

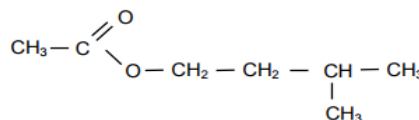
### EXERCICE 1

Le composé organique éthanoate-3 méthyle buthyle est caractérisé par une bonne odeur qui ressemble à celle de la banane, il est ajouté comme parfum dans quelques confiseries et des boissons et le yourte.

Cette partie de l'exercice a pour objectif l'étude cinétique de la réaction de l'hydrolyse de l'éthanoate-3 méthyle buthyle et la détermination de la constante d'équilibre de cette réaction.

#### Données :

La formule semi développée de l'éthanoate-3 méthyle buthyle noté E :



Masse molaire du composé E :  $M(E) = 130 \text{ g.mol}^{-1}$ .

Masse volumique du composé E :  $\rho(E) = 10,87 \text{ g.ml}^{-1}$ .

Masse molaire de l'eau :  $M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ g.mol}^{-1}$ .

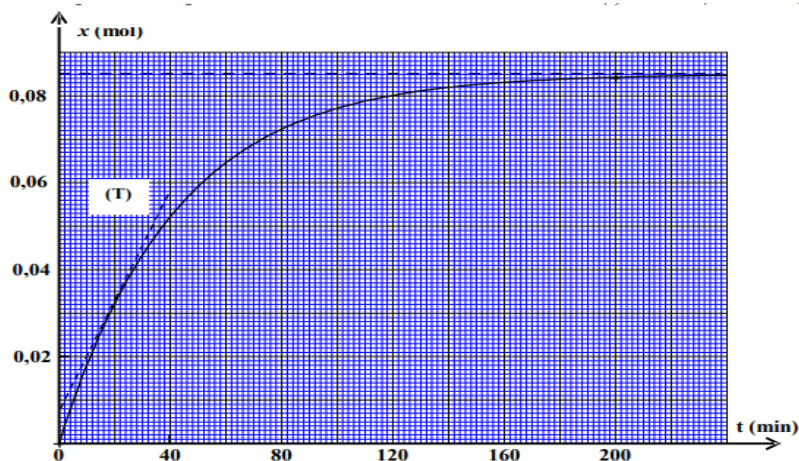
Masse volumique de l'eau :  $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ g.ml}^{-1}$ .

On verse dans un ballon le volume  $V(\text{H}_2\text{O}) = 35 \text{ mL}$  d'eau distillée et le met un bain marie de température constante et on lui ajoute le volume  $V(E) = 15 \text{ mL}$  du composé E, et on obtient un mélange de volume  $V = 50 \text{ mL}$ .

1- Déterminer le groupe caractéristique du composé E.

2- Écrire l'équation de la réaction modélisant l'hydrolyse du composé E en utilisant les formules semi développées.

3- On suit l'évolution de l'avancement  $x(t)$  de la réaction en fonction du temps et on obtient la courbe suivante.



3-1- La vitesse volumique de la réaction est exprimée par  $v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{dx(t)}{dt}$ , avec  $V$  le volume total du mélange,

calculer en  $\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  la valeur de la vitesse à l'instant  $t = 20 \text{ min}$ . La droite T représente la tangente à la courbe au point d'abscisse  $t = 20 \text{ min}$ .

3-2- Déterminer graphiquement l'avancement final  $x_f$  et le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$ .

4- Dresser le tableau d'avancement du système chimique et déterminer la composition du mélange à l'équilibre.

5- Déterminer la constante d'équilibre  $K$  associée à l'hydrolyse du composé E.

### EXERCICE 2

L'acide butanoïque  $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$  est utilisé pour préparer des produits cosmétiques et des arômes alimentaires...

