



### Examen de Chimie

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

On étudie la cinétique de la formation d'un ester à partir d'acide éthanoïque et de propan-1-ol. On maintient, à la température constante  $\theta$ , sept erlenmeyers numérotés 1, 2, 3...7, contenant chacun un mélange de  $n_0 = 0,500$  mol d'acide éthanoïque et de  $n_0 = 0,500$  mol de propan-1-ol. Ces erlenmeyers sont tous préparés à l'instant  $t = 0$  et on dose d'heure en heure l'acide restant dans le mélange. On peut ainsi en déduire la quantité de matière d'ester formé :

à  $t = 1$  h , dosage de l'rlenmeyer n°1,  
à  $t = 2$  h , dosage de l'rlenmeyer n°2 , etc.

#### 1) La réaction d'estérification

- En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction d'estérification et nommer l'ester formé. (2 pts)
- Exprimer la quantité de matière d'ester formé dans un erlenmeyer à une date  $t$  en fonction de la quantité de matière d'acide restant. (2 pts)

#### 2) Titrage de l'acide restant :

##### Mode opératoire :

A la date  $t$  considérée, le contenu de l'rlenmeyer est versé dans une fiole jaugée puis dilué avec de l'eau distillée pour obtenir 100 mL de solution. On en prélève 5,0 mL que l'on verse dans un bêcher. On titre cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_b = 1,00$  mol.L<sup>-1</sup>. On en déduit la quantité de matière d'acide restant dans le bêcher puis dans les 100 mL de départ, ce qui permet de déterminer la quantité d'ester au temps  $t$  dans les 100 mL de départ.

- Écrire l'équation chimique de la réaction de titrage. (1 pt)
- Pour l'rlenmeyer n°1 ( $t = 1$  h), le volume de solution de soude versé pour atteindre l'équivalence est de 14,2 mL. En déduire la quantité de matière d'acide restant dans l'rlenmeyer et la quantité de matière d'ester formé. (3 pts)

#### 3) Cinétique de la réaction d'estérification:

Le titrage des solutions contenues dans les sept erlenmeyers précédents a permis le tracé de la courbe **donnée en annexe à rendre avec la copie**.

L'avancement de la réaction est défini par la quantité de matière x d'ester formé.

- a) Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système. (1 pt)
- b) Déterminer l'avancement maximal  $x_{\max}$ . Déterminer graphiquement l'avancement à l'équilibre  $x_{\text{eq}}$ . Comparer ces deux valeurs et déterminer le rendement  $\rho$  de la réaction. (3 pts)
- c) Calculer la constante d'équilibre  $K'$  de cette réaction d'estérification. (1,5 pts)
- d) Pour déplacer l'équilibre, on ajoute une mole d'acide supplémentaire. Calculer le quotient de réaction  $Q_r$  et déterminer le sens de l'évolution du système. (2,5 pts)  
Déterminer les nouvelles valeurs de l'avancement à l'équilibre et du rendement de la réaction. (3 pts)
- e) Proposer une méthode qui permet d'améliorer le rendement d'une réaction d'estérification à partir du même mélange réactionnel initial. Nommer les techniques correspondantes. (3 pts)

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

**Données** : masse molaire atomique du cuivre :  $M(\text{Cu}) = 63,5 \text{ g.mol}^{-1}$  ; faraday : 1 faraday =  $96500 \text{ C.mol}^{-1}$  ; charge électrique élémentaire :  $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$  ; constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .  
On considérera que  $8,3 \times 10^{-26} \approx 0$ .

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

Dans un bécher, on verse 100 mL de solution aqueuse jaune de dibrome ( $\text{Br}_2(\text{aq})$ ) telle que  $[\text{Br}_2] = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  et on y ajoute, sans variation de volume, de la poudre de cuivre en excès. On place sous agitation. Après filtration, on observe la disparition de la coloration jaune et on obtient un filtrat de couleur bleue. L'équation de l'équation associée à la transformation est :  $\text{Cu(s)} + \text{Br}_2(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^-(\text{aq})$ . La constante d'équilibre associée à cette réaction est  $K_1 = 1,2 \times 10^{25}$ .

- 1.1. Donner l'expression du quotient de réaction initial. Calculer sa valeur. (1,5 pts)
- 1.2. Dans quel sens le système va-t-il évoluer ? Justifier la réponse. (1,5 pts)
- 1.3. La transformation est-elle forcée ou spontanée ? (2 pts)

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

Dans un bécher, on verse 100 mL d'une solution aqueuse de bromure de cuivre (II). Les concentrations des ions en solution sont :  $[\text{Cu}^{2+}(\text{aq})] = 0,50 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $[\text{Br}^-(\text{aq})] = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Au sein de cette solution, on pourrait envisager une réaction entre les ions  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  et  $\text{Br}^-(\text{aq})$ . L'équation de cette réaction serait :  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{Br}^-(\text{aq}) = \text{Cu(s)} + \text{Br}_2(\text{aq})$ . La constante d'équilibre associée à cette réaction est  $K_2 = 8,3 \times 10^{-26}$ .

- 2.1. Calculer la valeur du quotient de réaction initial. (1 pt)
- 2.2. Quelle sera la valeur de ce quotient à l'équilibre ? (1 pt)
- 2.3. Justifier l'affirmation "la solution aqueuse de bromure de cuivre (II) est stable". (1 pt)

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

Pour conduire cette électrolyse, on réalise le montage représenté sur l'annexe à rendre avec la copie.

##### ***3.1. Étude qualitative.***

*Sur le schéma du montage représenté sur l'annexe est indiqué le sens conventionnel du courant électrique imposé par le générateur.*

- 3.1.1. Identifier l'anode et la cathode sur l'annexe. (1 pt)

3.1.2. Écrire la demi équation de la réaction qui a lieu à chacune des électrodes. (3 pts)

3.1.3. Écrire l'équation de la réaction d'électrolyse. (1 pt)

3.1.4. La transformation associée à la réaction d'électrolyse est-elle spontanée ou forcée? Aucune justification n'est demandée. (1 pt)

*3.2. Étude quantitative.*

L'électrolyse est effectuée pendant 1 heure avec un intensité constante  $I = 1,00 \text{ A}$ .

Calculer :

3.2.1. La quantité d'électricité  $Q$  qui a traversé la solution de bromure de cuivre (II). (1 pt)

3.2.2. La quantité de matière (en mol) d'électrons qui a été mise en jeu. (1 pt)

3.2.3. La quantité de matière (en mol) de cuivre qui s'est formée. On pourra s'aider d'un tableau d'évolution du système. (1,5 pts)

3.2.4. La masse de cuivre obtenue. (0,5 pt)

Annexe à rendre avec la copie

