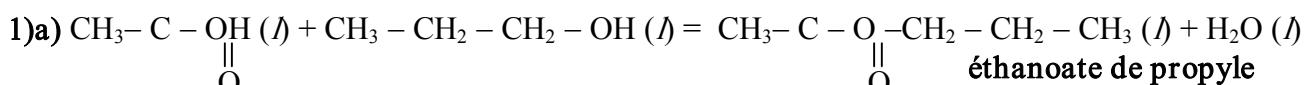




Corrigé de l'examen II

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

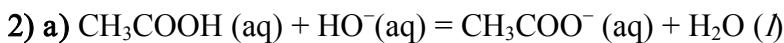


b) soit $n_E(t)$ la quantité d'ester formé à une date t , et $n_R(t)$ la quantité de matière d'acide restant,

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, les réactifs titrant et titré sont entièrement consommés :

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

$n_A = n_{\text{HO}^-}$ versée à l'équivalence

$n_A = cb \cdot V_{\text{éq}}$

$n_A = 1,0 \times 14,2 \cdot 10^{-3} = 14,2 \cdot 10^{-3}$ 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.

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

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

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

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

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

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

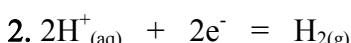
$$x_{\text{éq}1} = \frac{8,24 + 5,42}{6,24} = 2,19 \text{ mol impossible } x_{\text{éq}} \text{ inférieur ou égal à } x_{\text{max}} \\ x_{\text{éq}2} = \frac{8,24 - 5,42}{6,24} = 0,45 \text{ mol}$$

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

Exercice II : Dosage de l'étain dans un fer blanc (Enseignement de spécialité) (18 pts)

I. Électrolyse

1. Il y a oxydation de l'étain présent dans la plaque de fer blanc qui constitue ainsi l'**anode**. Les électrons produits par cette oxydation vont donc vers la **plaqué positive** du générateur.



3. L'apparition de la couleur rouge indique que tout l'étain a été oxydé, puisqu'il y a apparition d'ions fer (II). Le but est atteint, on peut arrêter l'électrolyse.

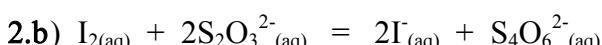
4. D'après l'équation d'oxydation : $\text{Sn}_{(\text{s})} = \text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{e}^-$ on a $n_{\text{Sn}} \text{ consommée} = n_{\text{Sn}^{2+}} \text{ formée}$

II. Dosage indirect de l'étain électrolyté

1. Couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$: $\text{Sn}_{(\text{aq})}^{2+} = \text{Sn}_{(\text{aq})}^{4+} + 2\text{e}^-$ c'est une oxydation

Couple I_2 / I^- : $\text{I}_{2(\text{aq})} + 2\text{e}^- = 2\text{I}_{(\text{aq})}^-$ c'est une réduction

2.a). $n = c \times V = 1,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0 \cdot 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de I_2 introduit lors de l'étape 1.



2.c) D'après l'équation $n_2 = \frac{n_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}}{2}$

$$n_2 = \frac{c \cdot V}{2} = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \times 9,7 \cdot 10^{-3}}{2} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

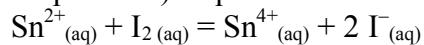
mol de I₂ ayant réagi lors de l'étape 2.

2.d) La quantité de matière de diiode introduite est notée n. (n = 10.10⁻⁵ mol)

Une partie du diiode réagit avec les ions étain Sn²⁺ issus de l'électrolyse, appelons cette quantité de matière n₁ (n₁ inconnue), le reste de diiode réagit ensuite avec les ions thiosulfate, on appelle n₂ cette quantité de matière. (n₂ = 2,4.10⁻⁵ mol)

On a n = n₁ + n₂

D'après le 1) l'équation de la réaction entre le diiode et les ions étain est:



$$\text{donc } n_1 = n_{\text{Sn}^{2+}}$$

$$n_{\text{Sn}^{2+}} = n - n_2 = 10 \cdot 10^{-5} - 2,4 \cdot 10^{-5}$$

$$n_{\text{Sn}^{2+}} = 7,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

2.e). n_{Sn} consommé (initial car Sn est totalement consommé) = n_{Sn²⁺}

$$\frac{m_{\text{Sn}}}{M_{\text{Sn}}} = n_{\text{Sn}^{2+}}$$

$$m_{\text{Sn}} = n_{\text{Sn}^{2+}} \times M_{\text{Sn}} = 7,6 \cdot 10^{-5} \times 118,7$$

$$m_{\text{Sn}} = 9,0 \text{ mg}$$

2.f) Q = IΔt = n(e⁻) F or d'après les correspondances en moles dans la demi-équation d'oxydation on a

$$n(\text{Sn}) \text{ formé} = \frac{n(e^-)}{2} \text{ donc } n(e^-) = 2n(\text{Sn})$$

$$\text{alors } I\Delta t = 2n(\text{Sn})F \text{ donc } \Delta t = \frac{2n(\text{Sn})F}{I} = \frac{2 \times 7,6 \cdot 10^{-5} \times 96500}{0,10} = 1,5 \cdot 10^2 \text{ s}$$