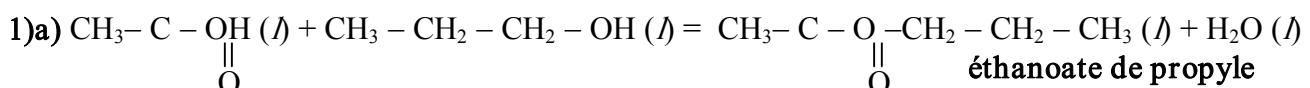




Corrigé de l'examen II

Exercice I : Etude d'une réaction d'estérification (22 pts)

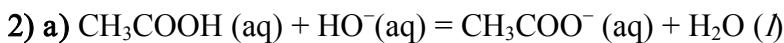


b) soit $n_E(t)$ la quantité d'ester formé à une date t , et $n_R(t)$ la quantité de matière d'acide restant,

équation chimique		acide éthanoïque	propan-1-ol	= éthanoate de propyle	eau
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$	0,500	0,500	0	0
En cours de transformation (à un instant t)	x	$n_R(t) = 0,500 - x$	$0,500 - x$	$n_E(t) = x$	x

on a $n_E(t) = x$ et $n_R(t) = 0,500 - x$ donc $n_R(t) = 0,500 - n_E(t)$

finalement $n_E(t) = 0,500 - n_R(t)$.



2)b) À l'équivalence, on a versé de la soude de manière à atteindre les proportions stœchiométriques entre l'acide éthanoïque et la soude.

Soit n_A la quantité de matière d'acide présente dans la prise d'essai de 5 mL

$$n_A = n_{\text{HO}^-} \text{ versée}$$

$$n_A = cb \cdot V_{\text{éq}}$$

$n_A = 1,0 \times 14,2 \cdot 10^{-3} = 14,2 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide éthanoïque restant après une heure dans la prise d'essai de 5 mL.

Donc dans la fiole jaugée de 100 mL : il restait 20 fois plus d'acide $n_R(1) = 20 \times 14,2 \cdot 10^{-3} = 0,284$ mol d'acide éthanoïque.

D'après le 1)c) $n_E(t) = 0,500 - n_R(t)$ donc $n_E(1) = 0,216$ mol d'ester formé.

3)a) tableau descriptif de l'évolution du système:

équation chimique		acide éthanoïque	propan-1-ol	= éthanoate de propyle	eau
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$	0,500	0,500	0	0
En cours de transformation	x	$0,500 - x$	$0,500 - x$	x	x
État final (équilibre)	$x_{\text{éq}} = 0,335$	$0,500 - x_{\text{éq}} = 0,165$	$0,500 - x_{\text{éq}} = 0,165$	$x_{\text{éq}} = 0,335$	$x_{\text{éq}} = 0,335$
Etat final (si transfo. totale)	$x_{\text{max}} = 0,500$	0	0	0,500	0,500

b) D'après l'annexe 1, l'avancement final vaut $x_{\text{éq}} = 0,335$ mol.

Si la transformation est totale, le réactif limitant est totalement consommé. Ici les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques, ils seront tous totalement consommés donc $x_{\text{max}} = 0,500$ mol

$x_{\text{éq}} < x_{\text{max}}$, donc la transformation est limitée.

Le rendement est égal au taux d'avancement final

$$\tau = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} = \frac{0,335}{0,500} = 0,67 \quad \text{donc rendement } \rho = 67\%$$

$$c) K' = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq}} \cdot [\text{eau}]_{\text{éq}}}{[\text{propan}-1-\text{ol}]_{\text{éq}} \cdot [\text{acide}]_{\text{éq}}} = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} \cdot (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{alcool}})_{\text{éq}} \cdot (n_{\text{acide}})_{\text{éq}}}$$

$$K' = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(0,500 - x_{\text{éq}})^2} = \frac{0,335^2}{0,165^2} = 4,12$$

d) À l'équilibre le mélange réactionnel contient:

$$\begin{aligned} & 0,335 \text{ mol d'ester} ; \\ & 0,335 \text{ mol d'eau}, \\ & (0,500 - 0,335) = 0,165 \text{ mol de propan-1-ol} \\ & 0,165 \text{ mol d'acide éthanoïque} \end{aligned}$$

