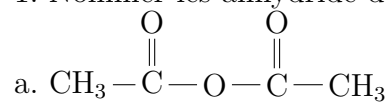


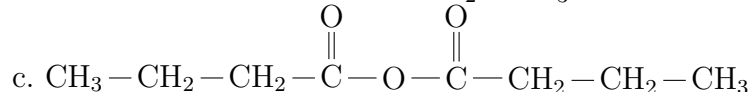
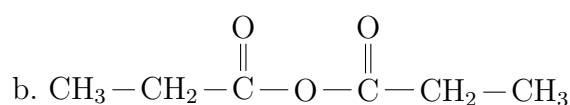
Chimie organique : exercices

Contrôle de l'évolution d'un synthèse

Exercice 1

1. Nommer les anhydride d'acide suivants :





2. Donner l'équation de réaction et nommer les produits obtenus lorsqu'on fait réagir : a. le propan-2-ol et l'anhydride éthanoïque
b. l'anhydride propanoïque et l'éthanol
c. le 2-méthylpropan-2-ol et l'anhydride éthanoïque .

Exercice 2

On met le propanoate de méthyle en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium .

1. Écrire l'équation de la réaction proposée
2. Nommer les composés obtenus .
3. Rappeller les caractéristiques de cette réaction .

Exercice 3

L'oléine est le triester de l'acide oléique $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ et le glycérol (propane-1,2,3-triol) ; on la rencontre dans l'huile d'olive .

1. Écrire la formule semi-développée de l'oléine .
2. Écrire l'équation de réaction de l'oléine avec une solution d'hydroxyde de sodium et nommer les produits obtenus . Identifier le savon .

Exercice 4 : Saponification du beurre

La butyrique est un corps gras présent dans le beurre . C'est un triglycéride provenant de la réaction entre le glycérol et l'acide butanoïque (ou butyrique) .

- 1.a Donner la formule semi-développée de la butyrique .
 - b. Calculer sa masse molaire .
2. On réalise un montage à reflux en plaçant dans un ballon une masse $m = 10\text{g}$ de butyrique en présence d'un excès d'hydroxyde de sodium .
Écrire l'équation de la réaction . comment se nomme(nt) le(s) produit(s) obtenu(s) .
3. Après refroidissement, on verse le mélange réactionnel dans une solution saturée de chlorure de sodium. On recueille après séchage un solide pâteux de masse $m = 8,3\text{g}$. Quel est l'intérêt d'utiliser une solution saturée de chlorure de sodium ? Comment se nomme cette opération ?
4. déterminer le rendement de la réaction .

Données : les masses molaires atomiques en g/mol :

$$M(\text{H}) = 1,0; M(\text{C}) = 12,0; M(\text{O}) = 16; M(\text{Na}) = 23$$

Glycérol : propane-1,2,3-triol .

Exercice 5 : Préparation d'un ester par deux méthodes

Au laboratoire , on prépare un ester, éthanoate de butyle , par deux méthodes , afin de comparer les rendements obtenus

Méthode 1 : un mélange stœchiométrique de butan-1-ol et d'acide éthanoïque est chauffé à reflux durant 20 minutes, en présence d'un catalyseur et de quelques grains de pierre ponce. La masse d'ester formé est de 42g .

Méthode 2 : un mélange stœchiométrique de butan-1-ol et d'anhydride éthanoïque est chauffé à reflux durant 10 minutes en présence de quelques grains de pierre ponce. La masse d'ester formé est de 59 g.

Dans les deux méthodes utilisées , le mélange initial contient la même quantité de matière de butan-1-ol.

