



## **Baccalauréat des voies générale et technologique**



### **Epreuve de physique-chimie de série S**

Annales 0 : exemples d'exercices  
[BO n° 27 du 4 juillet 2002](#)

**Chimie, enseignement obligatoire :**  
**Suivi conductimétrique d'une transformation chimique**

Attention : Les sujets proposés ne sont pas représentatifs de l'ensemble des possibilités offertes par les programmes et ne constituent donc pas une liste fermée de ces possibilités. Aussi doivent-ils être considérés comme des exemples et non comme des modèles.

27 août 2002

## SUIVI CONDUCTIMÉTRIQUE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

### L'usage de la calculatrice est autorisé

Le but de cet exercice est d'étudier la cinétique de l'hydrolyse basique d'un ester E par suivi conductimétrique. À cette fin, on mélange rapidement dans un bécher une quantité  $n_1 = 1,0 \times 10^{-2}$  mol de soude et une quantité  $n_2$  d'ester E en excès à 25°C. On note  $V_T$  le volume total du mélange.

**DONNÉES :** Conductivités molaires ioniques de quelques ions à 25°C :

ion	Na <sup>+</sup> <sub>aq</sub>	HO <sup>-</sup> <sub>aq</sub>	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> <sub>aq</sub>
conductivité molaire ionique $\lambda_i$ en S. m <sup>2</sup> . mol <sup>-1</sup>	$5,01 \times 10^{-2}$	$1,99 \times 10^{-2}$	$4,09 \times 10^{-3}$

On négligera la contribution des ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> à la conductivité de la solution en raison de leur faible concentration.

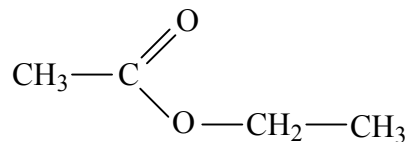
On admettra que le volume  $V_T$  est suffisant pour pouvoir considérer la conductivité molaire ionique comme constante.

1. La molécule d'ester :

la formule semi-développée de l'ester E considéré est donnée ci-contre.

1. 1. Donner le nom de cet ester dans la nomenclature officielle.

1. 2. Sur la formule ci-contre, identifier le groupe caractéristique de cette espèce chimique.



2. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique suivie.

3. La conductance de la solution est mesurée au cours du temps. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

t (s)	0	30	60	90	120	150	au bout d'un temps très long
G (mS)	46,2	18,6	12,4	12,3	11,5	10,8	10,7

Pourquoi la conductance mesurée diminue-t-elle au cours de la transformation chimique ?

4. Étude de la conductance G du mélange réactionnel

On appelle constante de cellule  $k$  le rapport de la conductance  $G$  et de la conductivité de la solution  $\sigma$ . On peut donc écrire la relation :  $G = k\sigma$ .

4. 1. Donner l'expression de la conductance initiale  $G_0$  en fonction de  $k$ ,  $n_1$ ,  $V_T$  et des conductivités molaires ioniques  $\lambda_i$ . Trouver sa valeur dans le tableau.

4. 2. On note  $x$  l'avancement de la réaction à la date  $t$ .

Donner l'expression de la conductance  $G$  à la date  $t$  en fonction de  $x$ .

4. 3. On rappelle que l'hydrolyse basique d'un ester peut être considérée comme une transformation chimique totale.

En déduire l'expression de la conductance  $G_f$  au bout d'un temps très long. Trouver sa valeur dans le tableau.

4. 4. En utilisant les expressions de  $G_0$ ,  $G$  et  $G_f$ , établies plus haut, montrer que :

