

On détermine la conductivité de solutions d'acide fluorhydrique de diverses concentrations c .

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

$c(\text{mol.L}^{-1})$	$1,0.10^{-2}$	$1,0.10^{-3}$	$1,0.10^{-4}$
$\sigma(\text{S.l})$	$9,00.10^{-2}$	$2,185.10^{-2}$	$3,567.10^{-3}$

1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide fluorhydrique HF avec l'eau.
2. Donner l'expression de la conductivité de la solution en précisant les unités des grandeurs mises en jeu.
3. Expliquer comment la mesure de la conductivité de la solution permet de déterminer la concentration effective des ions oxonium H_3O^+ dans la solution.
4. Donner l'expression du taux d'avancement τ de la réaction en fonction du rapport σ/c et des conductivités ioniques molaires des ions.
5. De quelle manière, à partir des résultats du tableau, mais sans faire le calcul exact de τ , varie le taux d'avancement de la réaction avec la dilution de la solution ? Proposer une explication qualitative de ce phénomène.

Soit la pile :



Chaque compartiment contient 10 mL d'électrolyte.

1. Représenter la pile ; indiquer le sens de déplacement des porteurs de charges électriques dans la totalité du circuit.
2. Ecrire les équations des réactions aux électrodes (préciser dans chaque cas s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction) et écrire le bilan global de la réaction dans la pile.
3. Dresser un tableau d'avancement du système chimique. On ajoutera une colonne précisant le nombre de mole d'électrons échangés.
4. Donner l'expression du quotient de la réaction.
5. Sachant que la constante d'équilibre K associée à la réaction qui a lieu dans la pile vaut 21,2, vérifier que l'avancement final x_f est de l'ordre de 9.10^{-4} mole.
6. Exprimer la quantité d'électricité Q qu'une telle pile est capable de débiter. Donner l'ordre de grandeur de Q en prenant le Faraday égal à 10^5 C.

Le benzoate de méthyle, utilisé en parfumerie, existe dans diverses huiles essentielles naturelles (ilang-ilang, œillet...), c'est un liquide à odeur forte et aromatique.

Le benzoate de méthyle est obtenu au laboratoire en faisant réagir l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$ et le méthanol $\text{CH}_3\text{-OH}$ en présence d'acide sulfurique.

Dans un ballon, on introduit 12,2 g d'acide benzoïque, 40 mL d'éthanol, 3,0 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On réalise un montage à reflux sous la hotte et on chauffe doucement pendant une heure.

1. Ecrire l'équation de la réaction en précisant le nom des produits.
2. Donner le nom et les caractéristiques de cette réaction.
3. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
4. Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?
5. Montrer que l'on utilise un excès d'alcool. Quel est le but recherché ?
6. Après refroidissement, on introduit le contenu du ballon dans une ampoule à décanter, contenant 50 mL d'eau froide. On obtient deux phases différentes. Dessiner l'ampoule à décanter et préciser le contenu de chacune des phases en justifiant.
7. Après traitement de la phase contenant l'ester par ajout d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$), on récupère une masse $m=10,2$ g de benzoate de méthyle, soit 0,075 mole d'ester.
 - a. Quel est le rôle de la solution d'hydrogénocarbonate de sodium ?
 - b. Calculer le rendement de la synthèse ainsi réalisée.
8. Quel autre réactif aurait permis d'obtenir un meilleur rendement ?

Données : CO_2 , $\text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$

Composés	Masses molaires en g.mol^{-1}	Densité à 20°C	Solubilité dans l'eau
Acide benzoïque	122	1,3	Peu soluble
Méthanol (vapeurs toxiques)	32	0,8	Soluble
Benzoate de méthyle	136	1,1	Insoluble

L'acide oléique de formule $C_{17}H_{33}-COOH$ ou $C_{18}H_{34}O_2$ est le plus abondant des acides dits gras. L'oléine est le corps gras obtenu lorsqu'on fait réagir du glycérol (ou propan-1,2,3-triol) avec un grand excès d'acide gras. On peut considérer que l'oléine est le seul corps gras présent dans l'huile d'olive.

On peut trouver dans le commerce des savons fabriqués en faisant réagir de l'huile d'olive avec de la soude.

1. A quelle famille de produit appartient l'oléine ? Ecrire sa formule semi-développée.
2. Ecrire l'équation de la réaction entre l'oléine et la soude.
3. Nommer la réaction et donner ses caractéristiques.
4. Donner les caractéristiques des « molécules » de savon obtenu.
5. Justifier la solubilité du savon dans l'eau et le pH basique d'une eau savonneuse.
6. Expliquer l'action détergente d'un savon.