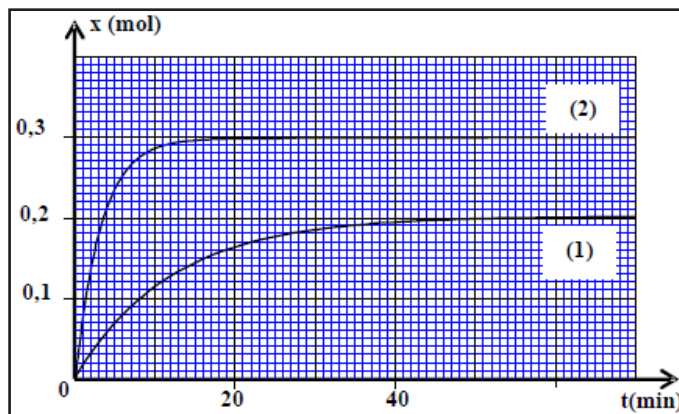
On se propose dans cette partie, d'étudier la réaction entre l'acide butanoïque et l'eau et de comparer les actions de cet acide et de l'anhydride butanoïque sur l'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Pour comparer la réaction de l'acide butanoïque et la réaction de son anhydride sur l'éthanol, on réalise séparément deux expériences à la même température.

- La première expérience: On introduit dans un ballon la quantité  $n_0 = 0,3 \text{ mol}$  d'éthanol, la même quantité  $n_0$  d'acide butanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré; puis on chauffe à reflux le mélange. Une réaction d'estérification se produit.

- La deuxième expérience: On introduit dans un autre ballon la quantité  $n_0 = 0,3 \text{ mol}$  d'anhydride butanoïque et la même quantité  $n_0$  d'éthanol, puis on chauffe à reflux le mélange. Une réaction chimique se produit.

Les courbes (1) et (2) de la figure ci-dessous représentent respectivement, l'évolution temporelle de l'avancement de la réaction lors de la première et de la deuxième expérience.



1- Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?

2- Déterminer pour chaque expérience, la valeur du temps de demi-réaction  $1/2 t$ . En déduire la réaction la plus rapide.

3- Déterminer pour chaque expérience, le taux d'avancement final de la réaction. En déduire laquelle des deux réactions chimiques est totale.

4- En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction chimique qui se produit lors de la deuxième expérience.

### EXERCICE 3

#### 2- Étude de la réaction de l'acide butanoïque avec le méthanol

La réaction entre l'acide butanoïque avec le méthanol produit un composé organique E et l'eau . On modélise cette réaction par



2-1- Citer le nom du groupe auquel appartient le composé E , et donner son nom .

2-2- On verse dans un ballon qui plongé dans de l'eau glacée ,  $n_1 = 0,1$  mol d'acide butanoïque et  $n_2 = 0,1$  mol de méthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique concentrée et quelques gouttes de phénolphtaleine , et on obtient un mélange de volume  $V = 100$  mL . Donner l'intérêt de l'utilisation de l'eau glacée et le rôle que joue l'acide sulfurique dans cette réaction .

3-2- Pour suivre l'évolution de cette réaction , on verse dans 10 tubes le même volume du mélange et on ferme bien les tubes , et le met dans un bain marie de température constante ( $100^\circ C$ ) et on déclenche le chronomètre à l'instant  $t = 0$  .