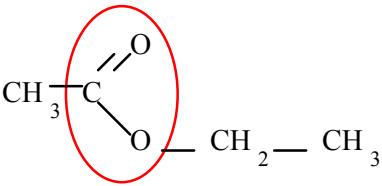
$$x = n_1 \frac{G - G_0}{G_f - G_0}$$

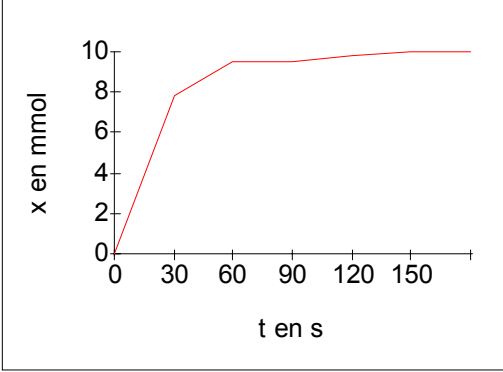
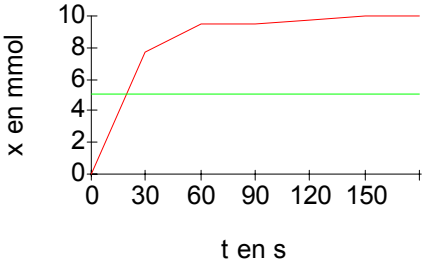
5. Étude de la vitesse de réaction

5. 1. Calculer les valeurs de  $x$  aux dates indiquées dans le tableau.
5. 2. Tracer la courbe représentant les variations de l'avancement  $x$  en fonction du temps.
5. 3. A l'aide de la courbe tracée, décrire qualitativement la variation de la vitesse de réaction au cours du temps.
5. 4. Définir le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .
5. 5. Déterminer graphiquement  $t_{1/2}$ .

## SUIVI CONDUCTIMÉTRIQUE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE

Question	Compétences exigibles
1. 1. Donner le nom de cet ester dans la nomenclature officielle.	Savoir nommer les esters comportant cinq atomes de carbone au maximum.
1. 2. Sur la formule ci-contre, identifier le groupe caractéristique de cette espèce chimique.	Savoir reconnaître dans la formule d'une espèce chimique organique les groupes caractéristiques : -OH, -CO <sub>2</sub> H, -CO <sub>2</sub> R, -CO-O-CO-.
2. Écrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique suivie.	Savoir écrire l'équation de la réaction d'un anhydride d'acide sur un alcool et de l'hydrolyse basique d'un ester.
3. Pourquoi la conductance mesurée diminue-t-elle au cours de la transformation chimique ?	Savoir interpréter l'équation de la réaction et savoir utiliser la relation liant la conductance G aux concentrations molaires effectives [X <sub>i</sub> ] des ions X <sub>i</sub> en solution.
4. 1. Donner l'expression de la conductance initiale G <sub>0</sub> en fonction de k, n <sub>1</sub> , V <sub>T</sub> et des conductivités molaires ioniques λ <sub>i</sub> . Trouver sa valeur dans le tableau.	Savoir utiliser la relation liant la conductance G aux concentrations molaires effectives [X <sub>i</sub> ] des ions X <sub>i</sub> en solution
4. 2. Donner l'expression de la conductance G à la date t en fonction de x.	Savoir utiliser la relation liant la conductance G aux concentrations molaires effectives [X <sub>i</sub> ] des ions X <sub>i</sub> en solution.
4.3. En déduire l'expression de la conductance G <sub>f</sub> au bout d'un temps très long. Trouver sa valeur dans le tableau.	Savoir que l'avancement maximum est atteint et savoir utiliser la relation liant la conductance G aux concentrations molaires effectives [X <sub>i</sub> ] des ions X <sub>i</sub> en solution.
4. 4. En utilisant les expressions de G <sub>0</sub> , G et G <sub>f</sub> , établies plus haut, montrer que : $x = n_1 \frac{G - G_0}{G_f - G_0}$	Savoir utiliser les fonctions du programme de mathématiques.
5. 1. Calculer les valeurs de x aux dates indiquées dans le tableau.	Savoir exploiter un tableau de valeurs.
5. 2. Tracer la courbe représentant les variations de l'avancement x en fonction du temps.	Savoir construire une courbe à partir d'un ensemble de mesures
5. 3. A l'aide de la courbe tracée, décrire qualitativement la variation de la vitesse de réaction au cours du temps.	Savoir interpréter qualitativement la variation de la vitesse de réaction à l'aide d'une des courbes d'évolution tracées.
5. 4. Définir le temps de demi-réaction t <sub>1/2</sub> .	Savoir connaître la définition du temps de demi-réaction t <sub>1/2</sub> .
5. 5. Déterminer graphiquement t <sub>1/2</sub> .	Savoir déterminer le temps de demi-réaction à l'aide de données expérimentales ou en exploitant des résultats expérimentaux.

