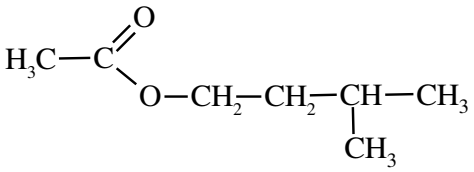
EXERCICE 1 — 20 min

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 .

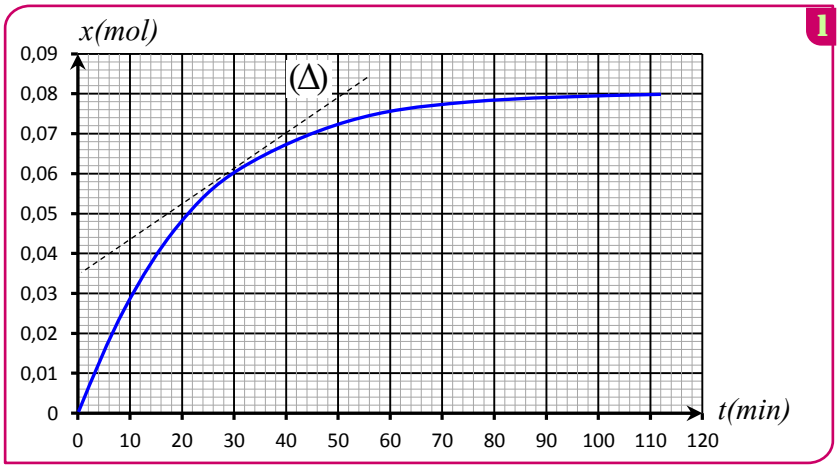
Données :

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



Masse molaire du composé E : $M(E) = 130\ g.mol^{-1}$.
Masse volumique du composé E : $\rho(E) = 10{,}87\ g.ml^{-1}$.
Masse molaire de l'eau : $M(H_2O) = 18\ g.mol^{-1}$.
Masse volumique de l'eau : $\rho(H_2O) = 1\ g.ml^{-1}$.
On verse dans un ballon le volume $V(H_2O) = 35$ mL d'eau distillée et le met un bain marie de température constante et on lui ajoute le volume $V(E) = 15$ mL du composé E , et on obtient un mélange de volume $V = 50$ mL .

❶ Déterminer le groupe caractéristique du composé E .
❷ Écrire l'équation de la réaction modélisant l'hydrolyse du composé E en utilisant les formules semi développées .
❸ On suit l'évolution de l'avancement x(t) de la réaction en fonction du temps et on obtient la courbe suivante .



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

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

❹ Dresser le tableau d'avancement du système chimique et déterminer la composition du mélange à l'équilibre .
❺ Déterminer la constante d'équilibre K associée à l'hydrolyse du composé E .

EXERCICE 2 — 20 min

L'acide benzoïque est utilisé dans la préparation des esters odorants comme le benzoate de méthyle $C_6H_5\text{-}COO\text{-}CH_3$, qui est préparé à partir de la réaction d'estérification entre l'acide benzoïque et le méthanol en présence d'acide sulfurique selon l'équation:

$$C_6H_5\text{-}COOH + CH_3\text{-}OH \rightleftharpoons C_6H_5\text{-}COO\text{-}CH_3 + H_2O$$

On réalise l'estérification à partir d'un mélange équimolaire contenant $n = 0{,}3\ mol$ d'acide benzoïque et $n = 0{,}3\ mol$ de méthanol. La constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction d'estérification est $K = 4$.

❶ Citer le rôle joué par l'acide sulfurique au cours de cette réaction.
❷ Dresser le tableau d'avancement correspondant à cette réaction d'estérification.
❸ Montrer que l'expression de $x_{éq}$ l'avancement de la réaction à l'équilibre s'écrit: $x_{éq} = \frac{n.\sqrt{K}}{(1+\sqrt{K})}$.
❹ Déterminer la composition du mélange à l'état d'équilibre du système chimique.
❺ Calculer la valeur du rendement r de la réaction.
❻ On ajoute une quantité d'acide benzoïque au système chimique en état d'équilibre.
Répondre par **Vrai** ou **Faux** aux propositions **a**, **b** et **c** suivantes :

a	L'équilibre du système chimique se déplace dans le sens direct
b	Le rendement de cette réaction augmente
c	La valeur de la constante d'équilibre K augmente

