

Exercice N°1

On se propose d'étudier la réaction de formation de l'ester de formule semi-développée : $\text{HCOOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$. Pour ce faire, on réalise à l'instant $t = 0$ un mélange équimolaire d'un acide carboxylique AH et d'un alcool noté ROH ; ce mélange est porté à reflux. Toutes les 10 minutes, on prélève 5% (soit 1/20^{ème}) du milieu réactionnel. Ce prélèvement est ensuite dosé par une solution molaire d'hydroxyde de sodium (NaOH) selon le protocole suivant :

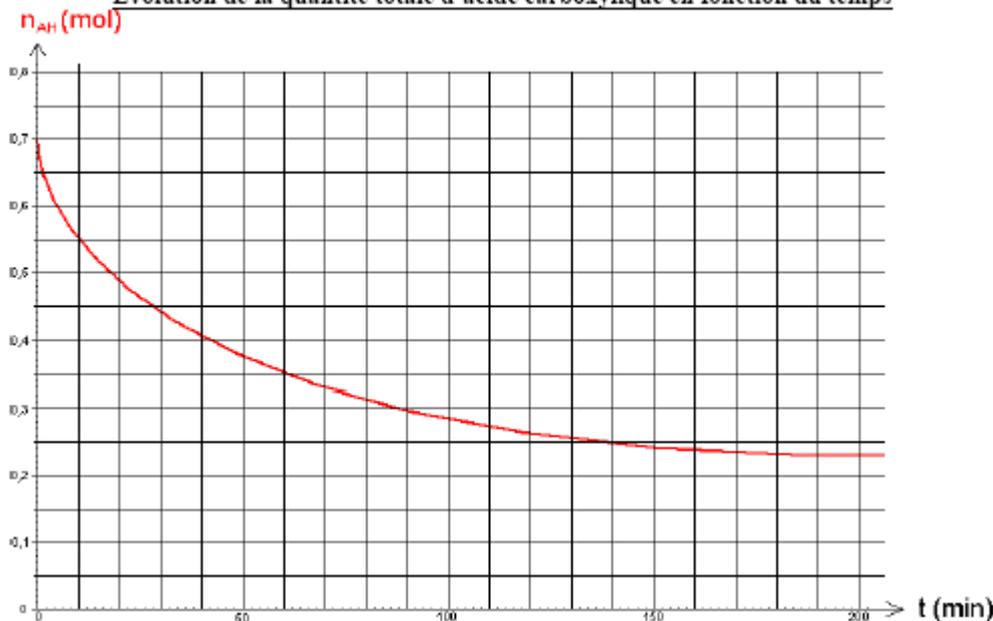
a) ajout de 50 mL d'eau glacée

b) ajout de 3 gouttes d'indicateur coloré

c) dosage au moyen d'une burette par une solution aqueuse : $[\text{NaOH}] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$. La réaction de dosage est instantanée et peut être considérée comme totale : $\text{AH} + \text{OH}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$

Le résultat de ces analyses permet de tracer la courbe donnant l'évolution de la quantité totale d'acide au cours de la réaction :

Evolution de la quantité totale d'acide carboxylique en fonction du temps



- 1- Ecrire l'équation bilan de la réaction d'estérification.
- 2- Donner le nom systématique de l'ester formé.
- 3- Calculer la masse molaire de l'ester.
- 4- Tracer l'allure de la courbe $n_E = f(t)$ donnant l'évolution de la quantité d'ester en fonction du temps.
- 5- Déterminer la vitesse instantanée de formation de l'ester au bout d'une heure de reflux.
- 6- Déterminer le volume équivalent de soude versé pour le sixième dosage (à $t = 60$ min).
- 7- Donner la valeur du rendement final de l'estérification.
- 8- Comment augmenter la vitesse sans modifier le rendement final par rapport à l'acide ? (Choisir une ou plusieurs réponses : augmenter la quantité d'acide ; augmenter la quantité d'alcool ; augmenter la température ; utiliser un catalyseur ; ajouter de l'eau)

Données : $M_H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M_{Na} = 23 \text{ g.mol}^{-1}$;

Exercice N°2 :

1. Questions préliminaires

La réaction étudiée met en jeu l'acide éthanóique (A) de formule $\text{CH}_3\text{-COOH}$ et un alcool (B), on observe la formation d'un ester (E) de formule $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ et de l'eau.

