



Examen de Chimie

Exercice I : Etude d'une réaction d'estérification (Enseignement obligatoire) (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 θ , 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'erlenmeyer n°1,

à $t = 2$ h, dosage de l'erlenmeyer 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. (3 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'erlenmeyer 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 bécher. On titre cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1,00$ mol.L⁻¹. On en déduit la quantité de matière d'acide restant dans le bécher 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'erlenmeyer 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'erlenmeyer 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**.

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

- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système. (2 pt)
- Déterminer l'avancement maximal x_{\max} . Déterminer graphiquement l'avancement à l'équilibre x_{eq} . Comparer ces deux valeurs et déterminer le rendement ρ de la réaction. (3 pts)
- Calculer la constante d'équilibre K' de cette réaction d'estérification. (2,5 pts)
- 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)

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

Le fer blanc est un produit laminé plat recouvert d'une fine couche d'étain. Grâce à ses nombreuses qualités physiques (légèreté, résistance aux contraintes mécaniques et aux conditions de stérilisation), il est utilisé pour la fabrication d'emballages et de boîtes, en particulier, les boîtes de conserve.

Le but de l'exercice est la détermination de la masse d'étain présente sur une plaque de fer blanc découpée sur une boîte de conserve, constituée de métal fer (Fe) recouvert d'une fine couche d'étain (Sn).

I. Électrolyse.

La première partie du dosage consiste à réaliser une électrolyse dans un bain d'acide chlorhydrique. La plaque de fer blanc est suspendue à une électrode de platine. On plonge l'ensemble, ainsi qu'une électrode en graphite, dans un bécher rempli d'acide chlorhydrique.

On déclenche l'électrolyse lors de la fermeture de l'interrupteur. Le générateur délivre alors un courant d'intensité constante I .

- Au niveau des électrodes de graphite**, on constate l'apparition d'un gaz. Une réduction s'y produit
- Au niveau de la plaque de fer blanc**, se produisent successivement les oxydations suivantes :
D'abord, $\text{Sn}_{(s)} = \text{Sn}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$
Puis, lorsque tout l'étain a été attaqué, $\text{Fe}_{(s)} = \text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2 e^-$

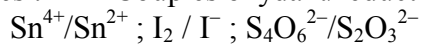
Il y a donc formation d'ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$. Pour caractériser leur apparition, on ajoute quelques cristaux d'orthophénantroline, composé formant un complexe rouge avec les ions $\text{Fe}^{2+}_{(aq)}$.

On arrête l'électrolyse dès l'apparition de la coloration rouge.

- La plaque de fer blanc constitue-t-elle l'anode ou la cathode pour cette électrolyse ? Justifier. A quelle borne du générateur est-elle reliée? (2 pts)
- Ecrire l'équation de la réaction de réduction. (1 pt)
- Pourquoi arrête-t-on l'électrolyse dès l'apparition de la coloration rouge ? (1 pt)
- Quelle est la relation entre n_{Sn} , quantité de matière d'étain sur la plaque de fer blanc, et $n_{\text{Sn}^{2+}}$, quantité de matière d'ions étain formée lors de l'électrolyse ? (1 pt)

II. Dosage indirect de l'étain électrolysé

Données : Couples oxydant/réducteur



Masse molaire de l'étain : $M_{\text{Sn}} = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$

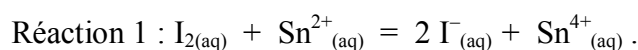
Faraday = $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$

Etape 1 :

On sort l'électrode et la plaque du bécher contenant l'acide, on les rince à l'eau distillée en récupérant l'eau de rinçage dans ce bécher.

On ajoute peu à peu un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution jaune-orangée de diiode $\text{I}_{2(\text{aq})}$ de concentration $c = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Au début la coloration de la solution de $\text{I}_{2(\text{aq})}$ disparaît au contact de la solution d'ions $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$. A la fin de l'ajout des $10,0 \text{ mL}$, le mélange garde une coloration jaune-orangée : $\text{I}_{2(\text{aq})}$ a été introduit en excès.

La transformation réalisée est modélisée par la réaction suivante :



Etape 2 :

Afin de doser le diiode qui n'a pas réagi par la réaction 1, on verse progressivement dans le bécher, à l'aide d'une burette, une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^{+}_{(\text{aq})} + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$) de concentration $c' = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Quand la coloration commence à pâlir, on ajoute, au contenu du bécher, quelques gouttes d'empois d'amidon; la solution devient bleue, car l'empois d'amidon sert à mettre en évidence $\text{I}_{2(\text{aq})}$ même en très faible quantité. On continue à verser la solution aqueuse de thiosulfate de sodium jusqu'à disparition de la coloration bleue du mélange contenu dans le becher. Le volume de la solution aqueuse de thiosulfate de sodium versée est alors $V' = 9,70 \text{ mL}$.

1. Ecrire les demi-équations électroniques correspondant aux couples mis en jeu au cours de la transformation modélisée par la réaction 1. (1 pt)

2. Calculs :

- Calculer la quantité de matière de diiode, n_1 , introduite dans le bécher au début de l'expérience. (1 pt)
- Ecrire l'équation de la réaction support du dosage du diiode par la solution de thiosulfate de sodium, appelée réaction 2. (2 pts)
- Calculer la quantité de matière n_2 de diiode ayant réagi avec les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}_{(\text{aq})}$. (2 pts)
- En déduire la quantité de matière $n_{\text{Sn}^{2+}}$ d'ions $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ présente dans le bécher après l'électrolyse. (2 pts)
- Déduire la quantité de matière d'étain n_{Sn} sur la plaque de fer blanc puis m_{Sn} , la masse d'étain correspondante. (2 pts)
- L'intensité du courant débité par le générateur est égale à $0,10 \text{ A}$. Déterminer la durée de l'électrolyse qui permet de faire réagir tout l'étain contenu dans le fer blanc. (3 pts)

Annexe