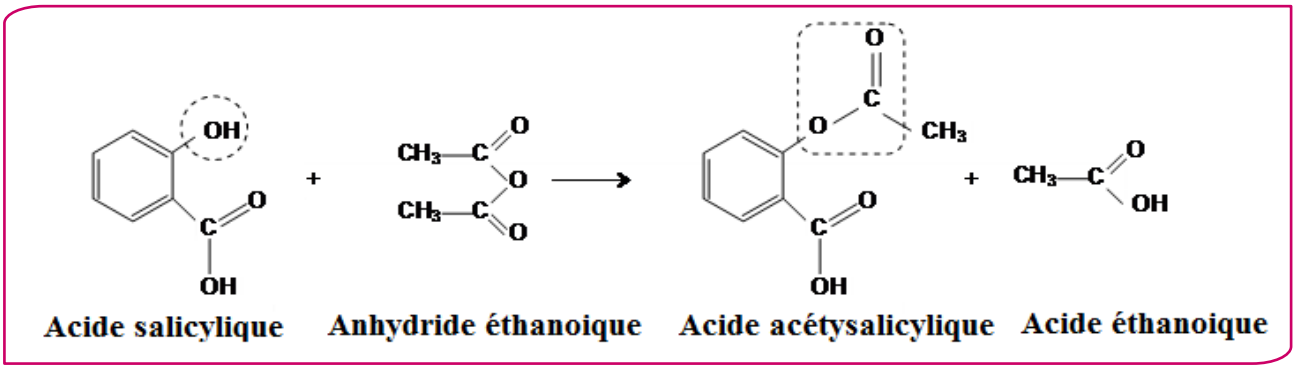
EXERCICE 3 — 35 min

Les transformations chimiques diffèrent selon le type de systèmes chimiques et les conditions initiales, et sont soit rapides ou lentes. Certaines d'entre elles conduisent à la synthèse de produits, et peuvent être utilisées dans différents domaines tels que la santé et l'industrie, et ce selon des protocoles déterminés.

Cet exercice vise, l'étude de la méthode de contrôle de l'évolution d'un système chimique à partir de réaction de synthèse de l'aspirine (acide acétylsalicylique) , et l'étude du comportement des molécules de cet acide dans l'eau afin de déterminer sa constante d'acidité, ainsi que l'étude d'une transformation spontanée dans une pile.

Première partie : synthèse de l'aspirine au laboratoire, et étude de sa réaction avec l'eau

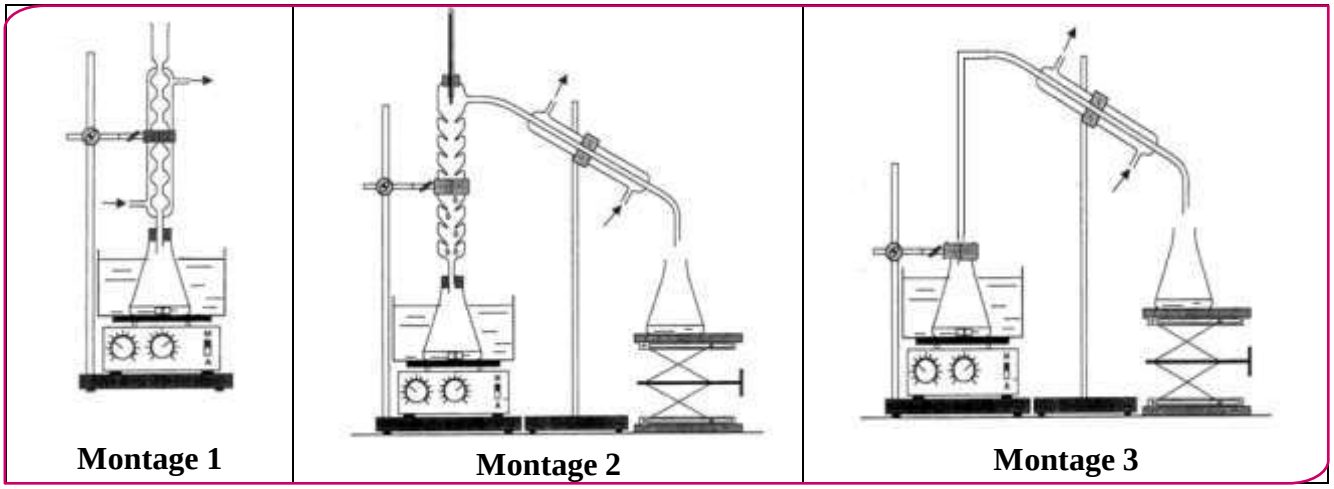
L'acide acétylsalicylique ou aspirine peut être synthétisé au laboratoire à partir de la réaction entre l'acide salicylique et l'anhydride éthanoïque en utilisant le chauffage à reflux selon l'équation de la réaction suivante modélisant cette transformation :