- 1.a Donner la formule semi-développées de tous les réactifs présents dans le texte.
 - b. Entourer les groupes caractéristiques sur les formules et donner le nom des familles de composés correspondantes.
 - 2.a Écrire l'équation chimique de la réaction mise en jeu dans la méthode 1 .
 - b. Quel est le nom de cette réaction et quelles sont les caractéristiques de la transformation associée ?
 - c. Représenter le montage utilisé pour réaliser le chauffage à reflux .
 3. Écrire l'équation chimique de la réaction mis en jeu dans la méthode 2 .
 4. Donner la différence fondamentale existant entre les deux transformations. On justifiera cette différence.
 - 5.a Dresser les tableaux d'avancements relatifs aux deux transformations réalisées et montrer que l'avancement à l'équilibre est plus important dans le cas (2) que dans le cas (1)
 - b. Conclure quant à la meilleure méthode de préparation de l'ester .
 6. On cherche à améliorer le rendement de la transformation mis en jeu dans la méthode (1) . Un distillation de l'ester s'avère impossible à réaliser : on n'obtient pas l'ester pur, mais avec des traces de butan-1-ol et d'acide éthanoïque .
- Expliquer ce résultat en utilisant le tableau ci-dessous et proposer une autre méthode , en la justifiant sans calcul .

Données :

	butan-1-ol	Éthanoate de butyle	acide éthanoïque
T ébullition ($^{\circ}C$)	117,5	126,0	118
masse molaire (g/mol)	74,0	116,0	60,0

Exercice 6 : identification d'un ester

On a préparé à partir d'un alcool et d'un acide à chaîne carbonée saturée, un ester E de masse molaire 88 g/mol .

1. Quelle est sa formule brute ? En déduire toutes les formules semi-développées possibles .
 2. Pour identifier cet ester , on en saponifie 4,40 g ; on obtient , après acidification de la solution , deux composés A et B . Par distillation du mélange ainsi obtenu , on récupère une masse $m(B) = 2,98g$.
- B peut facilement être oxydé en cétone par une solution acide de permanganate de potassium .
- a. Quelle est la nature chimique de B ?

- b. En admettant que toutes les étapes de la synthèse ont un rendement de 100%, quelle quantité de B obtient-on ? En déduire sa masse molaire , sa formule brute et sa formule semi-développée .
- c. identifier alors l'ester E et écrit l'équation de sa saponification .

Exercice 7 : Dosage par excès de l'aspirine

On introduit trois comprimés identiques d'aspirine dans un ballon de 250 mL , on ajoute un volume $V_0 = 50,0\text{ml}$ d'une solution de soude à $C_0 = 0,500\text{mol/l}$, on chauffe ce mélange à reflux pendant une dizaine de minutes et on laisse refroidir, toujours sous reflux .

On verse la solution obtenue dans une fiole jaugée de 250ml , on ajoute les eau de rinçage du ballon utilisé, puis on complète à 250ml avec de l'eau distillé . On bouche et on homogénéise : soit (S) la solution obtenue . On rince , puis on remplit , une burette graduée avec (S) .

On prélève un volume $V_A 10,0\text{ml}$ d'une solution d'acide chlorhydrique à $C_A = 0,100\text{mol/l}$ et on l'introduit , avec quelques gouttes de phénolphtaléine et un barreau aimanté , dans un erlenmeyer placé sur un agitateur magnétique . on ajoute alors progressivement et en agitant , la solution (S) contenue dans la burette jusqu'au virage de l'indicateur coloré. Soit $V_1 = 17,4\text{ml}$ le volume alors versé .

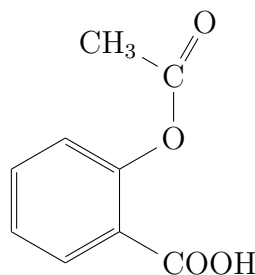
1. Faire un schéma annoté du dispositif expérimental utilisé pour le chauffage à reflux.
2. Comment alors peut-on prélever le volume V_0 ?
3. À l'aide de la formule de l'aspirine donnée , déterminer les deux réactions qui se produisent lors du chauffage à reflux . Écrire l'équation de la réaction globale.
- 4.a Quelles sont les formes qui prédominent dans le mélange réactionnel lors du virage de la phénolphtaléine ?
- b. En déduire qu'à ce stade l'équation de la réaction globale du titrage peut s'écrire : $H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightleftharpoons 2H_2O(l)$. Déterminer sa constante .
5. Déterminer la concentration $[HO^6]$ en ions hydroxydes de la solution (S) et la quantité n_s d'ions hydroxyde qu'elle contient.
6. En déduire que la masse m_{asp} d'acide acétylsalicylique contenue dans un des comprimés d'aspirine vaut :

$$m_{asp} = (n_0(HO^-) - n_s) \cdot \frac{M(asp)}{6}$$

et faire l'application numérique .

