



Examen de Chimie

Exercice I : Titrage acidobasique – estérification (17pts)

Partie I

On souhaite préparer un composé odorant présent dans les arômes de pomme ou d'orange. Pour cela, on introduit dans un ballon $n_i(A) = 0,200$ mol d'acide méthanoïque, $n_i(B) = 0,500$ mol d'éthanol et 5 gouttes d'acide sulfurique concentré en présence de quelques grains de pierre ponce.

On chauffe, à reflux, le mélange pendant une heure.

1.1. Compléter l'équation citée dans l'annexe à rendre avec la copie et nommer les produits formés. (2pts)

1.2. Représenter la formule développée de l'ester obtenu.(1pt)

Partie II

Après refroidissement, on titre les acides (méthanoïque et sulfurique) présents par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,6 \text{ mol.L}^{-1}$; l'équivalence est obtenue pour un volume versé $V_{B1} = 18,7 \text{ mL}$.

Un titrage préalable montre que 5 gouttes d'acide sulfurique concentré sont neutralisées par un volume $V_{B2} = 3,7 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium.

2.1 Écrire l'équation de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'ion hydroxyde. (2pt)

2.2 Quel volume de base noté V_{B3} est nécessaire pour titrer l'acide méthanoïque restant ? (2pts)

2.3 En exploitant l'équivalence du titrage, montrer que la quantité $n(A)$ d'acide méthanoïque présent dans le ballon (en fin d'estérification) est égale à $2,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$. (2pts)

2.4 En exploitant, si besoin, le tableau d'avancement de l'annexe 1, déterminer la valeur de l'avancement final, x_f , de la réaction d'estérification. (2pts)

2.5 Exprimer le taux d'avancement final, τ , de la réaction d'estérification puis le calculer. (2pts)

2.6 À partir d'un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire, le taux d'avancement de l'estérification serait d'environ 0,67. Celui obtenu dans les conditions de l'expérience est supérieur à 0,67. Justifier cette différence. (2pts)

2.7 Exprimer la constante d'équilibre, K , associée à cette réaction d'estérification en fonction de x_f , $n_i(A)$ et $n_i(B)$ puis la calculer. (2pts)

Exercice II : Pourquoi cuisiner dans des casseroles en cuivre ? (23 pts)

Les casseroles en cuivre semblent un luxe. En sont-elles vraiment ? La chose n'est pas certaine, car le cuivre conduit très bien la chaleur : tout excès de chaleur, en un point de la casserole, est rapidement dissipé parce que la chaleur se propage rapidement vers le reste de l'ustensile...

Pour éviter le contact toxique du vert de gris, on doit toutefois recouvrir les ustensiles en cuivre d'étain pur, aujourd'hui par électrolyse.

D'après Hervé This, les secrets de la casserole

C'est par oxydation que le cuivre se recouvre de « vert de gris ». La couche obtenue donne un aspect particulier aux statues, mais elle est constituée d'un sel d'un sel soluble qui est toxique.

L'électrolyse du cuivre consiste dans ce cas à déposer une fine couche d'étain sur toute la surface du récipient. Ce procédé est appelé étamage. L'électrolyte est constitué de sulfate d'étain, $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ + $\text{SO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$ et de différents additifs. Le récipient à étamer constitue une électrode, l'autre étant de l'étain $\text{Sn}_{(\text{s})}$ pur.

Données :

Masse molaire de l'étain : $M(\text{Sn}) = 119 \text{ g.mol}^{-1}$

Constante de Faraday : $F = 9,65 \cdot 10^4 \text{ C.mol}^{-1}$

L'étain appartient au couple : $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}/\text{Sn}_{(\text{s})}$

Étamage d'une casserole

1. On considère le schéma du montage représenté en annexe à rendre avec la copie.

1.1. Indiquer sur ce schéma le sens du courant électrique dans le circuit ainsi que le sens de circulation des porteurs de charge dans les conducteurs métalliques et dans la solution. (2pts)

1.2. L'électrolyse est-elle une transformation spontanée ? Justifier la réponse. (1pt)

2. On étudie les réactions aux électrodes en considérant que le solvant n'intervient pas.

2.1. La réaction se produisant à l'électrode A reliée à la borne négative du générateur est-elle une oxydation ou une réduction ? Justifier. En déduire le nom de chaque électrode. (2pts)

2.2. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu à l'électrode A.
Le récipient à recouvrir doit-il constituer cette électrode ? Justifier. (3pts)

2.3. Écrire l'équation de la réaction ayant lieu à l'autre électrode (B). (1pt)

2.4. En déduire l'équation de la réaction globale de cette électrolyse.
Comment évolue la concentration en ions étain $\text{Sn}^{2+}_{(\text{aq})}$ dans la solution au cours de la réaction ? (2pts)

3. L'intensité du courant électrique est maintenue constante pendant toute la durée Δt de l'électrolyse et vaut $I = 0,250 \text{ A}$.

- 3.1. Donner l'expression de la quantité d'électricité Q qui a traversé le circuit au cours de l'électrolyse. (1pt)
- 3.2. En s'aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, établir la relation entre la quantité d'électrons $n(e^-)$ échangée et la quantité d'étain déposé sur le récipient. (1pt)
- 3.3. Donner la relation entre la quantité d'électricité Q et la quantité d'électrons $n(e^-)$ échangés aux électrodes. (1pt)
- 3.4. Montrer alors que la durée de l'électrolyse peut être exprimée, en fonction de la masse m_{Sn} déposée, par la relation $\Delta t = \frac{2.m_{\text{Sn}}.F}{I.M_{\text{Sn}}}$ (3pts)

On veut étamer une casserole cylindrique, de diamètre $D = 15 \text{ cm}$, de hauteur $H = 7,0 \text{ cm}$, et d'épaisseur négligeable. Le dépôt d'étain doit être réalisé sur les faces interne et externe et sur une épaisseur $e = 20 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$.

Le volume d'étain nécessaire pour le dépôt est donné par la relation $V = S e$ avec $S = \frac{\pi D^2}{4} + 2 \pi D H$.

- 4.1. Calculer la valeur de V en cm^3 . (2pts)
- 4.2. La masse volumique de l'étain est $\rho = 7,30 \text{ g.cm}^{-3}$. Calculer la masse d'étain nécessaire. (1pt)
- 4.3. À l'aide de l'expression donnée en 3.4, calculer la durée minimale de l'électrolyse pour réaliser ce dépôt. (1pt)
- 4.4. En déduire la quantité d'électrons échangée lors de cette electrolyse. (2pts)

Annexe à rendre avec la copie

Partie I - Question 1.2



Partie II - Question 2.4

Équation		$\text{HCO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH} = \dots + \dots$			
État	Avancement	Quantités de matière (en mol)			
initial	$x = 0$	$n_i(\text{A})$	$n_i(\text{B})$	0	0
en cours	x				
final	$x = x_f$				

EXERCICE II :

Question 1