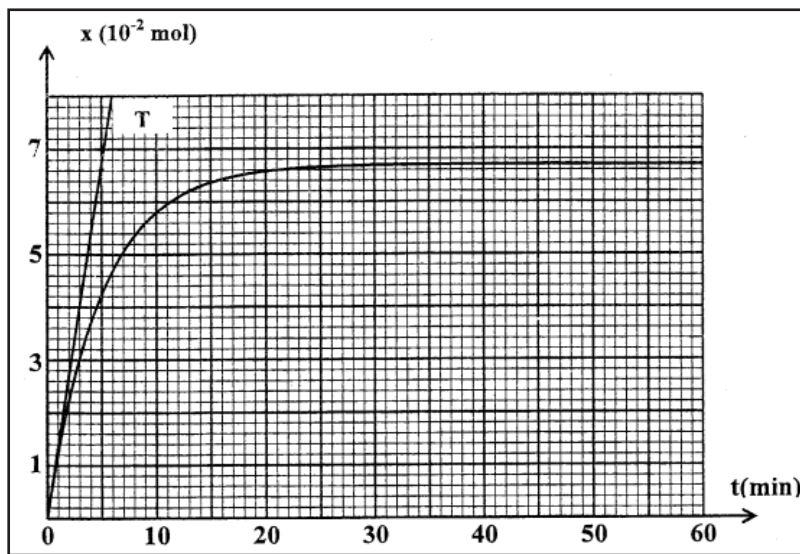
Pour déterminer l'avancement de la réaction en fonction du temps , on sort les tubes du bain marie l'un après l'autre et on les met dans de l'eau glacée , et on dose l'acide restant dans chaque tube à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium ( $Na^+_{aq} + HO^-_{aq}$ ) de concentration  $C = 1$  mol.L<sup>-1</sup>.

L'équation modélisant la réaction du dosage s'écrit sous la forme suivante :  $AH_{aq} + HO^-_{aq} \longrightarrow A^-_{aq} + H_2O_{(liq)}$

Montrer que l'avancement  $x$  de la réaction de l'estérification peut s'écrire sous la forme :  $x(\text{mol}) = 0,1 - (10.C.V_{BE})$  ; avec  $V_{BE}$  le volume d'hydroxyde de sodium versé à l'équivalence dans chaque tube .

4-2- Les résultats de l'étude expérimentale ont permis de tracer le graphe représentant les variations de l'avancement  $x$  de la réaction d'estérification en fonction du temps .

La droite T est la tangente à la courbe à  $t = 0$  .



En vous basant sur le graphe déterminer :

2-4-1- Déterminer la vitesse volumique de la réaction aux instants  $t_0 = 0$  et  $t_1 = 50$  min .

2-4-2- Le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  .

2-4-3- Le quotient de la réaction à l'équilibre  $Q_{r,eq}$  .

### EXERCICE 4

#### Deuxième partie : Réaction d'estérification

Pour synthétiser l'éthanoate d'éthyle, un technicien de laboratoire a préparé une série de tubes à essai contenant chacun un volume  $V = 34,5$  mL d'éthanol pur et  $0,6$  mol de l'acide éthanoïque. Après avoir scellé ces tubes, il les a placés simultanément dans un bain-marie régulé à  $100^\circ C$  . Pour suivre l'évolution du système chimique aux divers instants  $t$ , le technicien sort un tube du bain-marie et le place dans de l'eau glacée, puis il dose la quantité d'acide restante dans ce tube par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue. La courbe de la figure ci-dessous représente l'évolution de la quantité de matière  $n$  de l'acide éthanoïque restante dans le tube en fonction du temps.

**Données :**

- La masse molaire de l'éthanol:  $M(C_2H_5OH) = 46$  g.mol<sup>-1</sup> ;

- La masse volumique de l'éthanol :  $\rho = 0,8$  g.cm<sup>-3</sup> .

1- Quel est l'objectif de l'utilisation de l'eau glacée avant la réalisation du dosage ?

2- La figure ci-dessous représente le montage expérimental utilisé pour effectuer un dosage acide-base. Nommer les éléments numérotés sur cette figure.

3- Montrer que le mélange réactionnel dans chaque tube est équimolaire à l'état initial.

