il se produit une effervescence et un gaz se dégage. On laisse décanter et on évacue la phase aqueuse. On rince à nouveau la phase organique à l'eau distillée. Après décantation, on recueille la phase organique dans un bêcher et on la sèche avec du sulfate de magnésium anhydre. On obtient $1,3 \times 10^{-1} \text{ mol}$ d'ester.

- 2.2. Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu lors de l'ajout de la solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium. Quel est l'intérêt de cette opération ? (2 pts)
- 2.3. Calculer la quantité de matière d'alcool benzylique introduite à l'état initial. (1 pt)
- 2.4. Calculer le rendement de cette synthèse. (3 pts)
- 2.5. Comment améliorer le rendement, sans changer la nature des réactifs ? (2 pts)



Données : couple acide / base : $H_2O, CO_{2(aq)} / HCO_3^-_{(aq)}$

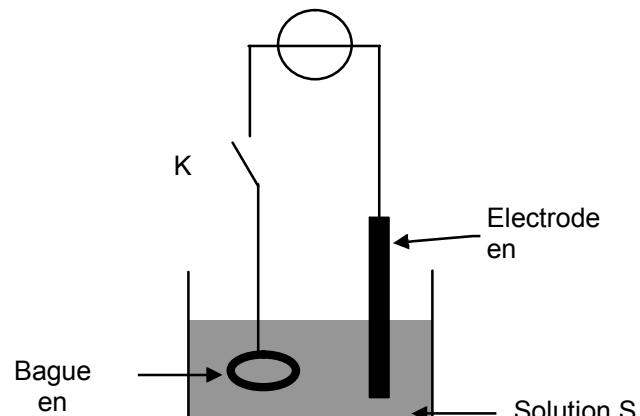
	Acide éthanoïque	Alcool benzyllique	Ester	Eau
Massé volumique ρ ($g.mL^{-1}$)	1,05	1,04	1,06	1,00
Température d'ébullition ($^{\circ}C$)	118	205	215	100
Solubilité dans l'eau salée	Très bonne	Très faible	Très faible	—

Exercice II : Un bijou peu coûteux (12 pts)

L'argenture est un procédé encore très utilisé qui consiste à déposer une fine couche d'argent sur un métal moins noble, par exemple du cuivre pour la fabrication de bagues bon marché. Le protocole consiste à réaliser une électrolyse en utilisant une solution aqueuse de nitrate d'argent ($Ag^+(aq) + NO_3^-(aq)$) afin de déposer sur cette bague en cuivre de l'argent sous forme solide. Le volume de la solution S de nitrate d'argent introduite dans l'électrolyseur sera $V = 500 \text{ mL}$ et sa concentration en soluté apporté $C = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. La bague en cuivre, préalablement décapée, est complètement immergée dans la solution et reliée par un fil conducteur à un générateur comme le décrit le schéma ci-dessous.

Une électrode de graphite (considéré comme inerte) plongée dans la solution, permet la circulation d'un courant électrique. L'électrolyse commence lors de la fermeture de l'interrupteur K. Le générateur délivre alors pendant une durée notée Δt un courant électrique d'intensité I constante. Au niveau de l'électrode de graphite, on observe un dégagement gazeux et sur l'électrode constituée par la bague, seul un dépôt d'argent apparaît distinctement.

On considérera que les anions nitrate NO_3^- ne subissent aucune transformation chimique au cours de l'électrolyse. Ils contribuent seulement au passage du courant électrique dans l'électrolyseur.



Données

Couple oxydo-réducteur : $Ag^+(aq)/Ag(s)$ $H^+(aq)/H_2(g)$ $O_2(g)/H_2O(\ell)$

Constante de Faraday $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$;

Masses molaires en g.mol^{-1} : $M(Ag) = 107,9$ $M(H) = 1,0$ $M(O) = 16,0$

Bilan de l'électrolyse

- La bague en cuivre constitue-t-elle l'anode ou la cathode pour cette électrolyse ? Justifier votre réponse en écrivant la demi-équation de la réaction correspondante. Doit-elle être reliée à la borne positive ou négative du générateur de tension présent dans le montage ? (2 pts)