La réaction modélisant la transformation étudiée vaut : $\text{A} + \text{B} = \text{E} + \text{H}_2\text{O}$

- 1- Donner la formule semi-développée de l'alcool (B).
- 2- Donner le nom de l'ester (E).
- 3- Rappeler les principales caractéristiques d'une réaction d'estérification.

2. LE PROTOCOLE DE SUIVI DE LA RÉACTION

Dans un bécher placé dans de l'eau glacée, on introduit 0,38 mol d'acide (A) et 0,38 mol d'alcool (B) ainsi que quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le volume du mélange est de 50 mL.

Après agitation, on prélève à dix reprises un volume $V_0 = 5 \text{ mL}$ de ce mélange, que l'on introduit dans 10 tubes à essai numérotés de 0 à 9.

Le tube n°0 est placé dans la glace, les tubes numérotés de 1 à 9 sont munis d'un réfrigérant à air, puis introduits dans un bain thermostaté à 60°C . On déclenche alors un chronomètre.

A l'instant $t_1 = 2$ minutes, le tube n°1 est placé dans de la glace.

Après quelques minutes, les ions oxonium H_3O^+ (provenant de l'acide sulfurique) et l'acide éthanóique restant sont dosés par une solution d'hydroxyde de sodium (soude) de concentration appropriée. On peut ainsi déterminer la quantité d'acide éthanóique contenue dans ce tube.

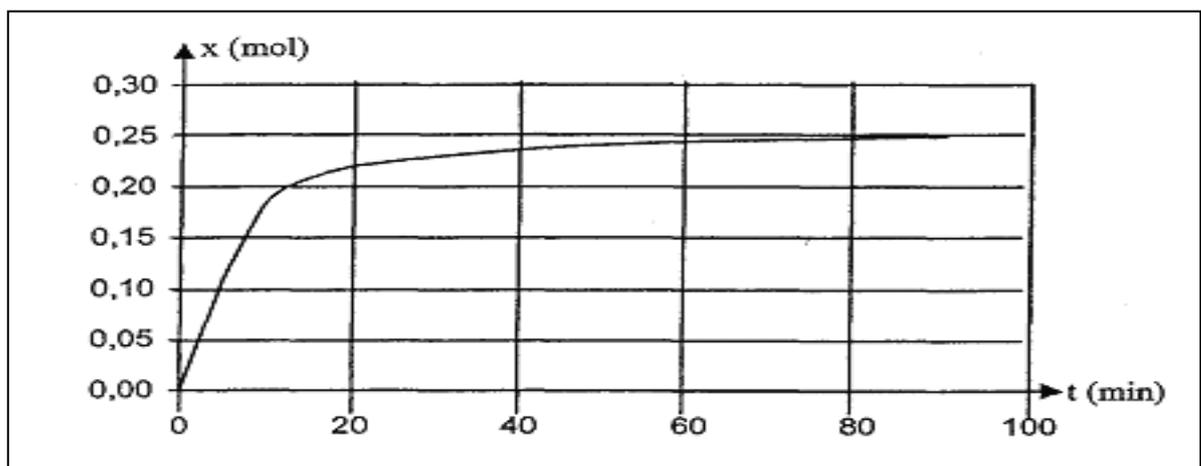
On procède de même pour les autres tubes, le contenu du tube n°9 étant dosé à une date $t_9 = 90 \text{ min}$.

- 1- Quel est le rôle joué par l'acide introduit dans le mélange initial ?
- 2- Pourquoi les tubes numérotés de 1 à 9 sont-ils placés dans un bain thermostaté à une température supérieure à celle du laboratoire ?
- 3- Expliquer pourquoi la quantité de soude nécessaire au dosage du tube n°1 est supérieure à la quantité de soude nécessaire au dosage du tube n°9.
- 4- À chaud, l'ester formé E pourrait réagir également avec les ions hydroxyde.
Quelle serait l'équation chimique associée à cette transformation ?
- 5- Rappeler les principales caractéristiques d'une réaction d'hydrolyse basique d'un ester. 3.

3-AVANCEMENT DE LA Réaction

- 1- Déterminer l'avancement maximal x_{max} de la réaction d'estérification étudiée (un tableau d'avancement sera éventuellement utilisé).

L'étude précédente permet d'obtenir les variations de l'avancement x de cette réaction en fonction du temps. On peut alors tracer la courbe suivante :



- Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final x_f de la réaction.
- Définir et calculer le taux d'avancement de cette réaction.