❶ Donner le nom du groupement fonctionnel délimité par un trait pointillé fermé dans la forme topologique de chacune des molécules d'acide salicylique et d'acide acétylsalicylique.

❷ Citer les deux caractéristiques de cette transformation.

❸ Choisir, parmi les montages expérimentaux (1), (2) et (3) le montage utilisé pour réaliser cette synthèse.



❹ Quel est l'intérêt du chauffage à reflux ?

❺ On introduit dans une fiole jaugée, $n_1 = 0{,}10\ mol$ d'acide salicylique et $n_2 = 0{,}26\ mol$ d'anhydride éthanoïque et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Après chauffage à reflux, et les opérations de traitement et de purification, on obtient des cristaux d'aspirine de masse $m_{exp} = 15{,}3\ g$.

Calculer le rendement de cette synthèse sachant que le réactif limitant est l'acide salicylique.

On donne : Masse molaire de l'acide acétylsalicylique : $M = 180\ g.mol^{-1}$

EXERCICE 4 — 35 min

I. Etude 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.

❶ Quel est le rôle de l'acide sulfurique ajouté ?

❷ Citer deux caractéristiques de cette réaction.

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

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

II. Etude 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 $c_0 = 10\ mol.m^{-3}$ et de volume V_0.

On considère que le mélange réactionnel obtenu a un volume $V \approx V_0 = 10^{-4}\ m^3$.

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

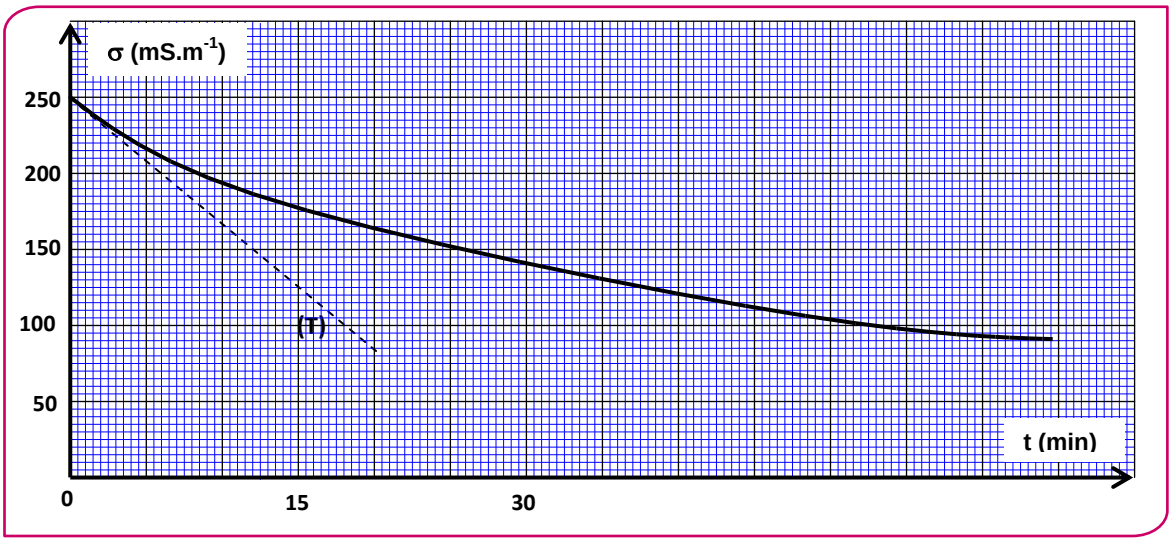
$$C_4H_8O_{2(\ell)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow A^-_{(aq)} + B_{(aq)}$$

❶ Ecrire la formule semi-développée de l'espèce chimique A^- et donner son nom.