On peut lire sur l'étiquette d'un produit ménager utilisé pour déboucher les canalisations : « Danger : produit corrosif, contient de la soude caustique, solution 20% ».

On se propose de vérifier la teneur en soude ou hydroxyde de sodium ($M(\text{NaOH})=40 \text{ g.mol}^{-1}$) de ce liquide déboucheur par titrage avec une solution connue d'acide chlorhydrique.

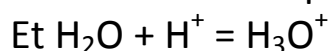
La masse volumique du liquide déboucheur est $1,21 \text{ kg.L}^{-1}$.

1. La solution commerciale étant trop concentrée, on commence par la diluer 50 fois. Décrire la préparation de 500 mL de la solution diluée S en précisant le matériel utilisé et les précautions à prendre.

2. On souhaite titrer 20,0 mL de la solution S à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A=0,100 \text{ mol.L}^{-1}$. On réalise pour cela un titrage colorimétrique à l'aide d'un indicateur coloré, le bleu de bromothymol ou B.B.T. La zone de virage de cet indicateur coloré est [6,0-7,6], sa couleur acide est jaune et sa couleur basique est bleue.

- a. Faire un schéma annoté du montage.
- b. Ecrire l'équation de la réaction de titrage.
- c. Quelle est la constante d'équilibre associée à cette réaction ?
- d. Justifier le choix de cet indicateur coloré.
- e. Quel est le changement de couleur du B.B.T à l'équivalence ?
- f. L'équivalence est repérée pour $V_{AE}=26 \text{ mL}$. Déterminer la concentration de la solution S puis la concentration de la solution commerciale.
- g. Faire un calcul approché pour retrouver le pourcentage en masse de soude contenu dans le déboucheur.

1. L'acide fluorhydrique HF est l'acide faible du couple HF/F⁻. En tant qu'acide, c'est-à-dire donneur de proton, il peut réagir avec l'eau qui se comporte elle comme la base, accepteur de proton, du couple : H₃O⁺/H₂O. Les deux demi-équations protoniques sont : HF = F⁻ + H⁺



En les combinant on obtient: HF + H₂O = F⁻ + H₃O⁺ (1)

2. La conductivité σ en **S.m⁻¹** de la solution met en jeu les concentrations molaires des ions exprimées en **mol.m⁻³** et leur conductivité ionique molaire exprimées en **S.m².mol⁻¹** suivant : $\sigma = \sum_i \lambda_i \times C_i$

Ici on a donc : $\sigma = [H_3O^+] \times \lambda(H_3O^+) + [F^-] \times \lambda(F^-)$

3. Dans le cas présent, la stœchiométrie de l'équilibre chimique (1) implique : $[H_3O^+] = [F^-]$

D'où, en factorisant par $[H_3O^+]$, $\sigma = [H_3O^+] \times (\lambda(H_3O^+) + \lambda(F^-))$

Soit :

$$[H_3O^+] = \frac{\sigma}{\lambda(H_3O^+) + \lambda(F^-)}$$

4. Dressons un tableau d'avancement :

Soit V le volume de la solution de concentration C en soluté apporté HF :

	HF	H ₂ O	F ⁻	H ₃ O ⁺
Etat initial	C×V	Excès		
En cours d'avancement	C×V-x	Excès		
Etat final	C×V-x _f	Excès	x _f	x _f
Etat maximal	C×V-x _{max} =0	Excès	x _{max} = C×V	x _{max} = C×V

Le réactif limitant est évidemment HF donc x_{max}= C×V

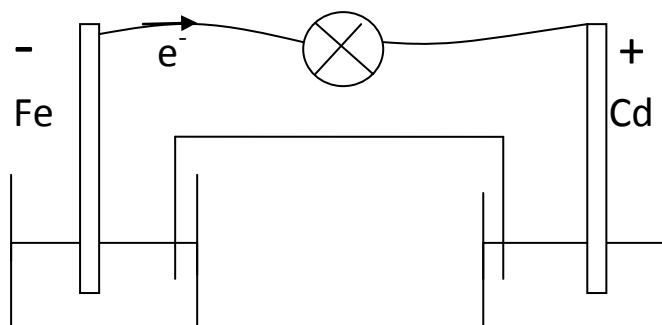
$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{n(H_3O^+)f}{C \times V} = \frac{[H_3O^+]}{C} = \frac{\sigma}{C \times (\lambda(H_3O^+) + \lambda(F^-))}$$

5. Evaluons le rapport σ/C :

c(mol.L ⁻¹)	1,0.10 ⁻²	1,0.10 ⁻³	1,0.10 ⁻⁴
σ (S.l)	9,00.10 ⁻²	2,185.10 ⁻²	3,567.10 ⁻³
σ/C	~ 9	~20	~40

On voit que le rapport σ/C augmente avec la dilution. Or τ est proportionnel à σ/C donc le taux d'avancement augmente avec la dilution. En présence d'un excès de réactif, ici l'eau, l'équilibre chimique (1) est déplacé dans le sens de l'élimination de cet excès, c'est-à-dire vers la droite.

