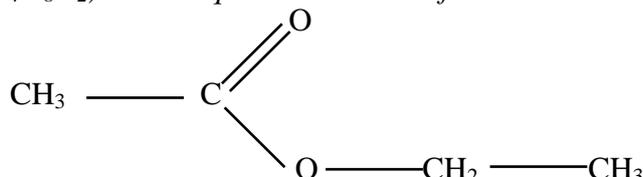


### Examen final

#### Exercice N°1 : (11 Pts)

##### 1. L'acétate d'éthyle.

L'acétate d'éthyle (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>) est un liquide incolore de formule semi-développée :

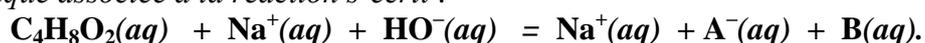


- 1.1. Recopier la formule semi-développée sur la copie et entourer le groupement fonctionnel.  
 1.2. À quelle famille de composés organiques l'acétate d'éthyle appartient-il ?

##### 2. Saponification de l'acétate d'éthyle.

C'est la réaction entre l'acétate d'éthyle et une solution de soude (par exemple).

L'équation chimique associée à la réaction s'écrit :



- 2.1. Écrire la formule semi-développée de l'espèce chimique A<sup>-</sup>. Donner son nom.  
 2.2. La réaction est-elle limitée ou totale ?

##### 3. Étude expérimentale de la cinétique de la saponification par conductimétrie.

À un instant choisi comme date  $t = 0$ , on introduit de l'acétate d'éthyle dans un bécher contenant une solution de soude. On obtient un volume  $V = 100,0 \text{ mL}$  de solution où les concentrations de toutes les espèces chimiques valent  $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} = 10 \text{ mol.m}^{-3}$ . La température est maintenue égale à  $30^\circ\text{C}$ . On plonge dans le mélange la sonde d'un conductimètre qui permet de mesurer à chaque instant la conductivité  $\sigma$  de la solution. Le tableau ci-dessous regroupe quelques valeurs.

t en min	0	5	9	13	20	27	$\infty$
$\sigma$ en S.m <sup>-1</sup>	0,250	0,210	0,192	0,178	0,160	0,148	0,091

##### 3.1. Évolution de la transformation.

Soit  $x(t)$  l'avancement de la transformation à un instant  $t$ .

Compléter le tableau ci-dessous

Dans ce tableau  $t = \infty$  correspond à un instant de date très grande où la transformation chimique est supposée terminée.

Réaction		$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 + \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{A}^-(\text{aq}) + \text{B}$					
instant	avancement						
0	0	$c_0 \cdot V$	$c_0 \cdot V$	$c_0 \cdot V$	$c_0 \cdot V$	0	0
t	$x(t)$		$c_0 \cdot V$		$c_0 \cdot V$		
$\infty$	$X_{\text{max}}$		$c_0 \cdot V$		$c_0 \cdot V$		

### 3.2. La conductimétrie.

3.2.1. Quelles sont les espèces chimiques responsables du caractère conducteur de la solution ?

3.2.2. Pourquoi la conductivité de la solution diminue-t-elle ?

Données : conductivités molaires ioniques  $\lambda$  en  $S.m^2.mol^{-1}$

ion  $Na^+(aq)$  :  $\lambda_{Na^+} = 5,0 \times 10^{-3}$  ; ion  $HO^-(aq)$  :  $\lambda_{HO^-} = 2,0 \times 10^{-2}$  ; ion  $A^-(aq)$  :  $\lambda_{A^-} = 4,1 \times 10^{-3}$

3.2.3. Exprimer  $\sigma_t$ , valeur de la conductivité de la solution à un instant  $t$  en fonction de  $c_0$ ,  $V$ ,  $x(t)$  et des conductivités molaires ioniques.

3.2.4. Les expressions de  $\sigma_0$  et  $\sigma_\infty$ , valeurs de la conductivité de la solution à l'instant  $t = 0$  et au bout d'une durée très grande, sont :  $\sigma_0 = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \cdot c_0$  ;  $\sigma_\infty = (\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-}) \cdot c_0$

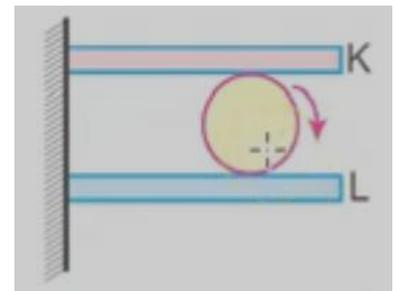
Justifier ces expressions.