2. Quelle autre demi-équation d'oxydoréduction est susceptible de se produire à l'électrode constituée de la bague en cuivre ? (1 pt)
3. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction susceptible de se produire à l'électrode de graphite. Comment peut-on identifier le gaz dégagé ? (2 pts)
4. À l'aide des questions précédentes, justifier l'équation suivante traduisant le bilan de l'électrolyse : $4\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) = 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq})$ (1 pt)
5. La durée de l'électrolyse est $\Delta t = 80$ min et l'intensité du courant vaut $I = 24$ mA.
 - 5.1. Déterminer la quantité $n(e^-)$ d'électrons échangée pendant cette durée. (2 pts)
 - 5.2. Déterminer la quantité de matière d'argent déposé au bout de la durée de fonctionnement Δt . (3 pts)
 - 5.3. Déterminer la masse d'argent $m(\text{Ag})$ déposée sur la bague en cuivre. (1 pt)

Exercice III (programme de spécialité): Comparaison de la dureté de deux échantillons d'eau (12 pts)

La dureté de l'eau ou titre hydrotimétrique (TH) est l'indicateur de la minéralisation de l'eau.

Elle est surtout due aux ions calcium et magnésium.

En France, le titre hydrotimétrique (TH) s'exprime en degré français ($^{\circ}\text{f}$).

1 $^{\circ}\text{f}$ correspond à 10^{-4} mol.L $^{-1}$ d'ions calcium (Ca^{2+}) et magnésium (Mg^{2+}).

Le tableau ci-après permet de caractériser la dureté d'une eau en fonction de son TH :

TH($^{\circ}\text{f}$)	0 à 7	7 à 15	15 à 25	25 à 42	supérieur à 42
Eau	très douce	douce	moyennement dure	dure	très dure

La dureté d'une eau se détermine grâce à un titrage complexométrique par l'EDTA (acide EthylèneDiamineTétraAcétique) en présence d'un indicateur coloré de fin de réaction et de solution tampon permettant de maintenir le pH de la solution entre 9 et 10.

On souhaite donc comparer la dureté de l'eau du robinet (appelée eau n°1) à celle obtenue après filtration avec une carafe (appelée eau n°2).

On réalise alors deux titrages :

- un titrage d'un volume $V = 20,0$ mL d'eau n°1 ;
- un titrage d'un volume $V = 20,0$ mL d'eau n°2.

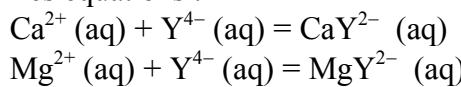
La concentration de la solution d'EDTA utilisée est $c = 1,0 \times 10^{-2}$ mol.L $^{-1}$.



Les résultats obtenus sont les suivants :

	Eau non filtrée (eau n°1)	Eau filtrée (eau n°2)
Volume V_E (en mL) d'EDTA versé pour atteindre l'équivalence	6,7	2,9

1. Quelle verrerie doit-on utiliser pour prélever le volume $V = 20,0 \text{ mL}$ d'eau à doser ? (0,5 pt)
2. En milieu basique l'EDTA contient des ions Y^{4-} qui réagissent avec les ions calcium (Ca^{2+}) et les ions magnésium (Mg^{2+}) selon les équations :



Cela signifie donc que la quantité d'EDTA versé sert à doser les quantités d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présents dans le volume V d'eau titrée.

- 2.1 Ce titrage est-il direct ou indirect ? Justifier. (1,5 pts)
 - 2.2 Si $n(\text{Ca}^{2+})$ et $n(\text{Mg}^{2+})$ désignent respectivement les quantités d'ions Ca^{2+} et Mg^{2+} présentes dans le volume V d'eau titrée et si $n(\text{EDTA})$ désigne la quantité d'ions Y^{4-} versés pour atteindre l'équivalence, quelle relation lie ces trois quantités ? (1 pt)
 3. Quelle est la relation existant entre $[\text{Ca}^{2+} \text{ (aq)}]$, $[\text{Mg}^{2+} \text{ (aq)}]$, V , c et V_E ? (3 pts)
- 4. Efficacité de la carafe filtrante**
- 4.1. Calculer en mol.L^{-1} la valeur de la somme $[\text{Ca}^{2+} \text{ (aq)}] + [\text{Mg}^{2+} \text{ (aq)}]$ pour l'eau n°1 et l'eau n°2. (2 pts)
 - 4.2. En déduire le TH exprimé en degré français ($^{\circ}\text{f}$) de l'eau non filtrée (eau n°1) et le TH de l'eau filtrée (eau n°2). (2 pts)
 - 4.3. Quelle est l'eau la plus dure ? Justifier. (1 pt)
 - 4.4. Conclure sur l'efficacité de la carafe. (1 pt)