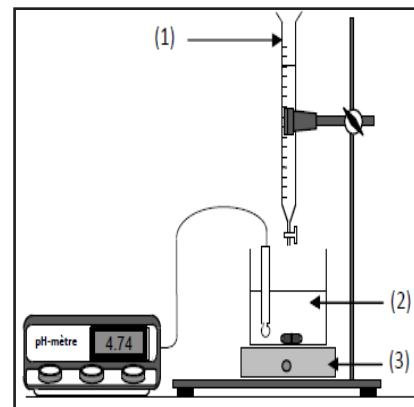
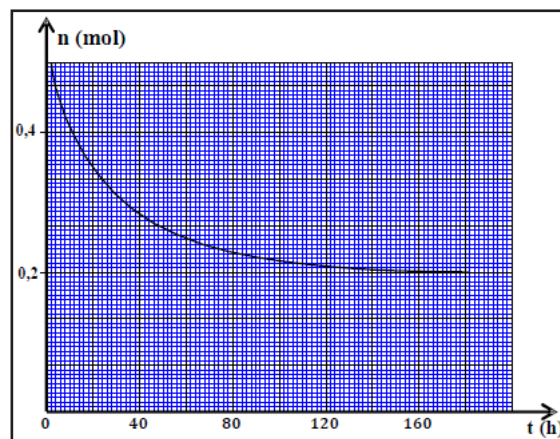
4- Écrire, en utilisant les formules semi développées, l'équation de la réaction produite dans chaque tube.

5- Déterminer, à l'équilibre, la composition du mélange réactionnel dans chaque tube.

6- Montrer que la valeur de la constante d'équilibre est  $K = 4$  .

7- Le technicien a réalisé de nouveau la même expérience à la même température, en mélangeant cette fois dans chaque tube  $0,4$  mol d'éthanol et  $0,1$  mol d'acide éthanoïque.

Trouver, dans ce cas, le rendement  $r$  de la réaction .



## EXERCICE 5

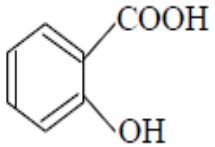
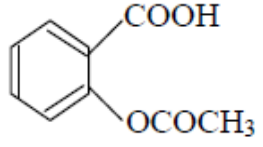
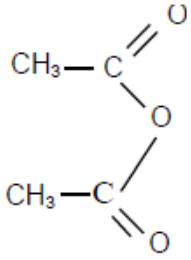
L'aspirine ou acide acétylsalicylique est parmi les médicaments les plus utilisés dans le monde ; il est un calmant des douleurs et un anti fièvre ...

On propose à travers cet exercice, l'étude de la synthèse de l'aspirine et sa réaction avec l'eau.

### Données :

- Toutes les mesures ont été prises à 25°C.

- Le tableau suivant donne les valeurs des corps ayant réagi et des produits et quelques valeurs qui les caractérisent :

nom	acide salicylique	acide acétylsalicylique	acide éthanique	anhydride éthanique
formule brute	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>9</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
formule semi-développée			CH <sub>3</sub> COOH	
masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	138	180	60	102
masse volumique (g.ml <sup>-1</sup> )				1,08

- On représente l'acide acétylsalicylique par le symbole AH et sa base conjuguée par A<sup>-</sup>.

- La constante d'acidité du couple (AH/A<sup>-</sup>) : pK<sub>A</sub> = 3,5.

- La constante d'équilibre de la réaction de l'éthanoïque et l'acide salicylique : K = 7.10<sup>-3</sup>.

### 1- Synthèse de l'aspirine :

Pour réaliser la synthèse de l'aspirine ou acide acétylsalicylique AH, deux groupes d'élèves ont réalisé deux expériences différentes :

1-1- Première expérience :

La synthèse de l'aspirine AH a été réalisée par la réaction de l'acide éthanique avec le groupe caractéristique OH de l'acide salicylique qu'on représente par le symbole ROH.

Le premier groupe a réalisé le chauffage à reflux d'un mélange de volume V constant, constitué de la quantité de matière n<sub>1</sub> = 0,2 mol d'acide éthanique et la quantité de matière n<sub>2</sub> = 0,2 mol d'acide salicylique, en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

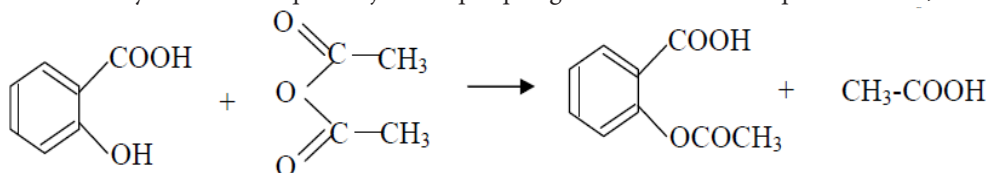
1-1-1- En employant les formules semi-développées, écrire l'équation chimique modélisant cette réaction, et donner son nom.