3.2.5. Montrer que l'avancement  $x(t)$  peut être calculé par l'expression :  $x(t) = c_0 V \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$ .

### Exercice N°2 : (9 Pts)

Donner la bonne réponse en la justifiant

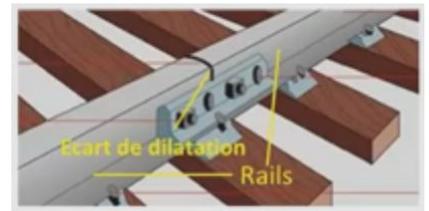
1) Une sphère indéformable se trouve entre les deux barres K et L qui peuvent se dilater uniquement selon leur longueur. Sachant que le coefficient de dilatation de K est supérieur à celui de L. parmi les opérations suivantes, laquelle peut-on faire pour que la sphère tourne dans le sens de la flèche ?



- Augmenter la température de la même façon pour K et L
- Chauffer K et refroidir L
- Réduire la température de la même façon pour K et L

A) uniquement i    B) uniquement iii    C) i et ii    D) ii et iii    E) i, ii et iii

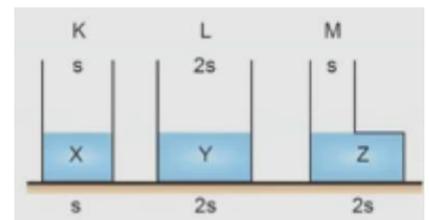
2) déterminer l'écart nécessaire entre deux rails en fer de longueur 60 m pour des températures extrêmes de  $-20^\circ C$  à  $+60^\circ C$  (cet écart nécessaire est égale à la dilatation thermique d'un rail)



Données :  $\lambda_{Fe} = 1,2 \cdot 10^{-5} K^{-1}$

A) 0,0750 m    B) 0,1240 m    C) 0,0576 m    D) 0,01 m    E) 0,0405 m

3) On place trois liquides  $x$ ,  $y$ ,  $z$  à la même température et à la même hauteur dans les récipients K, L et M avec des sections transversales comme indiqué sur la figure. Quelle est la relation entre les coefficients de dilatation des liquides  $a_x$ ,  $a_y$ ,  $a_z$  sachant que les hauteurs de liquides finales sont égales lorsque les températures des liquides sont augmentées de manière égale ?



(Le liquide ne déborde pas des récipients)

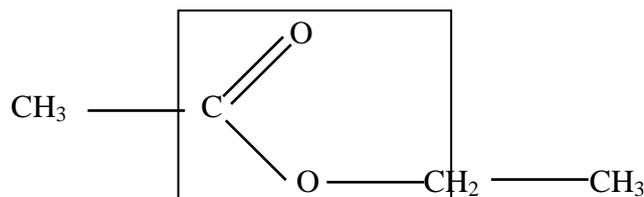
A)  $a_x > a_y > a_z$     B)  $a_y > a_z > a_x$     C)  $a_z > a_y > a_x$     D)  $a_x = a_y > a_z$     E)  $a_y = a_z = a_x$

## Corrigé type de l'examen final

### Exercice N°1 : (11pts)

1.1.

(0,25)



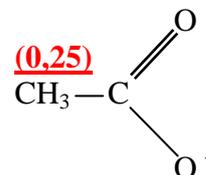
1.2. L'éthanoate d'éthyle appartient à la famille des **esters**.

(0,25)

2. Saponification de l'éthanoate d'éthyle.

2.1. Au cours d'une saponification, il se forme un **anion carboxylate** : C'est l'ion éthanoate (ou acétate).

(0,25)



(0,25)

2.2. C'est une réaction **totale**.

(0,25)

3. Étude expérimentale de la cinétique de la saponification par conductimétrie.

3.1. Évolution de la transformation.