On déplace l'équilibre en rajoutant 1 mol d'acide éthanoïque, on a alors 1,165 mol d'acide.

$$Q_r = \frac{(n_{\text{ester}}) \cdot (n_{\text{eau}})}{(n_{\text{alcool}}) \cdot (n_{\text{acide}})} = \frac{0,335^2}{0,165 \times 1,165} = 0,58 < K'$$

La transformation évolue dans le sens direct, il se forme à nouveau de l'ester et de l'eau.

$$K' = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} \cdot (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{alcool}})_{\text{éq}} \cdot (n_{\text{acide}})_{\text{éq}}} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(0,500 - x_{\text{éq}}) \cdot (1,500 - x_{\text{éq}})} = 4,12$$

$$x_{\text{éq}}^2 = K' \cdot (1,500 - x_{\text{éq}}) \cdot (0,500 - x_{\text{éq}})$$

$$x_{\text{éq}}^2 = K' [1,500 \times 0,500 + x_{\text{éq}}^2 - 2,00 x_{\text{éq}}]$$

$$4,12 \times (0,750 + x_{\text{éq}}^2 - 2,00 x_{\text{éq}}) - x_{\text{éq}}^2 = 0$$

$$3,12 x_{\text{éq}}^2 - 8,24 x_{\text{éq}} + 3,09 = 0$$

$$\Delta = (-8,24)^2 - 4 \times 3,12 \times 3,09 = 29,3$$

$$x_{\text{éq}1} = \frac{8,24 + 5,42}{6,24} = 2,19 \text{ mol impossible } x_{\text{éq}} \text{ inférieur ou égal à } x_{\text{max}} \\ x_{\text{éq}2} = \frac{8,24 - 5,42}{6,24} = 0,45 \text{ mol}$$

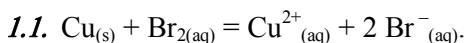
$$\text{rendement } \rho = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} \times 100 = 90\%$$

e) On peut éliminer l'un des produits au fur et à mesure de sa formation. Si l'ester a la température d'ébullition la plus basse, on peut le recueillir en utilisant le dispositif de la distillation fractionnée. S'il faut recueillir l'eau, on utilise le dispositif de Dean et Stark.

Si les techniques expérimentales ne sont pas exigées, pour éliminer l'eau sans utiliser le dispositif de Dean et Stark, on peut ajouter au contenu du ballon un desséchante qui absorbe l'eau au fur et à mesure de sa formation.

Exercice II : Electrolyse d'une solution de bromure de cuivre II (18 pts)

1. Réaction entre le cuivre métal et le dibrome en solution aqueuse.



$$\text{Quotient de réaction initial } Q_{r,i} = \frac{\left[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}\right]_i \cdot \left[\text{Br}^{-}_{(\text{aq})}\right]_i^2}{\left[\text{Br}_{2(\text{aq})}\right]_i}$$

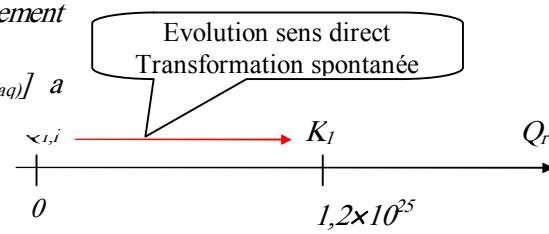
Les solides ne figurent pas dans les quotients de réaction.

Initialement $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]_i = [\text{Br}^{-}_{(\text{aq})}]_i = 0 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{Br}_{2(\text{aq})}]_i$ est non nul donc $Q_{r,i} = 0$.

1.2. Comme $Q_{r,i} < K_I$ le système va évoluer dans le **sens direct** de l'équation associée à la transformation d'après le critère d'évolution spontané. (On n'utilise pas les observations expérimentales pour le moment)

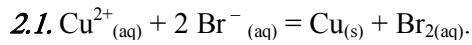
1.3. On observe la disparition de la coloration jaune donc $[\text{Br}_{2(\text{aq})}]$ a fortement diminué.