1-1-2- En vous basant sur le tableau d'avancement, établir la relation :  $K = \left( \frac{x_{eq}}{0,2 - x_{eq}} \right)^2$  ; avec x<sub>eq</sub> l'avancement à l'équilibre.

1-1-3- Déterminer le rendement r<sub>1</sub> de cette réaction.

1-2- Deuxième expérience :

Pour préparer la masse m(AH) = 15,3 g d'aspirine, le deuxième groupe a réalisé un mélange constitué de m<sub>1</sub> = 13,8 g d'acide salicylique et le volume v = 19 mL d'anhydride éthanique en ajoutant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, et la réaction suivante a lieu :



Déterminer le rendement r<sub>2</sub> de cette réaction en vous basant sur le tableau d'avancement.

1-3- Déterminer l'expérience la plus adéquate à la synthèse commerciale de l'aspirine, justifier votre réponse.

### 2- Étude de la réaction de l'aspirine et l'eau :

On dissout la masse m' d'aspirine AH dans l'eau pure pour préparer une solution aqueuse (S) de concentration C et de volume V = 443 mL de pH = 2,9.

On modélise la transformation chimique par l'équation chimique suivante :



2-1- Montrer que l'expression du taux d'avancement final τ est :  $\tau = \frac{1}{1 + 10^{pK_A - pH}}$ .

2-2- En déduire la concentration C et calculer la masse m'.

2-3- Déterminer l'espèce prédominante du couple (AH/A<sup>-</sup>) dans l'estomac d'une personne qui a pris un comprimé d'aspirine n sachant que la valeur du pH d'un échantillon du suc gastrique est pH = 2.

### 3- Étude de la réaction de l'acide benzoïque avec l'éthanol

#### Données :

- Les mesures sont prises à 25°C.

- La masse molaire de l'acide benzoïque : M(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH) = 122 g.mol<sup>-1</sup>.

- La masse molaire de l'éthanol : M(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) = 46 g.mol<sup>-1</sup>.

- La masse volumique de l'éthanol pur : ρ = 0,78 g.mL<sup>-1</sup>.

- La masse molaire du benzoate d'éthyl : M(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) = 150 g.mol<sup>-1</sup>.

Le benzoate d'éthyle est caractérisé par l'arôme de la cerise , pour cela , il est utilisé dans l'industrie agro-alimentaire pour donner cet arôme à quelques produits alimentaires .

Pour préparer le benzoate d'éthyle au laboratoire , on mélange dans un ballon la masse  $m_{ac} = 2,44$  g d'acide benzoïque avec le volume  $m_{al} = 10$  mL d'éthanol pur et on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré qui joue le rôle de catalyseur et on chauffe au reflux le mélange réactionnel à une température constante .

2-1- Quel es le rôle du catalyseur dans cette réaction ?

2-2- Écrire l'équation chimique modélisant la transformation ayant lieu entre l'acide benzoïque et l'éthanol en utilisant les formules semi-développées .

2-3- A la fin de la réaction , il s'est formé la masse  $m_c = 2,25$  g de benzoate d'éthyle . Déterminer la valeur r du rendement de la réaction .

2-4- Pour augmenter le rendement de la synthèse du benzoate d'éthyle , on remplace l'acide benzoïque par un autre réactif . Donner le nom de ce réactif et sa formule semi-développée .

## EXERCICE 6

### Partie II: Étude des réactions de l'éthanoate d'éthyle

#### 1. Étude de la réaction de l'éthanoate d'éthyle avec l'eau

On mélange dans un ballon 1 mol d'éthanoate d'éthyle pur avec 1 mol d'eau distillée, on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et on chauffe à reflux le mélange réactionnel pendant un certain temps. Une réaction chimique se produit.