1. La pile est constituée de deux demi-piles reliées entre elles par un pont salin suivant le schéma ci-dessous :



Dans les fils conducteurs et les électrodes conductrices, le courant électrique est assuré par un déplacement d'électrons, de la borne - vers la borne + du générateur.

Dans les solutions et le pont salin, un double déplacement d'ions assure le passage du courant, les anions se déplacent dans le même sens que les électrons et les cations se déplacent dans le sens contraire.

2. A la borne - : $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$: **oxydation anodique**
 A la borne + : $\text{Cd}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Cd}$: **réduction cathodique**
 Bilan : $\text{Fe} + \text{Cd}^{2+} = \text{Fe}^{2+} + \text{Cd}$ (1)

3.

	Fe	+ $\text{Cd}^{2+} =$	$\text{Fe}^{2+} +$	Cd	$n(\text{e}^-)$ débité
Etat initial	Excès	1 mmole	1 mmole	Excès	0
En cours d'avancement	Excès	$(1-x)$ mmole	$(1+x)$ mmole	Excès	2 ·x
Etat final	Excès	$(1-x_f)$ mmole	$(1+x_f)$ mmole	Excès	2 · x_f

$$Q_r = \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]} = \frac{1 + x(\text{mmole})}{1 - x(\text{mmole})}$$

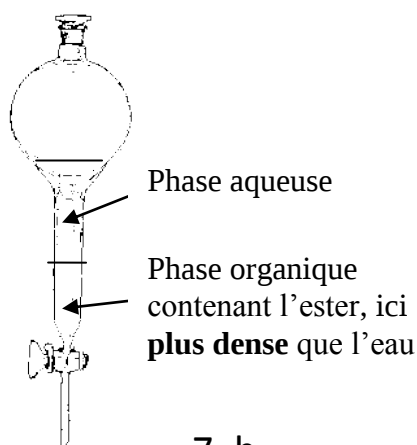
4. La pile réalisée est un système chimique hors équilibre qui **évolue spontanément dans le sens direct** de l'équation (1). Lorsque l'équilibre est atteint, soit $Q_r = K$, le système n'évolue plus, la pile ne débite plus. On vérifie facilement que $x_f = 9 \times 10^{-4} \text{ mole} = 0,9 \text{ mmole}$ réalise la condition d'équilibre ; on a alors $Q_r = 1,9/0,1 = 19 \sim 21$.
5. La quantité maximale d'électricité que peut débiter cette pile est $Q = 2 \cdot x_f \cdot F = 2 \times 9 \times 10^{-4} \times 10^5 \sim 2 \times 10^2 \text{ C}$

Correction Chimie TC3

Enoncé

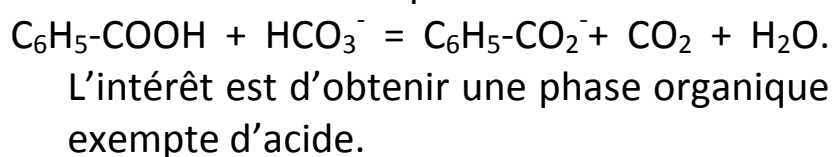
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-OH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-COOCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
Acide benzoïque + méthanol = Benzoate de méthyle + eau
- La réaction d'estérification est **lente et limitée** par la réaction inverse d'hydrolyse.
- L'acide sulfurique H_2SO_4 est un diacide. Il réagit avec l'eau en libérant 2 protons H^+ suivant : $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Les protons H^+ sont des **catalyseurs** pour la réaction d'estérification (et d'hydrolyse); ils accélèrent la réaction, par ailleurs ils sont consommés puis régénérés par la réaction de sorte qu'ils n'apparaissent pas dans le bilan de la réaction.
- Chauffer à reflux** permet de bénéficier d'une élévation de température (facteur cinétique) sans perdre de matière ; les vapeurs en effet se condensent au contact des parois froides du réfrigérant vertical et retombent au sein du mélange réactionnel.
- La quantité de matière d'éthanol correspondant à 40 mL d'éthanol est $n = \rho \times V / M$ soit 1 mole. La réaction d'estérification est un équilibre chimique, on peut déplacer l'équilibre chimique en utilisant un excès de l'un des réactifs, ici le méthanol. (On pourrait aussi éliminer l'eau avec un déshydratant tel que CaCl_2 ou éliminer l'ester au cours de sa formation).