Données :

Zone de virage de la phénolphtaléine : incolore pour $pH = 8,2$; rose violacée pour $pH = 10,0$
 $pK_A(HO - C_6H_4COOH/HO - C_6H_4COO^-) = 3$ et $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-) = 4,8$
 la formule développée de l'aspirine :



Exercice 8 : Sujet bac 2010 juin

Partie I : Étude de l'hydrolyse d'un ester .

Deux composés organiques (A) éthanoate de 3-méthylbutyle et (B) butanoate de propyle ont même formule chimique globale $C_7H_{14}O_2$, et ils partagent le même groupement caractéristique ; mais non pas la même formule développée .

formule semi-développée de (A)	formule semi-développée de (B)
$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}_2 \end{array} $

Le composé (A) se caractérise par le goût et l'odeur du banane et utilisé comme composé additif dans l'industrie alimentaire , mais pour le composé (B) est utilisé dans la synthèse des parfums .

Données :

Masses molaires moléculaires : $M(A) = M(B) = 130\text{g/mol}$ et $M(H_2O) = 18,0\text{g/mol}$;
 masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,00\text{g/ml}$; la masse volumique du composé (A) $\rho(A) = 0,870\text{g/ml}$;

Constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ à 25°C : $K_A = 1,80 \times 10^{-5}$

Produit ionique de l'eau à 25°C : $K_e = 1,00 \times 10^{-14}$.

I. Le groupement caractéristique :

1. Quel groupement caractéristique mis en commun entre les deux composés (A) et (B) .
2. Donner la formule semi-développée de l'acide et de l'alcool qui peuvent nous permettre de synthétiser le composé (A) .

II. Étude de l'hydrolyse du composé (A)

On dissout $30,0\text{ml}$ d'éthanoate de 3-méthylbutyle dans un volume d'eau pour obtenir un mélange réactionnel de volume 100ml . On fait distribuer $50,0\text{ml}$ de ce mélange à 10 bécher , de tel sorte que chaque bécher doit contenir $5,00\text{ml}$ de ce mélange réactionnel et on conserve le reste du mélange $50,0\text{ml}$ dans une fiole .

À l'instant $t = 0$, on place les dix béchers et la fiole dans un bain marie de température constante θ .

À l'instant t on fait sortir un bécher du bain marie , on le met dans l'eau glacée et puis on dose la quantité n de l'acide formé avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_B . On réalise ce dosage en présence d'un indicateur coloré convenable .
 On recommence le même dosage aux restes des béchers dans des instants différents .
 On note V_{BE} le volume de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté à l'équivalence .

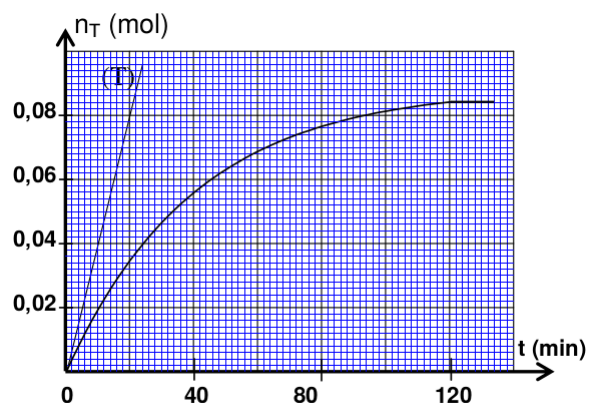


figure 1

Les résultats obtenus nous permettent de conclure la courbe d'évolution de la quantité n_T d'acide formé dans la fiole en fonction du temps $n_T = f(t)$. Figure 1 .

1. Réaction de dosage

1.1 Écrire l'équation de la réaction de dosage ;

1.2 Exprimer la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction de dosage en

fonction de la constante d'acidité K_A du couple CH_3COOH/CH_3COO^- et K_e et calculer la valeur de K .