❷ Dresser le tableau d'avancement de la réaction.

❸ On suit l'évolution de la réaction en mesurant la conductivité σ 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 :

$x(t) = -6{,}3.10^{-3}.\sigma(t) + 1{,}57.10^{-3}$; avec $\sigma(t)$ la conductivité du mélange réactionnel exprimée en $S.m^{-1}$ et $x(t)$ en mol. En exploitant la courbe expérimentale :

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

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

c. Déterminer, en $mol.m^{-3}.min^{-1}$, la vitesse volumique v de la réaction à la date $t=0$.

EXERCICE 5 — 35 min

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.

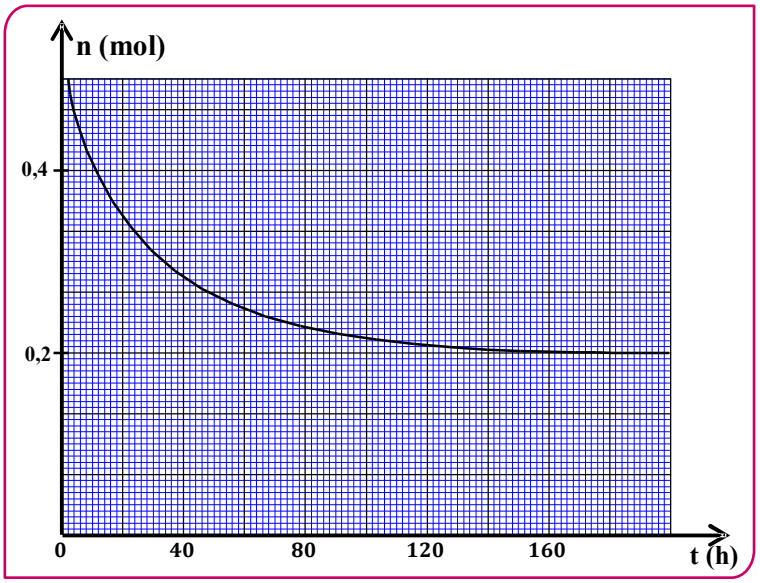
Après avoir scellé ces tubes, il les a placés simultanément dans un bain-marie régulé à 100°C.

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.

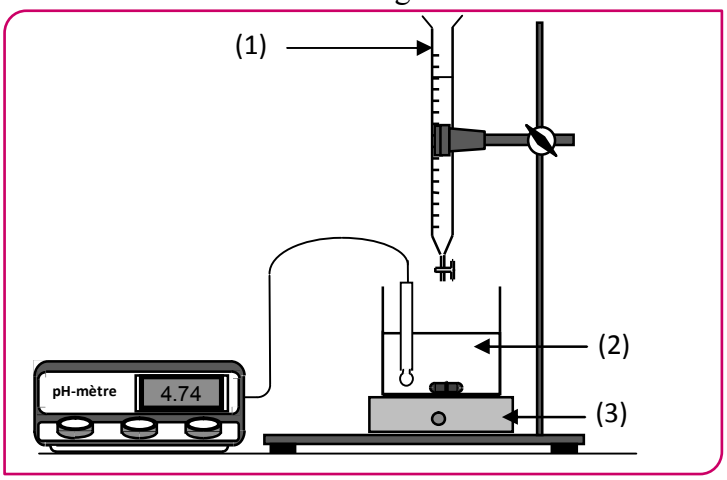
Données :

- La masse molaire de l'éthanol: $M(C_2H_5OH) = 46\,g.mol^{-1}$;
- La masse volumique de l'éthanol : $\rho = 0,8\,g.cm^{-3}$.



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

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



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

❹ Ecrire, en utilisant les formules semi développées, l'équation de la réaction produite dans chaque tube.

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

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

❼ 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.

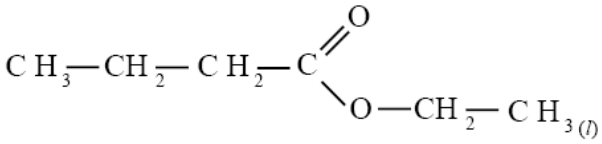
Trouver, dans ce cas, le rendement **r** de la réaction .

❼ Pour obtenir 100% comme rendement de la synthèse d'éthanoate d'éthyle, le technicien utilise l'anhydride éthanoïque au lieu de l'acide éthanoïque.