4. CINÉTIQUE ET ÉTAT D'ÉQUILIBRE

À la réaction étudiée $A_{(l)} + B_{(l)} = E_{(l)} + H_2O_{(l)}$

À l'instant $t_1 = 4$ min, la valeur de l'avancement x de la réaction est $x = 0,125$ mol.

1- Quelle est la composition du mélange à cet instant ? (Un tableau d'avancement pourra éventuellement être utilisé)

2- En cinétique, la date t_1 porte un nom particulier, quel est ce nom ?

3- Justifier que le mélange est encore en évolution à la date t_1 .

4- Pour une date t' supérieure à 1 heure, le système chimique est en équilibre dynamique.

Expliquer cette expression.

Exercice N°3 :

Données :

Masses atomiques molaires: $H = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $O = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

Masse volumique du propan-1-ol : $0,80 \text{ g.cm}^{-3}$.

On étudie la cinétique de la formation d'un ester à partir d'acide éthanoïque et de propan-1-ol.

On maintient, à la température constante θ , sept erlenmeyers numérotés 1, 2, 3...7, contenant chacun un mélange de 0,500 mol d'acide éthanoïque et de 0,500 mol de propan-1-ol.

Ces erlenmeyers sont tous préparés à l'instant $t = 0$ et on dose d'heure en heure l'acide restant dans le mélange. On peut ainsi en déduire la quantité de matière d'ester formé:

à $t = 1$ h , dosage de l'erlenmeyer n°1,

à $t = 2$ h , dosage de l'erlenmeyer n°2 , etc.

1) La réaction d'estérification

1- En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction d'estérification et nommer l'ester formé.

2- On dispose d'un flacon de propan-1-ol pur. Quel volume de cet alcool doit-on verser dans chacun des sept erlenmeyers ?

3- Exprimer la quantité de matière d'ester formé dans un erlenmeyer à une date t en fonction de la quantité de matière d'acide restant.

2) Titrage de l'acide restant :

Mode opératoire :

A la date t considérée, le contenu de l'erlenmeyer est versé dans une fiole jaugée puis dilué avec de l'eau distillée pour obtenir 100 mL de solution. On en prélève 5 mL que l'on verse dans un becher. On titre cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. On en déduit la quantité de matière d'acide restant dans le bécher puis dans les 100 mL de départ, ce qui permet de déterminer la quantité d'ester au temps t dans les 100 mL de départ.

1- Écrire l'équation chimique de la réaction de titrage.

2- Pour l'erlenmeyer n°1 ($t = 1$ h), le volume de solution de soude versé pour atteindre l'équivalence est de 14,2 mL. En déduire la quantité de matière d'acide restant dans l'erlenmeyer et la quantité de matière d'ester formé.

3) Cinétique de la réaction d'estérification:

Le titrage des solutions contenues dans les sept erlenmeyers précédents a permis le tracé de la courbe donnée en annexe 1.

L'avancement de la réaction est défini par la quantité de matière x d'ester formé.

1- Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.