1.3 On considère que la réaction de dosage est totale.

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

En déduire, en fonction de C_B et V_{BE} , la quantité n_T d'acide formé dans la fiole en même instant et même température θ .

2. Réaction d'hydrolyse ;

2.1 Quelles sont les caractéristiques de la réaction d'hydrolyse ? 2.2 Calculer les quantités de matière initiales, $n(A)_i$ du composé (A) et $n(H_2O)_i$ de l'eau dans la fiole.

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

2.4 La droite T représente la tangente à la courbe $n_T = f(t)$ à l'instant $t=0$. (voir figure) Déterminer la valeur de la vitesse volumique de la réaction qui se produit dans la fiole à $t = 0$.

2.5 Expliquer comment la vitesse volumique de la réaction évolue -t-elle au cours du temps ? quelle est la facteur cinétique responsable de cette évolution ?

Partie II : la synthèse d'un ester .

Pour comparer l'action de chacun des deux composés ; l'acide butanoïque et anhydride butanoïque sur propan-1-ol, on réalise deux synthèses en utilisant l'appareil représenté au figure 2.

* La première synthèse : on introduit dans un ballon une quantité n_i de propan-1-ol et une quantité en excès d'acide butanoïque ;

* la deuxième synthèse : on introduit dans un ballon la même quantité n_i de propan-1-ol et une quantité en excès d'anhydride butanoïque ;

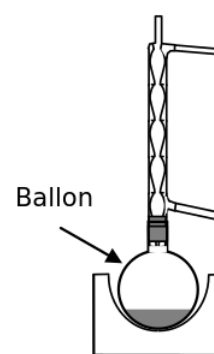


figure 2

Les deux courbes expérimentales (1) et (2) représentent successivement l'évolution de l'avancement de la réaction au cours de la première synthèse et l'évolution de l'avancement de la réaction au cours de la deuxième synthèse. (figure 3)

1. Donner le nom de l'appareil utilisé et justifier le choix de cet appareil.

En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de réaction qui se produit au cours de la deuxième synthèse.

Déterminer, à partir de ces deux courbes expérimentales (1) et (2) le rendement de la première analyse

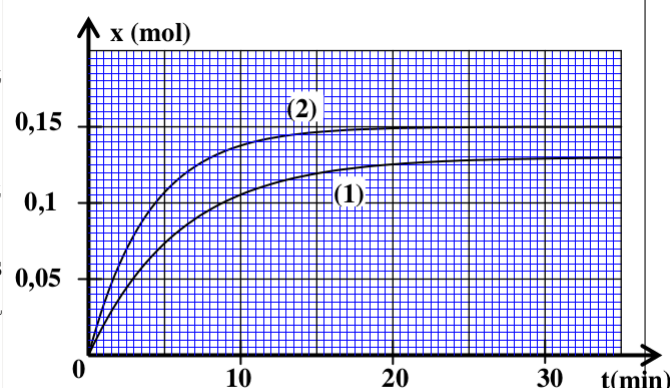


figure 3

Exercice 9 : Sujet bac 2009 juin

Partie I : contrôle du pourcentage d'un élément chimique dans un produit in-

industriel .

La plus part des produits industriels azotiques sont utilisés dans le domaine d'agriculture car ils contiennent l'élément chimique azote considéré comme l'un des éléments nécessaire à la fertilisation du sol .

Le produit industriel contient le nitrate d'ammonium $NH_4NO_3(s)$ très soluble dans l'eau que l'on peut considérer comme une transformation totale , modéliser par l'équation suivante :



Le fabricant indique sur le sac contenant le produit industriel azotique le pourcentage massique X de l'élément chimique azote existant dans ce produit : $X = 27\%$.

Le but de cette exercice de vérifier cette valeur $X = 27\%$.

Données :

$$M(H) = 1g/mol; M(N) = 14g/mol; M(O) = 16g/mol$$

Toutes les mesures de pH sont faites à la température de $25^\circ C$.