Ecrire, en utilisant les formules semi développées, l'équation de la réaction produite.

EXERCICE 1 — 20 min

Plusieurs fruits contiennent des esters à gout distingué. Par exemple le gout d'ananas est dû au butanoate d'éthyle, qui est un ester de formule développée :

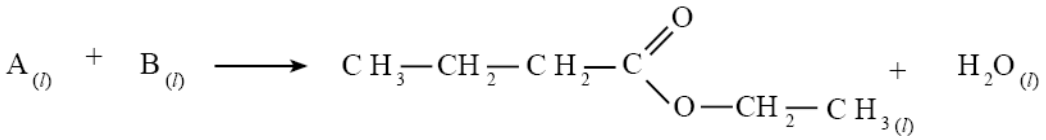


Pour satisfaire les besoins de l'industrie alimentaire en cet ester, on utilise un ester identique à l'ester naturel extrait de l'ananas, mais synthétisé plus facilement et moins chère.

On donne :

- Masses molaires : M(O) = 16 g.mol^{-1}, M(C) = 12 g.mol^{-1}, M(H) = 1 g.mol^{-1}.

1- On obtient le butanoate d'éthyle par réaction entre un acide carboxylique (A) avec un alcool (B) en présence d'acide sulfurique, selon l'équation suivante :



❶ Citer les caractéristiques de cette réaction.

❷ Donner la formule semi-développée de l'acide carboxylique (A) et l'alcool (B).

2-On chauffe par reflux, un mélange équimolaire contenant n_0 = 0,30 mol d'acide (A) et n_0 = 0,30 mol d'alcool (B), en présence d'acide sulfurique. On obtient à l'équilibre 23,2 g de butanoate d'éthyle.

❶ Trouver, à l'aide du tableau d'avancement :

a- La constante d'équilibre K associée à la réaction étudiée.

b- La valeur du rendement r de cette réaction.

❷ On réalise la même transformation, en utilisant n mol d'acide carboxylique (A), et n_0 = 0,30 mol d'alcool (B). Calculer la quantité de matière n pour obtenir un rendement r' = 80%.

EXERCICE 2 — 20 min

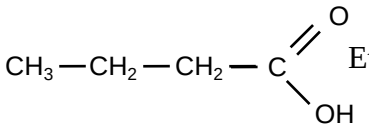
Les transformations chimiques peuvent être totales ou non totales .Les chimistes utilisent plusieurs méthodes pour suivre quantitativement les transformations chimiques au cours du temps et les contrôler pour augmenter leur rendement ou diminuer leur vitesse pour limiter leurs effets. Parfois le chimiste change l'un des réactifs pour obtenir le même produit avec plus d'efficacité.

Données

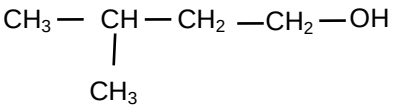
Le composé organique	Masse molaire $(g.mol^{-1})$	Masse volumique $(g.mL^{-1})$
L'acide (A) L'alcool (B) Anhydride butanoique (AN)	$M(A) = 88,0$ $M(B) = 88,0$ $M(AN) = 158,0$	$\rho(A) = 0,956$ $\rho(B) = 0,810$ $\rho(AN) = 0,966$

1. suivi temporel d'une transformation chimique

On mélange dans un erlenmeyer un volume $V_A = 11\,mL$ de l'acide (A) de formule :



Et $0{,}12\ mol$ de l'alcool (B) de formule :



On ajoute au mélange quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques pierres ponces.