A l'équilibre, il reste 0,67 mol d'éthanoate d'éthyle.

1.1. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ajouté ?

1.2. Citer deux caractéristiques de cette réaction.

1.3. Écrire l'équation de la réaction chimique étudiée en utilisant les formules semi-développées.

1.4. Calculer la constante d'équilibre K associée à l'équation de cette réaction chimique.

#### 2. Étude de la réaction de l'éthanoate d'éthyle avec l'hydroxyde de sodium

On introduit, à la date  $t = 0$ , la quantité de matière  $n_0$  de l'éthanoate d'éthyle dans un bécher contenant la même quantité de matière  $n_0$  d'hydroxyde de sodium  $Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$  de concentration  $c_0 = 10$  mol.m<sup>-3</sup> et de volume  $V_0$  .

On considère que le mélange réactionnel obtenu a un volume

$V \approx V_0 = 10^{-4}$  m<sup>3</sup> .

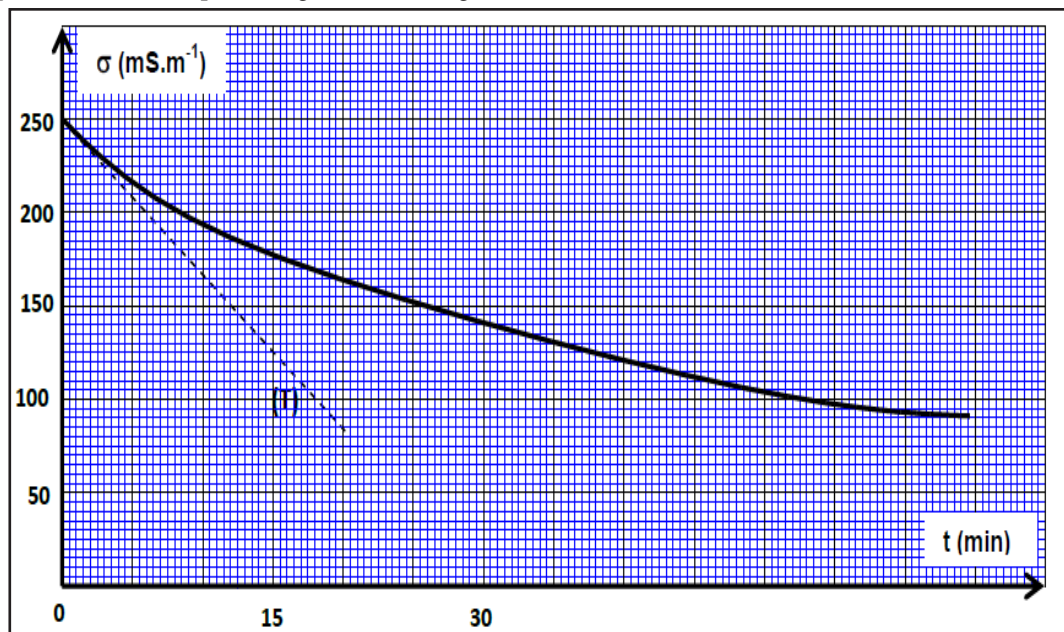
L'équation associée à la réaction chimique s'écrit :  $C_4H_8O_2(l) + HO^-_{(aq)} \longrightarrow A^-_{(aq)} + B_{(aq)}$

2.1. Écrire la formule semi-développée de l'espèce chimique  $A^-$  et donner son nom.

2.2. Dresser le tableau d'avancement de la réaction.

2.3. On suit l'évolution de la réaction en mesurant la conductivité  $\sigma$  du mélange réactionnel à des instants différents.

Le graphe ci-dessous représente  $\sigma(t)$  ainsi que la tangente (T) à l'origine.