L'apparition d'une coloration bleue de la solution indique que $[\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})}]$ a augmenté. Par conséquent $[\text{Br}^{-}_{(\text{aq})}]$ augmente aussi.



Ainsi le quotient de réaction $Q_r = \frac{[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}] \cdot [\text{Br}_{(\text{aq})}^-]^2}{[\text{Br}_{2(\text{aq})}]}$ augmente au cours du temps et se rapproche de K_1 et **ceci sans apport extérieur d'énergie électrique**. La transformation est **spontanée**.

2. La solution aqueuse de bromure de cuivre (II).



Quotient de réaction initial $Q_{r,i} = \frac{[\text{Br}_{2(\text{aq})}]_i}{[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]_i \cdot [\text{Br}_{(\text{aq})}^-]_i^2} = 0$ car initialement le système chimique ne contient pas de dibrome en solution et les concentrations en ion cuivre et bromure sont non nulles.

2.2. À l'équilibre, le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre : $Q_{r,\text{eq}} = K_2 = 8,3 \times 10^{-26}$.

Remarque: dans cette partie l'équation étudiée est l'équation inverse de celle étudiée dans la partie 1. On peut vérifier alors que $K_2 = \frac{1}{K_1}$.

2.3. On a $K_2 = 8,3 \times 10^{-26} \approx 0$ (voir les données en début d'énoncé). Donc $K_2 \approx Q_{r,i}$. Initialement le système chimique est dans son état d'équilibre, il n'évolue donc pas. La réaction est inexistante. La solution aqueuse de bromure de cuivre (II) est stable.

3. Électrolyse de la solution aqueuse de bromure de cuivre (II).

3.1. Étude qualitative.

3.1.1. Les électrons circulent dans le sens opposé du courant.

Les électrons sont libérés par la borne – du générateur, ils seront consommés lors d'une réaction de réduction qui a lieu au niveau de l'électrode appelée cathode. **La borne – est reliée à la cathode**.

Les électrons sont « pompés » par la borne + du générateur, une réaction d'oxydation fournit les électrons au générateur. **La borne + est reliée à l'anode**.

3.1.2. À l'anode se produit l'oxydation des ions bromure en dibrome : $2 \text{Br}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{Br}_{2(\text{aq})} + 2 e^-$

3.1.3. À la cathode se produit la réduction des ions cuivre (II) en métal cuivre: $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$

3.1.4. Équation de la réaction d'électrolyse : $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{Br}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Br}_{2(\text{aq})}$

3.1.5. La transformation associée à la réaction d'électrolyse est forcée. (Car elle nécessite un apport extérieur d'énergie électrique pour avoir lieu. La réaction d'électrolyse est la réaction inverse de celle étudiée au 1.)

3.2. Étude quantitative.

3.2.1. Quantité d'électricité Q qui a traversé la solution de bromure de cuivre (II) :

$$Q = I \cdot \Delta t$$

$$Q = 1,00 \times 3600 = 3,60 \times 10^3 \text{ C}$$

3.2.2. Quantité de matière (en mol) d'électrons qui a été mise en jeu :

$$Q = n(e^-) \cdot F \quad \text{donc} \quad n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot \Delta t}{F}$$

$$n(e^-) = \frac{3,60 \times 10^3}{96500} = 3,73 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

3.2.3. Au cours de la transformation lorsque x mol d'ions $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}$ réagissent il se forme x mol d'atomes de cuivre $\text{Cu}_{(\text{s})}$ avec échange de $2x$ mol d'électrons ($\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 e^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})}$).

Donc la quantité d'électron échangée est $n(e^-) = 2x$

La quantité de cuivre formée est alors

$$n(\text{Cu}) = x = \frac{n(e^-)}{2} = \frac{I \cdot \Delta t}{2F}$$

$$n(Cu) = 1,87 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

valeur non arrondie stockée en mémoire

$$3.2.4. \text{ Masse de cuivre obtenue : } m(Cu) = n(Cu) \cdot M(Cu) = \frac{l \cdot \Delta t}{2F} \cdot M(Cu)$$

$$m(Cu) = 1,87 \times 10^{-2} \times 63,5 = 1,18 \text{ g}$$

Calcul effectué avec la valeur non arrondie de n(Cu)