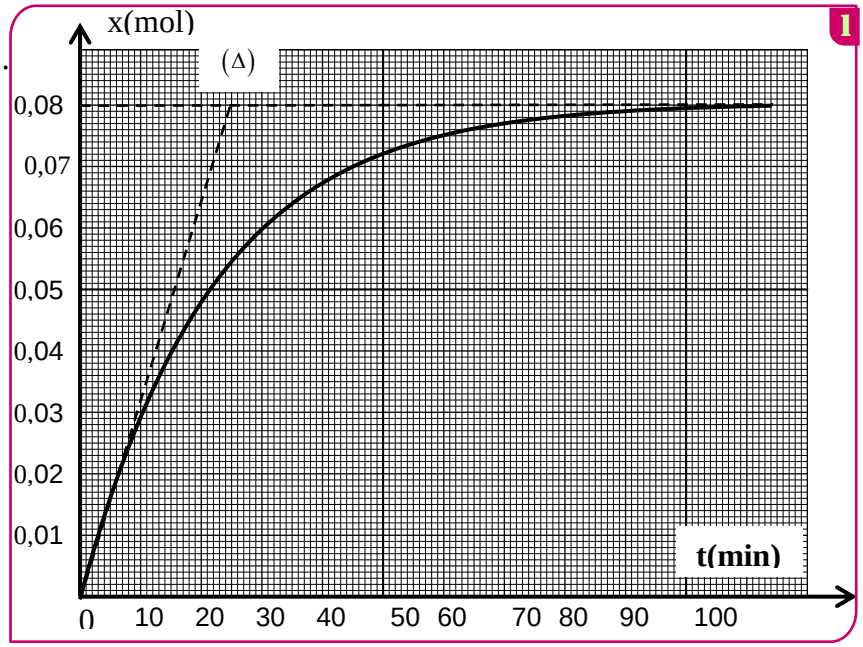
Après chauffage, il se forme un composé (E) de masse molaire $M(E) = 158 g.mol^{-1}$.

Le graphe $x = f(t)$ donne l'évolution de l'avancement x de la réaction en fonction du temps t, (fig1).

La droite (Δ) représente la tangente à la courbe $x = f(t)$ à l'instant $t = 0$.

❶ Donner la définition du temps de demi-réaction et déterminer sa valeur .

❷ Calculer graphiquement la valeur de la vitesse volumique $v(0)$ à l'instant $t = 0$.



II. Rendement de la réaction

❶ Écrire, en utilisant les formules semi-développées , l'équation de la synthèse du composé (E) à partir de l'acide (A) et l'alcool (B) et donner le nom du composé (E) suivant la nomenclature officielle.

❷ Calculer la quantité de matière initiale de l'acide (A).

❸ Calculer la valeur de la constante d'équilibre K associée à l'équation de synthèse du composé (E).

❹ On mélange $0{,}12\ mol$ de l'acide (A) et $0{,}24\ mol$ de l'alcool (B) :

a- calculer l'avancement finale de la réaction qui a lieu.

b- calculer le rendement de la réaction.

3. Contrôle de l'évolution du système chimique

On peut améliorer également le rendement de la réaction précédente en remplaçant l'acide (A) par l'anhydride butanoique (AN) .

On mélange un volume $V_B = 13\ mL$ de l'alcool(B) et un volume $V_{AN} = 14\ mL$ de l'anhydride butanoique,

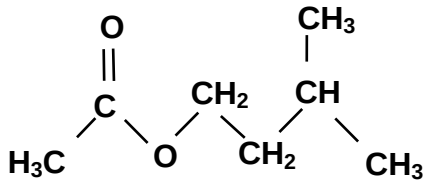
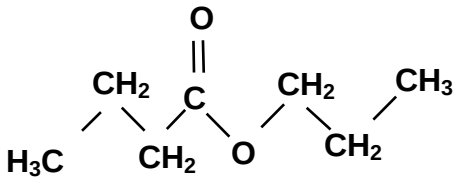
On obtient une masse m(E) du composé (E).

❶ Écrire l'équation de la réaction dans ce cas en utilisant les formules semi-développées.

❷ Calculer la masse m (E).

EXERCICE 3 — 35 min

Deux composés organiques (A)éthanoate 3- methylbutyl et(B) butanoate de propyl ont la même formule brute $C_7H_{14}O_2$ et possèdent le même groupe caractéristique, mais ils n'ont pas la même formule semi- développée .

Formule semi-développée du composé (A)	Formule semi-développée du composé (B)
	

Le composé (A) possède un goût et une odeur de banane , il est utilisé comme composé additif dans l'industrie alimentaire , le composé (B) est utilisé dans l'industrie des parfums.

Données :

Masses molaires moléculaires :

$M(A) = M(B) = 130\ g.mol^{-1}$; $M(H_2O) = 18,0\ g.mol^{-1}$

Masse volumique de l'eau : $\rho(H_2O) = 1,00\ g.mL^{-1}$

Masse volumique du composé A : $\rho(A) = 0,87\ g.mL^{-1}$

Constante d'acidité du couple CH_3COOH/CH_3COO^- à 25°C: $K_A = 1,80.10^{-5}$.