SUIVI	CONDUCTIMÉTRIQUE D'UNE TRANSFORMATION CHIMIQUE																
question n°	Réponse	Points	Commentaires														
1. 1.	éthanoate d'éthyle	0,25															
1. 2.		0,25															
2.	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	0,25															
3.	Du point de vue de la conductivité, tout se passe comme si les ions hydroxyde étaient remplacés par les ions éthanoate. Or les ions éthanoate ont une conductivité bien plus faible que les ions hydroxyde. La conductance de la solution diminue donc.	0,25															
4. 1.	$G_0 = k \frac{n_1}{V_T} (\lambda_{\text{OH}^-} + \lambda_{\text{Na}^+})$ $G_0 = 46,2 \text{ mS}$	0,25 0,25															
4. 2.	$G = \frac{k}{V_T} (n_1 \lambda_{\text{Na}^+} + (n_1 - x) \lambda_{\text{OH}^-} + x \lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-})$	0,5	<i>L'utilisation d'un tableau d'avancement est possible mais ne peut pas être exigé.</i>														
4. 3.	<p>D'après le texte, on sait que le réactif limitant est l'ion hydroxyde et donc qu'il a été entièrement consommé. Il s'est donc formé <math>n_1</math> ions éthanoate.</p> $G_f = k \frac{n_1}{V_T} (\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} + \lambda_{\text{Na}^+})$ $G_f = 10,7 \text{ mS}$	0,25 0,25 0,25															
4. 4.	$G = \frac{k}{V_T} n_1 (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}) + \frac{k}{V_T} x (\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} - \lambda_{\text{OH}^-})$ $G = G_0 + \frac{k}{V_T} x ((\lambda_{\text{CH}_3\text{CO}_2^-} + \lambda_{\text{Na}^+}) - (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{OH}^-}))$ $G = G_0 + G_f \frac{x}{n_1} - G_0 \frac{x}{n_1}$ $G - G_0 = \frac{x}{n_1} (G_f - G_0)$ $x = n_1 \frac{G - G_0}{G_f - G_0}$	0,5	<i>Les points sont attribués pour l'ensemble du calcul.</i>														
5. 1.	<table border="1" data-bbox="529 1711 810 1944"> <thead> <tr> <th>t en s</th> <th>x en mmol</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>0,00</td> </tr> <tr> <td>30</td> <td>7,78</td> </tr> <tr> <td>60</td> <td>9,52</td> </tr> <tr> <td>90</td> <td>9,55</td> </tr> <tr> <td>120</td> <td>9,77</td> </tr> <tr> <td>150</td> <td>9,97</td> </tr> </tbody> </table>	t en s	x en mmol	0	0,00	30	7,78	60	9,52	90	9,55	120	9,77	150	9,97	0,5	
t en s	x en mmol																
0	0,00																
30	7,78																
60	9,52																
90	9,55																
120	9,77																
150	9,97																

5. 2.	<p>Évolution de l'avancement de la réaction en fonction du temps</p> 	0,5	
5. 3.	<p>La vitesse de réaction suit les variations de la pente de la tangente à la courbe : elle diminue au cours du temps jusqu'à s'annuler lorsque l'avancement maximal est atteint.</p>	0,25	
5. 4.	<p>Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que l'avancement soit parvenu à la moitié de sa valeur finale. Dans une réaction totale, l'avancement final est l'avancement maximal donc ici le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour qu'il y ait eu consommation de la moitié de la quantité de matière de soude apportée.</p>	0,25 0,25	
5. 5.	 <p>La réaction est totale, donc le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour que la moitié de la quantité de matière initiale de soude soit consommée.          La quantité de matière initiale de soude est <math>n_1 = 1,0 \times 10^{-2}</math> mol. Donc à <math>t_{1/2}</math>, la quantité de matière de soude est <math>n = 5,0</math> mmol.          Sur le graphique, on trace une droite parallèle à l'axe des abscisses passant par l'ordonnée 5,0 mmol. Cette droite coupe la courbe en un point d'abscisse 20 s. Le temps de demi-réaction est donc <math>t_{1/2} = 20</math> s.</p>	0,5	
TOTAL	5,5		