



F.O.R.CO.

D.A.E.U. B

Session de juin 2004

Matière : Chimie

Durée : 3 heures

I. Fonctionnement d'une pile.

Données : un faraday est la valeur absolue de la charge électrique d'une mole d'électrons.
1 Faraday = 1F = 96500 C.mol⁻¹.

On réalise une pile composée des deux demi-piles suivantes : - une lame de cuivre Cu plongeant dans 100 mL de solution aqueuse de sulfate de cuivre (Cu²⁺(aq) + SO₄²⁻(aq)) de concentration molaire apportée C₁ = 0,50 mol.L⁻¹ ; - une lame d'argent Ag plongeant dans 100 mL de solution aqueuse de nitrate d'argent (Ag⁺(aq) + NO₃⁻(aq)) de concentration molaire apportée C₂ = 0,10 mol.L⁻¹ ; - les deux demi-piles sont reliées par un pont salin de nitrate de potassium. La pile est branchée aux bornes d'un conducteur ohmique. Un ampèremètre indique que le courant circule de l'électrode d'argent vers l'électrode de cuivre.

1. Faire un schéma de la pile en précisant : a. la polarité des électrodes ; b. le sens du courant ; c. le sens de circulation des électrons. d. Donner son schéma conventionnel.
2. Écrire les équations des réactions qui se produisent aux électrodes et donner l'équation globale de fonctionnement de la pile, en utilisant des nombres stoechiométriques entiers les plus petits possibles.
3. La concentration molaire effective en ions métalliques de chaque demi-pile varie-t-elle ? Si oui, dans quel sens ?
4. Comment est assurée l'électroneutralité de chaque solution au cours du fonctionnement de la pile ?
5. Lorsque la pile cesse de fonctionner on peut considérer que tous les ions argent (I) ont été consommés. Calculer la quantité d'électricité maximale que peut fournir cette pile.
6. L'intensité mesurée par l'ampèremètre a pour valeur I = 2 mA. Pendant combien de temps la pile peut-elle fonctionner dans ces conditions ?
7. Déterminer, à l'aide d'un tableau d'avancement, la quantité d'ions cuivre (II) présents lorsque la pile cesse de fonctionner, et calculer leur concentration.

II . Oxydation ménagée du pentan-1-ol

Un alcool saturé A à la chaîne carbonée linéaire, a pour formule brute $C_5H_{12}O$.

1. Quels sont les isomères possibles (en se limitant aux alcools à chaîne carbonée linéaire) ? Donner leurs formules semi-développées et leurs noms.
2. On oxyde de façon ménagée une masse $m = 0,80$ g de A par une solution acidifiée de dichromate de potassium ($K^+ + Cr_2O_7^{2-}$) de concentration $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. On obtient un composé organique B qui réagit à chaud avec la liqueur de Fehling pour donner, en particulier, un précipité rouge brique.
 - a) Quels sont le nom et la formule de ce précipité ?
 - b) Préciser la fonction chimique de B et les formules développées de A et B
 - c) Ecrire l'équation bilan de l'oxydation ménagée de A en B par la solution acidifiée de dichromate de potassium.
 - d) Quel volume minimal de solution oxydante de concentration $0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ a-t-on utilisé pour oxyder $m = 0,80 \text{ g}$ de A ?
3. On introduit $0,02$ mol de A ainsi que $0,92$ g d'acide méthanoïque ($HCOOH$) dans un tube scellé qui est placé dans une étuve. Après 20 minutes, on dose l'acide méthanoïque restant à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ($Na^+ + OH^-$) de concentration $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. L'équivalence est obtenue après addition de 12 mL de la solution d'hydroxyde de sodium.
 - a) Écrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide méthanoïque et l'alcool A. Nommer le corps organique formé.
 - b) Déterminer le pourcentage d'alcool qui a réagi avec l'acide méthanoïque au bout de 20 minutes

masse atomique molaire (g/mol) : $H=1$; $O=16$; $N=14$; $S=32$; $Na=23$; $Cl= 35,5$.
Couple redox : $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

III . Préparer un savon - isomérisation

partie I :

L'huile d'olive contient principalement de l'oléine qui est le triester du glycérol et de l'acide oléique. L'acide oléique a pour formule $C_{17}H_{33}-COOH$. Sa chaîne carbonée est linéaire.

Ecrire la formule semi-développée du glycérol (propane-1,2,3-triol)

partie II : préparation du savon

Introduire 10 g d'oléine pure dans un réacteur de 100 mL surmonté d'un réfrigérant droit et équipé d'un agitateur. Ajouter ensuite une solution obtenue en dissolvant 10 g d'hydroxyde de sodium dans 35 mL d'un mélange à volume égaux d'eau et d'éthanol. Agiter et chauffer à reflux pendant 45 min .

Verser rapidement le mélange réactionnel chaud dans une solution concentrée de chlorure de sodium. Agiter le tout pendant 5 min et laisser reposer.

Filtrer sur büchner en versant d'abord le plus possible de liquide. Laver à l'eau glacée et sécher. Le produit sec obtenu a une masse de $9,8 \text{ g}$.

1. Comment appelle-t-on la réaction entre le triester et la soude ? Ecrire son équation bilan et nommer le produit sec obtenu.
2. Le produit sec obtenu possède une partie hydrophile et une partie hydrophobe. Définir ces termes et identifier les deux parties.
3. Pourquoi surmonte-t-on le réacteur d'un réfrigérant ? Identifier dans le mode opératoire, l'opération appelée relargage.
4. Quelle masse de savon peut-on obtenir théoriquement sachant que l'hydroxyde de sodium est en excès ?
5. Calculer le rendement de cette opération.

masse molaire de l'oléine : 884 g/mol ; de l'oléate de sodium 384 g/mol ; de l'hydroxyde de sodium : 40 g/mol ; du glycérol 92 g/mol.

III. Acide base - solution tampon

Toutes les solutions aqueuses sont à 25°C.

1. Définir un acide fort.
 - a) Ecrire l'équation bilan entre un monoacide fort HA et l'eau.
 - b) Le pH d'une solution aqueuse d'un monoacide fort AH est égal à 2,7. Calculer sa concentration
2. On dispose d'une solution S₁ de monoacide A₁H de concentration C₁ = 0,1 mol/L et de pH=2,4.
 - a) A₁H est-il un acide faible ? Justifier.
 - b) Ecrire l'équation bilan entre A₁H et l'eau.
3. Définir la constante d'acidité associée à un couple acido- basique.
 - a) Calculer Ka sachant que la solution d'acide faible A₁H de concentration 0,1 mol/L a un pH égal à 2,4. On donne $K_e = 10^{-14}$.
 - b) Vérifier que le pKa est égal à 3,8.
4. On souhaite maintenant préparer une solution tampon de pH=3,8 =pKa en ajoutant à 50 mL de solution d'acide A₁H de concentration 0,1 mol/L, une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 mol/L.
 - a) Donner les principales propriétés d'une solution tampon.
 - b) Calculer le volume d'hydroxyde de sodium qu'il faut ajouter à 50 ml de la solution d'acide pour obtenir l'équivalence acido basique.
 - c) Quel volume d'hydroxyde de sodium faut-il verser pour obtenir une solution de pH=3,8.