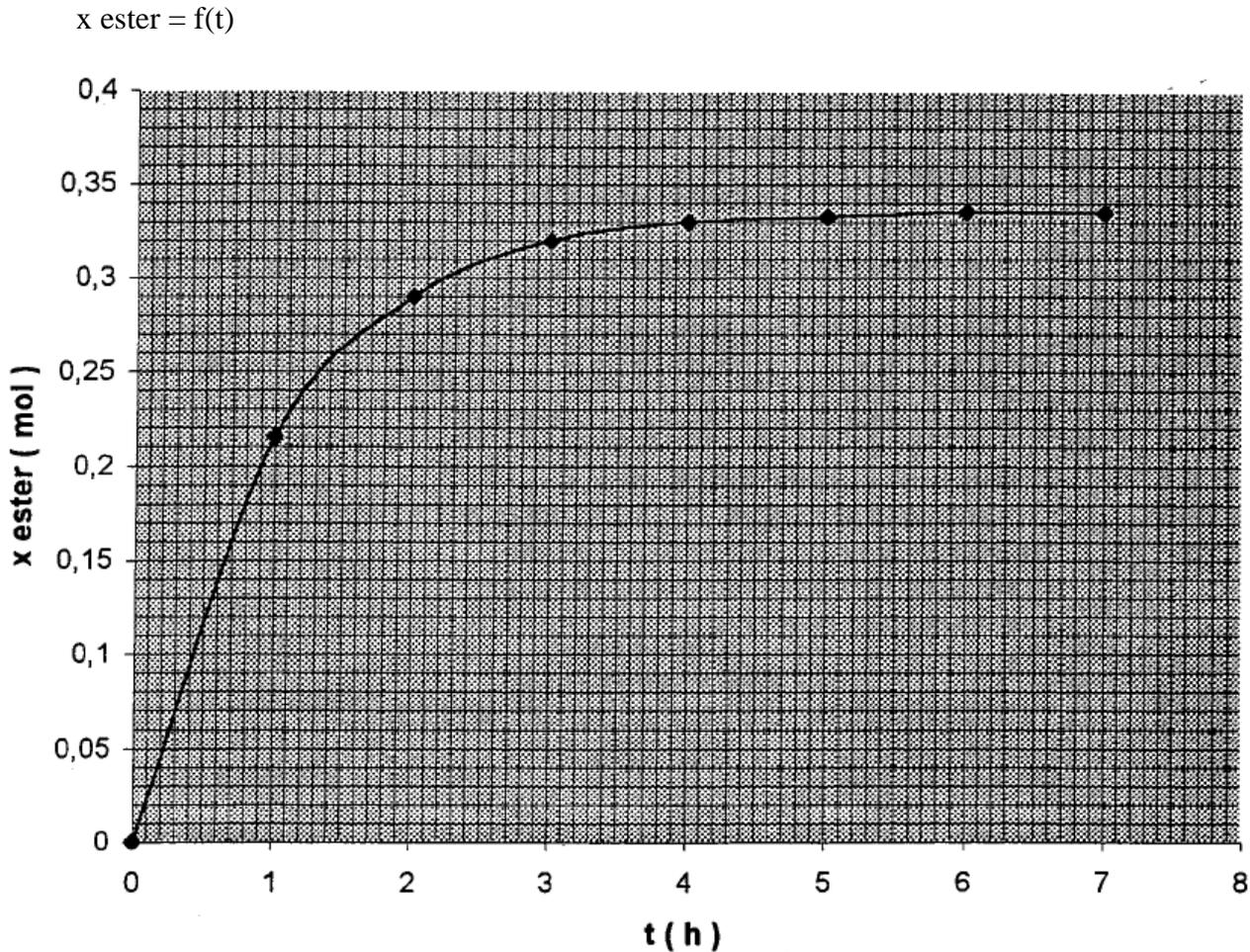
2- Déterminer l'avancement maximal x_{\max} ainsi que l'avancement à l'équilibre x_{eq} . Comparer ces deux valeurs et déterminer le rendement ρ de la réaction.

3- Rappeler l'expression de la vitesse volumique v d'une réaction

- 4- Quelle interprétation géométrique ou graphique peut-on en donner ?
 5- Comment cette vitesse évolue-t-elle au cours de la transformation ? Justifier.

ANNEXE 1

(Cinétique de la réaction d'estérification).



Exercice N°4:

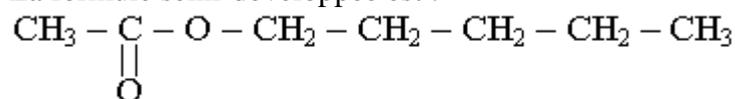
Dans un récipient on introduit 3.6 g d'eau pure et 20.4g d'ethanoate de 2-propyle. On ferme le récipient et on porte le mélange à une température égale à 373°K.

- 1- Calculer la quantité de matière d'eau et ester utilisées.
 - 2- Ecrire l'équation de la réaction.
 - 3- L'augmentation de la température favorise-t-elle l'hydrolyse ou l'estérification ? Justifier.
 - 4- A l'équilibre, la masse de l'ester est 12.24g, déterminer :
 - a- la composition du mélange.
 - b- Le taux d'avancement.
 - 5- A l'état d'équilibre, on ajoute au mélange une masse m d'eau.
 - a- dans quel sens se déplace l'équilibre ?
 - b- Déterminer m sachant que le taux d'avancement est égal à 0.6.
- On donne $M_C=12$ $M_H=1$ $M_O=16$ en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice N°5:

L'éthanoate de pentyle ou parfum de poire est plus connu sous le nom d'acétate d'amyle. Il peut être obtenu par réaction de l'acide acétique avec l'alcool amylique, alcool extrait jadis de la pomme de terre, tubercule riche en amidon.