Toutes les espèces chimiques introduites ont la même concentration (dans un même volume V), les réactifs sont donc introduits dans les proportions stoechiométriques (pas de réactif limitant) :

$$c_0 \cdot V - x_{\max} = 0$$

$$x_{\max} = c_0 \cdot V$$

Réaction		$C_4H_8O_2(aq) + Na^+(aq) + HO^-(aq) = Na^+(aq) + A^-(aq) + B(aq)$					
instant	avancement						
0	0	$c_0 \cdot V$	$c_0 \cdot V$	$c_0 \cdot V$	$c_0 \cdot V$	0	0
t	x(t)	$c_0 \cdot V - x(t)$ <u>(0,25)</u>	$c_0 \cdot V$	$c_0 \cdot V - x(t)$ <u>(0,25)</u>	$c_0 \cdot V$	x(t) <u>(0,25)</u>	x(t) <u>(0,25)</u>
$\infty$	$x_{\max}$	<b>0</b> <u>(0,25)</u>	$c_0 \cdot V$	<b>0</b> <u>(0,25)</u>	$c_0 \cdot V$	$x_{\max} = c_0 \cdot V$ <u>(0,25)</u>	$x_{\max} = c_0 \cdot V$ <u>(0,25)</u>

3.2. La conductimétrie.

3.2.1. Les espèces chimiques responsables du caractère conducteur de la solution sont les **ions**, dans le cas présent :  $Na^+(aq)$  (0,25),  $HO^-(aq)$  (0,25) et  $A^-(aq)$  (0,25).

3.2.2. Au cours de la réaction, et d'après l'équation chimique, on constate que lorsqu'un ion hydroxyde est consommé alors un ion éthanoate ( $A^-$ ) se forme. D'autre part, la quantité d'ions sodium reste constante. Or la conductivité molaire ionique  $\lambda$  des ions hydroxyde est supérieure à celle des ions éthanoate, la conductivité  $\sigma$  va donc diminuer. (0,5)

$$3.2.3. \sigma_t = \lambda_{Na^+} [Na^+_{(aq)}]_t + \lambda_{HO^-} [HO^-_{(aq)}]_t + \lambda_{A^-} [A^-_{(aq)}]_t \quad \text{(0,5)}$$

$$\sigma_t = \lambda_{Na^+} \cdot \left( \frac{c_0 \cdot V}{V} \right) + \lambda_{HO^-} \cdot \left( \frac{c_0 \cdot V - x(t)}{V} \right) + \lambda_{A^-} \cdot \left( \frac{x(t)}{V} \right) \quad \text{(0,5)}$$

$$\sigma_t = \lambda_{Na^+} \cdot c_0 + \lambda_{HO^-} \cdot c_0 - \lambda_{HO^-} \cdot \frac{x(t)}{V} + \lambda_{A^-} \cdot \frac{x(t)}{V}$$

$$\sigma_t = c_0 \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) + \frac{x(t)}{V} \cdot (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-}) \quad \text{(1) (0,5)}$$

3.2.4. À l'instant  $t = 0$ , (0,25)  $x(0) = 0$ , soit :  $\sigma_0 = c_0 \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) + 0 \times (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})$  (0,25)

d'où  $\sigma_0 = c_0 \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})$  (2) (0,25)

À l'instant  $t = \infty$ , **(0,25)**  $x(\infty) = x_{\max} = c_0 \cdot V$      $\sigma_\infty = c_0 \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) + \frac{c_0 V}{V} \cdot (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})$  **(0,25)**

$$= c_0 \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) + c_0 \cdot (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})$$

$$\sigma_\infty = c_0 \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-})$$
 **(3)** **(0,25)**

**3.2.5.** En combinant les relations (1) et (2), on peut écrire:

$$\sigma_t = \sigma_0 + \frac{x(t)}{V} \cdot (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})$$
 **(0,5)**