Produit ionique de l'eau à 25°C: $Ke = 10^{-14}$.

I- Groupement fonctionnel

❶ Donner le groupe caractéristique commun aux deux composés (A) et (B) .

❷ Donner la formule semi développée de l'acide et de l'alcool qui donnent par réaction chimique le composé (A) .

II- Etude de l'hydrolyse du composé (A)

On dissout 30 mL de l'éthanoate 3-méthylbutyle dans un volume d'eau pour obtenir un mélange réactionnel de volume 100 mL.

On répartit 50 mL de ce mélange dans 10 béchers de telle sorte que chaque bécher contient 5 mL du mélange réactionnel et on garde 50 mL de ce mélange dans un ballon .

A l'instant t = 0 on place les dix béchers et le ballon dans un bain marie de température constante θ .

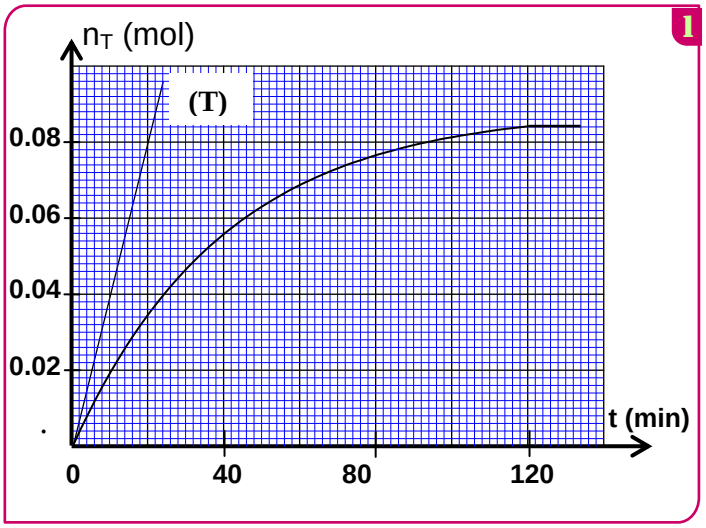
A un instant t , on fait sortir un bécher du bain marie et on le place dans de l'eau glacée ; et on dose la quantité de matière n de l'acide formé par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration C_B .

On réalise ce dosage en présence d'un indicateur coloré convenable .

On répète la même opération pour les autres béchers à des instants différents.

On désigne par V_{BE} le volume de la solution d'hydroxyde de sodium correspondant à l'équivalence .

Les résultats de ce dosage permettent d'obtenir la courbe de l'évolution de la quantité de matière n_T de l'acide formé dans le ballon en fonction du temps $n_T = f(t)$,figure(1)



1-Réaction du dosage

❶ Ecrire l'équation de la réaction du dosage .

❷ Exprimer la constante d'équilibre K associé à l'équation du dosage en fonction de la constante d'acidité K_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- et la constante Ke .

Calculer la valeur de K .

❸ On considère que la réaction du dosage est totale .

Exprimer la quantité de matière n de l'acide contenu dans le bécher à un instant t en fonction de C_B et V_{BE} .

En déduire en fonction de C_B et V_{BE} la quantité de matière n_T de l'acide formé dans le ballon au même instant t et à la même température θ .

2- Réaction d'hydrolyse

❶ Donner les caractéristiques de la réaction d'hydrolyse.

❷ Calculer les quantités de matière $n(A)_i$ du composé (A) et $n(H_2O)_i$ de l'eau contenues dans le ballon avant le début de la réaction.

❸ En déduire , à l'équilibre , la valeur du taux d'avancement final τ de la réaction hydrolyse.

❹ La droite (T) représente la tangente à la courbe $n_T = f(t)$ à l'instant t = 0 , figure (1) .

Déterminer la valeur de la vitesse volumique de la réaction qui a lieu dans le ballon à t = 0 .

❺ Expliquer comment évolue la vitesse volumique de la réaction au cours du temps .