A chaque instant t, l'avancement  $x(t)$  peut être calculé par l'expression :  $x(t) = -6,3 \cdot 10^{-3} \cdot \sigma(t) + 1,57 \cdot 10^{-3}$  ; avec  $\sigma(t)$  la conductivité du mélange réactionnel exprimée en S.m<sup>-1</sup> et  $x(t)$  en mol. En exploitant la courbe expérimentale :

2.3.1. Calculer  $\sigma_{1/2}$ , la conductivité du mélange réactionnel quand  $\max x = x_{max}/2$  ;  $x_{max}$  étant l'avancement maximal de réaction.

2.3.2. Trouver, en minutes, le temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  .

2.3.3. Déterminer, en mol.m<sup>-3</sup>.min<sup>-1</sup> , la vitesse volumique v de la réaction à la date  $t=0$  .

## EXERCICE 7

L'oléine est un corps gras constituant majoritaire de l'huile d'olive , c'est un triglycéride qui peut être obtenu par la réaction du glycérol avec l'acide oléique .

Pour préparer le savon , on chauffe à reflux , une fiole contenant une masse  $m = 10,0$ g d'huile

d'olive(oléine ) et un volume  $V = 20$ mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration

$C = 7,5$ mol.L<sup>-1</sup> et un volume  $V' = 10$ mL de l'éthanol et des pierres ponce .On chauffe le mélange

réactionnel pendant 30min puis on le verse dans une solution saturée de chlorure de sodium .Après agitation et refroidissement du mélange , on sèche le solide obtenu et on mesure sa masse , on trouve alors  $m' = 8,0g$  .

**Données :** glycérol :  $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$  ; Acide oléique :  $C_{17}H_{33} - COOH$

Masses molaires en  $g.mol^{-1}$  :

Composé	oléine	savon
Masse molaire en $g.mol^{-1}$	$M(O)=884$	$M(S)=304$

- 1- Expliquer pourquoi on verse le mélange réactionnel dans une solution saturée de chlorure de sodium.
- 2- Ecrire l'équation de la réaction du glycerol avec l'acide oleique .Préciser la formule semi-développée de l'oléine .
- 3- Ecrire l'équation de la réaction de saponification et déterminer la formule chimique du savon en précisant la partie hydrophile de ce produit.
- 4- On suppose que l'huile d'olive n' est constitué que d'oléine. Montrer que l'expression du rendement de la réaction du saponification s'écrit sous la forme  $r = \frac{m'}{3m} \cdot \frac{M(O)}{M(S)}$  .Calculer  $r$  .

### Partie II : Préparation d'un ester

Les esters sont des substances organiques, caractérisés par des arômes spécifiques. Ils sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique... Ils peuvent être extraits de certaines substances naturelles comme ils peuvent être synthétisés aux laboratoires.

On étudie dans cette partie la réaction de l'acide méthanoïque avec le propan -1-ol ( $C_3H_7OH$ ) .

On donne la masse molaire :  $M(HCOOH) = 46 g.mol^{-1}$  .

En chauffant, à reflux, à une température constante, un mélange (S) contenant  $n_1 = 0,2 mol$  d'acide méthanoïque et  $n_2 = 0,2 mol$  de propan-1-ol , on obtient un composé organique et de l'eau. On choisit l'instant du début de la réaction comme origine des dates ( $t=0$ ).

**1-** Choisir la proposition juste parmi les affirmations suivantes :

Au cours d'une réaction d'estérification :

- a-** la quantité de matière de l'ester formé diminue en éliminant l'eau.
- b-** le temps de demi-réaction diminue si on utilise un catalyseur.
- c-** le quotient de réaction diminue .
- d-** la vitesse volumique de la réaction augmente au cours de l'évolution temporelle du système.

**2-**Ecrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation chimique modélisant la réaction qui a lieu. Donner le nom du composé organique formé.

**3-**A un instant de date  $t_1$  , la masse de l'acide restant est  $m=6,9g$  .

Sachant que le rendement de cette réaction est  $r=67\%$  , montrer que l'état d'équilibre n'est pas encore atteint à cet instant .