**Méthode 1:** donc  $\frac{x(t)}{V} \cdot (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-}) = \sigma_t - \sigma_0$

d'où  $x(t) = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-}} \cdot V$ , **(0,5)**

faisons apparaître la conductivité molaire ionique du sodium:

$$x(t) = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\lambda_{A^-} + \lambda_{Na^+} - \lambda_{Na^+} - \lambda_{HO^-}} \cdot V$$
 **(0,5)**  $= \frac{\sigma_t - \sigma_0}{(\lambda_{A^-} + \lambda_{Na^+}) - (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})} V$  ,

faisons apparaître  $c_0$ :

$$x(t) = \frac{\sigma_t - \sigma_0}{(\lambda_{A^-} + \lambda_{Na^+}) - (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})} \cdot V \cdot \frac{c_0}{c_0}$$
 **(0,5)**  $= \frac{\sigma_t - \sigma_0}{(\lambda_{A^-} + \lambda_{Na^+}) \cdot c_0 - (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) \cdot c_0} \cdot V \cdot c_0$  **(0,5)**

$$x(t) = c_0 \cdot V \cdot \frac{\sigma_t - \sigma_0}{\sigma_\infty - \sigma_0}$$
 **(0,5)**

En multipliant les numérateur et dénominateur par  $-1$ , il vient

$$x(t) = c_0 \cdot V \cdot \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$$
 **(0,5)**

**Méthode 2:** Exprimons littéralement  $c_0 \cdot V \cdot \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty}$ .

$$c_0 \cdot V \cdot \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = c_0 \cdot V \cdot \frac{\left( \sigma_0 - \left( \sigma_0 + \frac{x(t)}{V} (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-}) \right) \right)}{\left( c_0 \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}) - c_0 \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{A^-}) \right)}$$

$$c_0 \cdot V \cdot \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = c_0 \cdot V \cdot \frac{-\frac{x(t)}{V} (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})}{\left( c_0 \cdot (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-} - \lambda_{Na^+} - \lambda_{A^-}) \right)}$$

$$c_0 \cdot V \cdot \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = c_0 \cdot V \cdot \frac{-x(t) (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})}{\left( c_0 \cdot V (\lambda_{HO^-} - \lambda_{A^-}) \right)}$$

$$c_0 \cdot V \cdot \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = \frac{x(t) (\lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-})}{\left( \lambda_{A^-} - \lambda_{HO^-} \right)}$$

$$c_0 \cdot V \cdot \frac{\sigma_0 - \sigma_t}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = x(t)$$

**Exercice N°2 :**

1) Pour faire tourner la sphère dans le sens de la figure il y a deux possibilités :

- a) La barre K s'allonge plus que L
- b) La barre L rétrécit plus que la barre K

Regardons chaque proposition :

- i. **Oui** dans ce cas la barre K va s'allonger plus que la barre L **(0,5)**
- ii. **Oui** dans ce cas la barre K va s'allonger et la barre L va rétrécir **(0,5)**
- iii. **Non** dans ce cas la barre K va rétrécir plus que la barre L **(0,5)**

La bonne réponse est donc C **(0,5)**

2) La variation maximale de température est de 80°C. C'est la même chose qu'une variation de 80K donc pas besoin de conversion d'unité.

$$\Delta L = L_0 \cdot \lambda \cdot \Delta T \quad (0,5) = 60 \cdot 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot (60+20) \quad (0,5) = 0,0576 \text{ m} \quad (0,5)$$

La bonne réponse est donc C **(0,5)**

3) Si  $V_{x0} = V$  **(0,5)** alors  $V_{y0} = 2V$  **(0,5)** et  $V_{z0} = 2V$  **(0,5)**

Les hauteurs finales sont les même donc :

Si  $\Delta V_x = V'$  **(0,5)** alors  $\Delta V_y = 2V'$  **(0,5)** et  $\Delta V_z = V'$  **(0,5)**

On applique les formules de la dilatation thermique

Pour x :  $V' = V \cdot a_x \cdot \Delta T$  Donc :  $a_x = V' / V \cdot \Delta T$  **(0,5)**

Pour y :  $2V' = 2V \cdot a_y \cdot \Delta T$  Donc :  $a_y = V' / V \cdot \Delta T$  **(0,5)**

Pour z :  $V' = 2V \cdot a_z \cdot \Delta T$  Donc :  $a_z = V' / 2V \cdot \Delta T$  **(0,5)**

**$a_x = a_y > a_z$**  La bonne réponse est donc D **(0,5)**