Le produit ionique de l'eau à $25^\circ C$ est $K_e = 10^{-14}$

La constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3 est $pK_A = 9,20$

1. Étude d'une solution aqueuse de nitrate d'ammonium $NH_4^+(aq) + NO_3^-(aq)$

On prend un volume V_S de la solution aqueuse (S) de nitrate d'ammonium de concentration molaire $C = 4,00 \times 10^{-2} mol/l$. La mesure du pH de cette solution donne $pH = 5,30$

1.1 Écrire l'équation de la réaction d'ion ammonium avec de l'eau .

1.2 Calculer le taux d'avancement final τ de cette transformation . Quelle est votre conclusion ?

1.3 Vérifier que la valeur de la constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3 est $pK_A = 9,20$;

2. Détermination du pourcentage massique X de l'élément azote dans le produit industriel .

On dissout dans l'eau pure un échantillon du produit industriel azotique de masse $m = 5,70g$, on obtient une solution aqueuse (S_A) de volume $V = 250ml$.

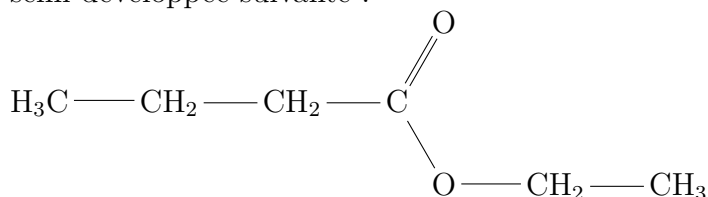
On prélève un volume $V_{A=20,0ml}$ de la solution (S_A) et on dose les ions ammonium qui existent par une solution aqueuse (S_B) d'hydroxyde de sodium $Na^+(aq) + HO^-(aq)$ de concentration molaire $C_B = 0,200 mol/l$, On atteint le point d'équivalence lorsqu'on verse un volume $V_{BE} = 22,0ml$ de la solution (S_B).

2.1 Écrire l'équation de la réaction du dosage .

2.2 Déterminer la quantité de matière $n(NH_4NO_3)$ de nitrate d'ammonium qui existent dans l'échantillon étudiée , et vérifier la valeur X du pourcentage massique de l'élément azote contenu dans le produit industriel étudié .

Partie II : préparation d'un odeur d'ananas

La plus part des fruits contiennent des esters qui sont caractérisés par des odeurs ou des arômes , par exemple l'odeur d'ananas , est celui de butanoate d'éthyle de formule semi-développée suivante :

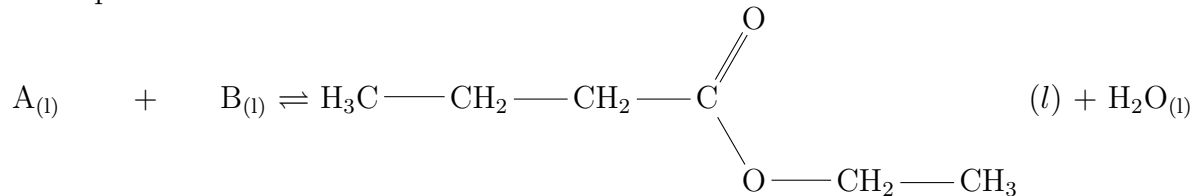


Pour satisfaire le besoin de l'industrie alimentaire de cet ester , on utilise un ester synthétiser équivalent à l'ester naturel extrait de l'ananas , d'une façon très facile et moins coûteuse .

Données :

$$M(H) = 1g/mol; M(C) = 12g/mol; M(O) = 16g/mol$$

1. On obtient le butanoate d'éthyle par la réaction de l'acide carboxylique (A) avec un alcool (B) en présence de l'acide sulfurique , cette transformation est modélisée par l'équation chimique suivante :



1.1 quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

1.2 identifier les formules semi-développées de l'acide carboxylique (A) et de l'alcool (B)

2. On chauffe à reflux le mélange équimolaire , formé de 0,30mol d'acide carboxylique (A) et 0,30mol d'alcool (B) en présence de l'acide sulfurique .

À l'équilibre chimique on obtient 23,2g du butanoate d'éthyle .

2.1 A l'aide d'un tableau d'avancement de la réaction, déterminer :

a) la valeur de la constante d'équilibre K associée à l'équation de la réaction étudiée .

b) la valeur du rendement r de cette réaction.

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