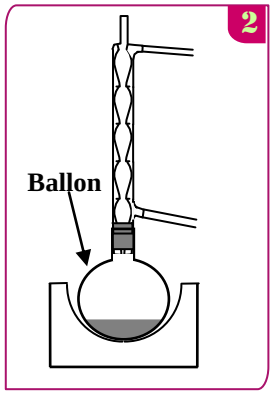
❻ Quel est le facteur cinétique responsable de cette évolution ?

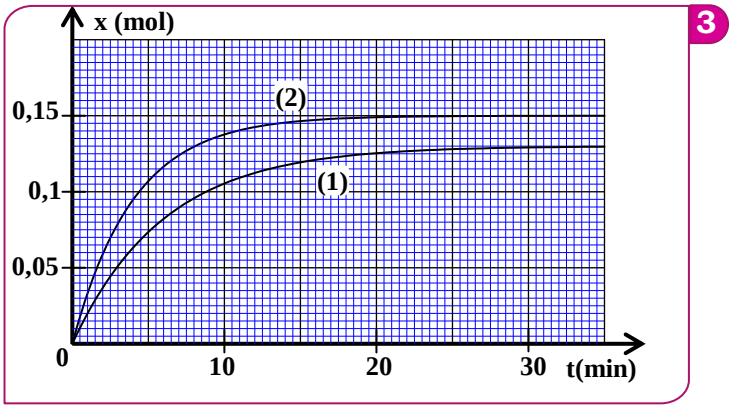
2eme partie : synthèse d'un ester

Afin de comparer les actions de l'acide butanoïque et de l'anhydride butanoïque sur le propan-1-ol , on réalise deux synthèses en utilisant le dispositif de la figure (2) :

- 1ère synthèse : on introduit dans le ballon une quantité de matière n_i de propan-1-ol et de l'acide butanoïque en excès .
- 2ème synthèse : on introduit dans le ballon la même quantité de matière n_i de propan-1-ol et de l'anhydride butanoïque en excès.

Les courbes (1) et (2) représentent respectivement l'avancement de la 1ère et de la 2ème synthèse en fonction du temps t , figure (3) .





❶ Donner le nom du dispositif utilisé pour cette synthèse , justifier son choix.

❷ En utilisant les formules semi- développées , écrire l'équation chimique de la 2ème synthèse .

❸ A partir des deux courbes expérimentales (1) et (2), déterminer le rendement de la première synthèse .

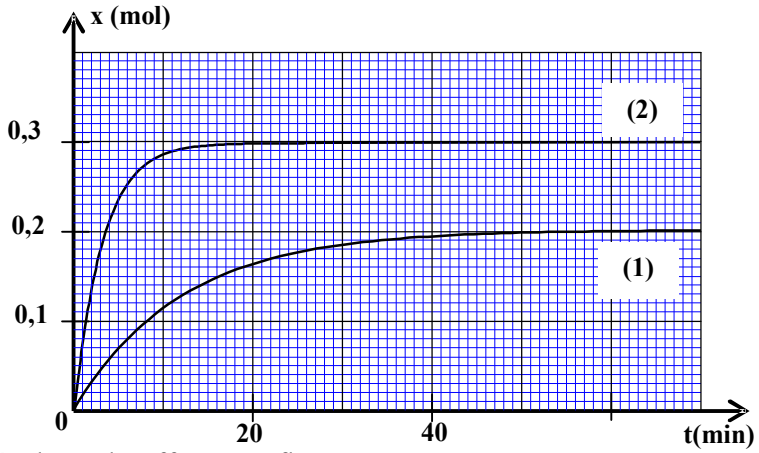
EXERCICE 4 — 35 min

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 $n_0 = 0,3mol$ 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 $n_0 = 0,3mol$ 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.



❶ Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?

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

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

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

EXERCICE 5 | 35 min

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 $m = 10,0g$ d'huile d'olive(oléine) et un volume $V = 20mL$ d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 7,5mol.L^{-1}$ et un volume $V' = 10mL$ 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

❶ Expliquer pourquoi on verse le mélange réactionnel dans une solution saturée de chlorure de sodium.

❷ Ecrire l'equation de la reaction du glycerol avec l'acide oleique .Préciser la formule semi-développée de l'oléine .

❸ Ecrire l'équation de la réaction de saponification et déterminer la formule chimique du savon en précisant la partie hydrophile de ce produit.

❹ 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 $r = \frac{m'}{3m} . \frac{M(O)}{M(S)}$ .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 ($t = 0$).

❶ 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.

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

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

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