6.



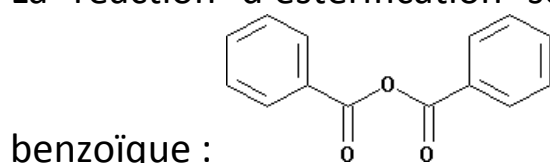
7. b

- L'ajout d'hydrogénocarbonate de sodium sert à détruire l'acide benzoïque restant. Il le transforme en sa base conjuguée, l'ion benzoate, très soluble dans l'eau. La réaction acido-basique est :



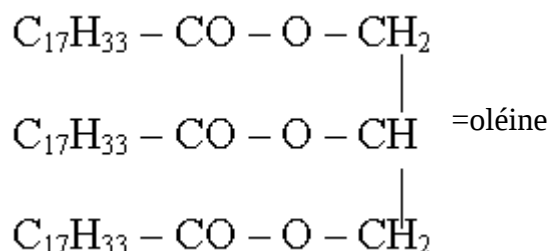
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}$	+ $\text{CH}_3\text{-OH}$	= $\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOCH}_3$	+ H_2O
Etat initial	0,1 mole	1 mole=Excès		
En cours	$0,1 - x$	Excès	x	x
Etat final	$0,1 - x_f$	Excès	$x_f = 0,075$ mole	$x_f = 0,075$ mole
Etat maximal	$0,1 - x_{\max} = 0$	Excès	$x_{\max} = 0,1$ mole	$x_{\max} = 0,1$ mole

- Le rendement de la synthèse est donné par $\eta = x_f / x_{\max} = 0,075 / 0,1 = 0,75 = 75\%$
- La réaction d'estérification serait totale avec l'emploi de l'anhydride

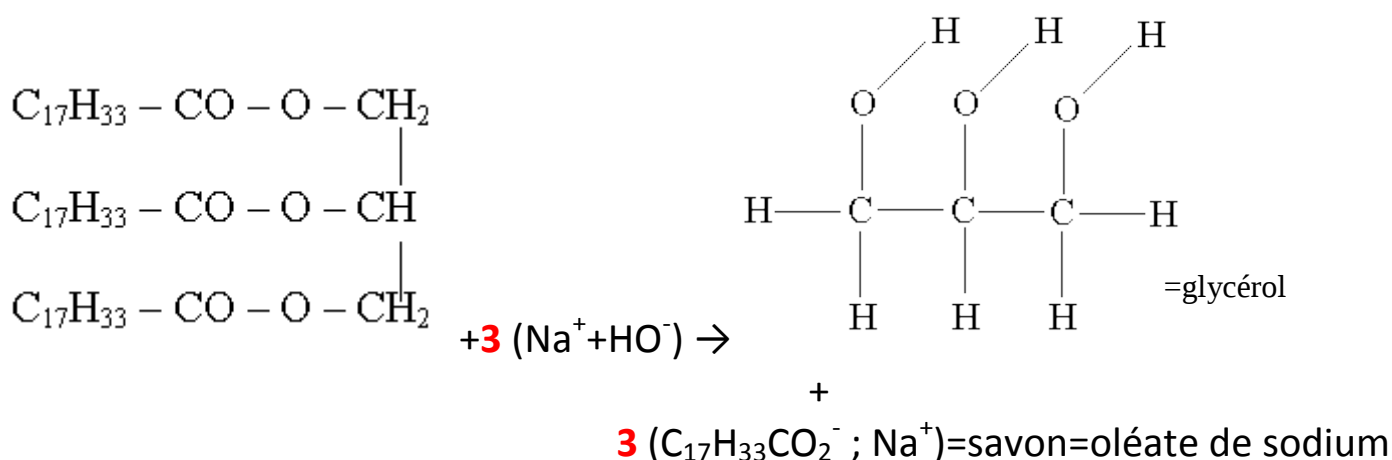


conduisant à l'ester + acide benzoïque.