La formule semi-développée est :



I/Étude théorique

1.1) Nommer la fonction chimique présente dans cette molécule.

1.2) L'éthanoate de pentyle peut être obtenu à partir de deux réactifs A et B.

1.2.1) Le réactif A est l'acide carboxylique.

Quelle est la fonction organique que contient le réactif B ? Écrire sa formule semi-développée.

1.2.2) Écrire l'équation de la réaction chimique conduisant à la formation de la molécule d'éthanoate de pentyle.

1.2.3) Nommer les réactifs A et B dans la nomenclature officielle ainsi que l'autre produit formé au cours de cette synthèse.

1.2.4) Quel est le nom de cette synthèse ?

II/Étude cinétique

2.1) Décrire une méthode opératoire permettant de suivre l'évolution de la quantité de matière du réactif A au cours du temps.

2.2) • un instant $t = 0 \text{ s}$, on mélange 0,50 mol de réactif A et 0,50 mol de réactif B identifiés à la question 1.2.1. On ajoute une petite quantité d'acide sulfurique.

Le milieu réactionnel est maintenu à une température constante de 25°C et le volume total du mélange réactionnel est $V = 83 \text{ mL}$.

2.2.1) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

2.2.2) L'acide sulfurique intervient-il dans l'équation de la réaction ?

2.3) On détermine, toutes les 5 minutes, la quantité n de matière d'éthanoate de pentyle formée. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau ci-dessous

:

Temps en min	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60
n en mol	0,00	0,14	0,21	0,25	0,275	0,295	0,31	0,32	0,325	0,33	0,33	0,33	0,33

Les points correspondants sont reportés sur la figure 1 de l'annexe 3 à remettre avec la copie.

2.3.1.a) Établir un tableau descriptif de l'évolution du système avec l'état initial, un état intermédiaire et l'état du système à la date $t = 60 \text{ min}$.

2.3.1.b) Donner la relation entre la quantité n d'éthanoate de pentyle et l'avancement x .

2.3.2.a) Définir la vitesse volumique de la réaction de formation de l'éthanoate de pentyle

2.3.2.b) Comment évolue cette vitesse de réaction au cours du temps ?

Quel facteur cinétique permet d'expliquer cette évolution ?

2.3.2.c) Quel est l'état du système à partir de $t = 50 \text{ min}$?

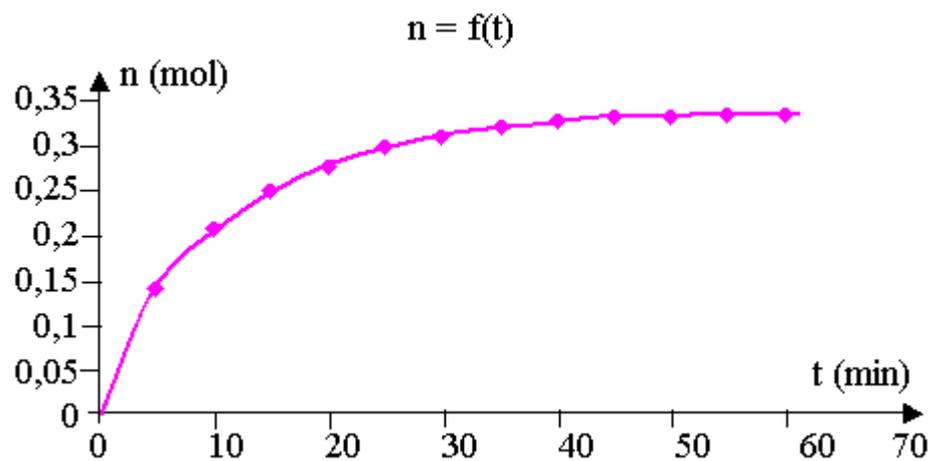
2.3.3) Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Le déterminer graphiquement.

2.3.4) On considère maintenant le cas où la synthèse est faite sans ajout d'acide sulfurique.

2.3.4.a) Comment évolue le temps de demi-réaction par rapport à celui de la question précédente ?

2.3.4.b) Tracer sur le graphique de la figure 1, annexe 3 à remettre avec la copie, l'allure de la courbe représentant l'évolution au cours du temps de la quantité n d'éthanoate de pentyle lorsqu'il n'y a pas d'ajout d'acide sulfurique dans le milieu réactionnel.

On précisera l'état final du système.



Annexe 3 (à remettre avec la copie)