1. L'oléine est un **triglycéride**, c'est-à-dire un **triestre du glycérol** et de l'acide oléique.

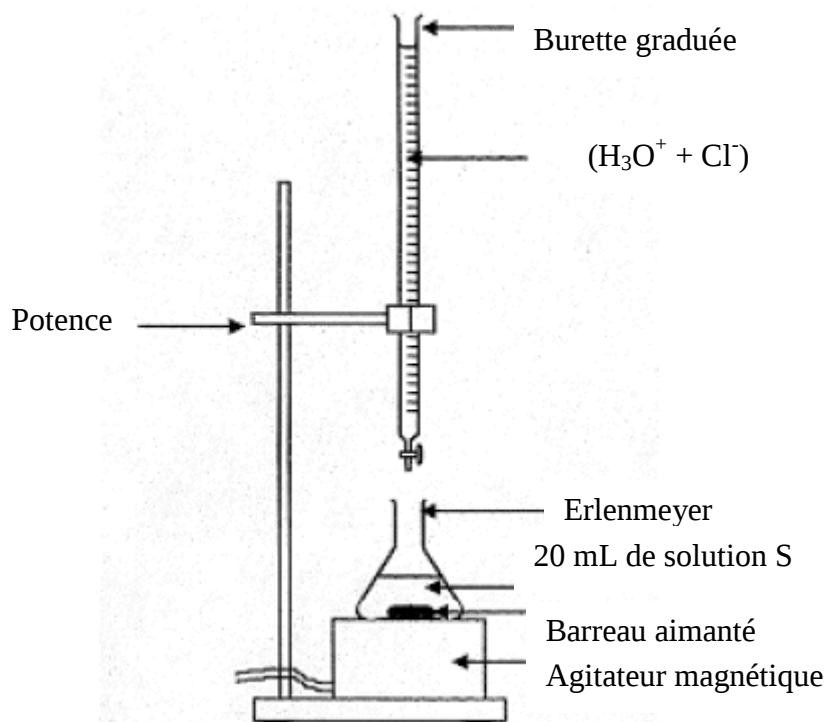


2.



3. La réaction de **saponification ou hydrolyse basique** est **totale et rapide à chaud**.
4. Les molécules de savon présentent une « queue » qui est une longue chaîne carbonée apolaire, **lipophile et hydrophobe**, et une « tête » polaire qui est le groupement carboxylate de sodium, **lipophobe et hydrophile**.
5. Les molécules de savon se solubilisent dans l'eau grâce à leur tête hydrophile. La réaction des ions carboxylate avec l'eau génèrent de l'acide carboxylique et des ions hydroxyde HO^- suivant :
- $$\text{RCO}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{RCO}_2\text{H} + \text{HO}^-$$
- La présence en excès des ions HO^- devant H_3O^+ confère à la solution savonneuse son caractère basique.
6. Les molécules de savon se fixent aux particules de graisse par leur partie lipophile, un courant d'eau emporte alors les molécules de savon par leur partie hydrophile, ce qui a pour effet de décoller les particules de graisse de leur support.

1. Pour la manipulation, port de la blouse et des lunettes. Diluer 50 fois consiste à réaliser le rapport $C_f/C_m=1/50$. Or la conservation de la quantité de matière impose : $C_m \times V_m = C_f \times V_f$. Par conséquent : $V_m = V_f \times C_f / C_m = V_f / 50$. Pour préparer $V_f = 500$ mL de solution fille, il faut donc prélever $V_m = 500 / 50 = 10$ mL de solution mère. On prélève 10 mL de solution mère à l'aide d'une **pipette jaugée** de 10 mL, le prélèvement est placé dans une **fiolle jaugée** de 500 mL, on ajoute de l'eau distillée jusqu'au $2/3$, on agite une première fois, on complète jusqu'au trait de jauge, on agite une dernière fois.
2. Titrage acido-basique :
 - a. Montage



- b. Réaction support du titrage : $HO^- + H_3O^+ = 2 H_2O$
- c. S'agissant de la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau, sa constante d'équilibre est l'inverse de K_e , le produit ionique de l'eau, soit $K = 1/K_e = 10^{14}$.
- d. A l'équivalence, la solution dans l'erenmeyer est équivalente à une solution de chlorure de sodium. Son pH vaut 7.
- e. Le B.B.T passera du bleu au jaune.
- f. **A l'équivalence les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques** donc $n(H_3O^+)_{versés} = n(HO^-)_{20mL \text{ de } S}$.
 Soit $C_a \times V_{ae} = C_b \times V$ d'où $C_b = C_a \times V_{ae} / V_b = 0,1 \times 26 / 20 = 0,13 \text{ mol.L}^{-1}$
 La solution commerciale est 50 fois plus concentrée soit $6,5 \text{ mol.L}^{-1}$.
- g. Considérons 1L de liquide déboucheur ce qui représente 1210 g. On y trouve dissous 6,5 mole de NaOH soit $6,5 \times 40 = 260$ g de NaOH. Le pourcentage massique en soude est donc $260 / 1210 \sim 250 / 1250 = 1/5 = 20\%$