

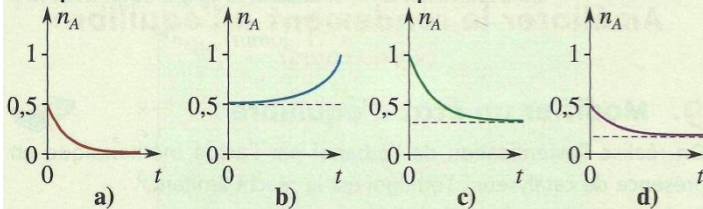
Applications directes

Connaître les caractéristiques des réactions d'estérification et d'hydrolyse

(§ 1 du cours)

1. Identifier des graphes $n(\text{acide}) = f(t)$

On réalise une estérification en faisant réagir 0,50 mol d'alcool et 0,50 mol d'acide carboxylique. L'analyse de la composition du mélange au cours du temps permet de tracer $n(\text{acide}) = n(A) = f(t)$. Parmi les courbes proposées ci-dessous, laquelle peut correspondre à l'expérience réalisée ? Justifier votre réponse.



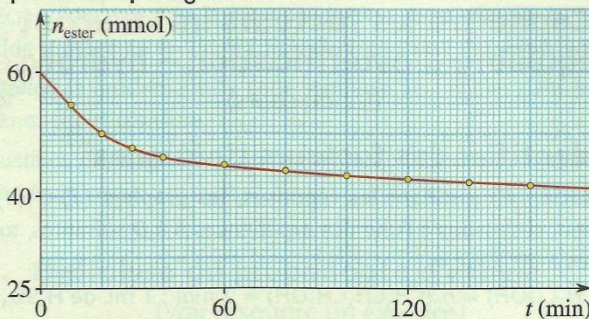
3. Exploiter un graphe $n_{\text{ester}} = f(t)$

On réalise un mélange équimolaire de méthanoate d'éthyle et d'eau et on le répartit entre diverses ampoules identiques scellées que l'on porte à 150 °C.

L'analyse de ces mélanges réactionnels au cours du temps permet de tracer le graphe $n_{\text{ester}} = f(t)$ ci-après.

- Écrire l'équation de la réaction.
- Tracer le graphe $n_{\text{acide}} = g(t)$.
- Quelles caractéristiques de la réaction d'hydrolyse d'un ester mettent en évidence ces deux graphes ?
- Déterminer le taux d'avancement du système pour $t = 1,00$ h, puis le taux d'avancement final.

Pourquoi n'est-il pas égal à 100 % ?



4. Connaître la réaction d'estérification

Pour chaque question, choisir la ou les bonne(s) réponse(s).

- La réaction d'estérification est une réaction :
 - instantanée ;
 - spontanée ;
 - limitée ;
 - qui conduit à un état d'équilibre.
- Lorsque l'équilibre est atteint :
 - plus aucune réaction chimique ne se déroule dans le milieu réactionnel ;
 - les vitesses d'estérification et d'hydrolyse sont égales ;
 - les vitesses d'estérification et d'hydrolyse sont nulles.

5. Calculer un rendement

Pour chaque question, choisir la ou les bonne(s) réponse(s).

1. On réalise l'estérification de $n_i(\text{acide}) = 200$ mmol et de $n_i(\text{alcool}) = 100$ mmol, en présence d'ions H^+ . À l'équilibre on obtient $n_f(\text{ester}) = 84$ mmol. Le rendement ρ de cette synthèse vaut :

- $\rho = n_f(\text{ester})/n_i(\text{acide})$;
- $\rho = n_f(\text{ester})/n_i(\text{alcool})$;
- $\rho = 16\%$;
- $\rho = 84\%$.

2. On réalise l'hydrolyse d'une quantité $n_i(\text{ester}) = 100$ mmol et d'une quantité $n_i(\text{eau}) = 1,00$ mol en présence d'ions H^+ ; à l'équilibre on obtient $n_f(\text{ester}) = 25$ mmol. Le rendement ρ de cette hydrolyse vaut :

- $\rho = n_f(\text{ester})/n_i(\text{ester})$;
- $\rho = n_f(\text{acide})/n_i(\text{ester})$;
- $\rho = n_i(\text{alcool})/n_i(\text{ester})$;
- $\rho > 33\%$.

6. Déterminer et utiliser une constante d'équilibre

(voir les difficultés du chapitre)

On étudie la synthèse d'un ester E en faisant réagir $n_1(0)$ mol d'acide éthanoïque et $n_2(0)$ mol de propan-1-ol ; dans son état d'équilibre le système de volume V , contient $n_{1\text{éq}} = 0,18$ mol d'acide éthanoïque et $n_{2\text{éq}} = 0,11$ mol de propan-1-ol, $n_{3\text{éq}} = 0,28$ mol d'ester et $n_{4\text{éq}} = 0,28$ mol d'eau.

- Écrire l'équation de la réaction et nommer l'ester E .
- Écrire l'expression du quotient de réaction Q_r des quantités de matière des espèces.
- Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.
- En utilisant éventuellement un tableau d'avancement déterminer les valeurs de $n_1(0)$ et de $n_2(0)$.
- Définir, puis calculer le rendement de cette synthèse.

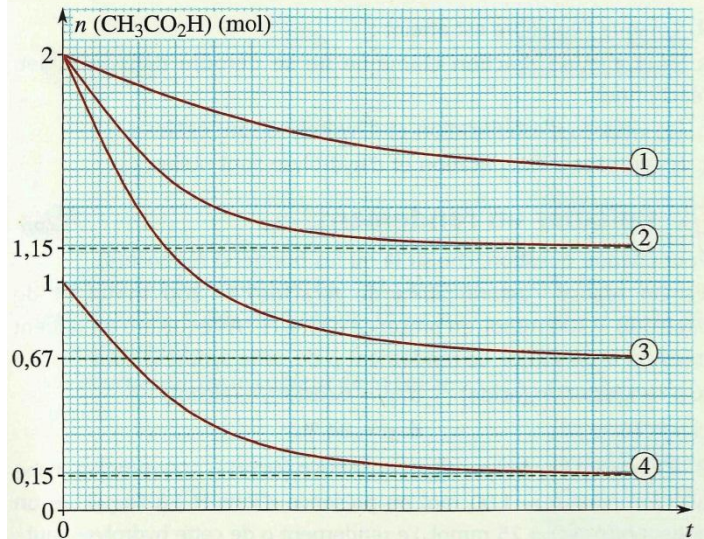
Connaître les facteurs influençant l'équilibre d'estérification – hydrolyse

(§ 2 du cours)

7. Identifier des facteurs cinétiques

1. Associer, en justifiant les réponses, les graphes (1) à (4) du document ci-dessous à l'une des expériences A à D suivantes, toutes réalisées à 70 °C.

- $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 .
 - $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2$ mol ; $n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 1$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 .
 - $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1$ mol ; $n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 .
 - $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3) = 2$ mol ; pas de H_2SO_4 .
- On rappelle qu'à partir de mélanges stœchiométriques de réactifs, le rendement d'une estérification est de 67 % avec un alcool primaire, de 60 % avec un alcool secondaire et de 5 % avec un alcool tertiaire.



2. Rajouter sur le document, en les justifiant, les allures des graphes correspondant aux expériences suivantes :

- $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 ; 100 °C.
- $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 ; 70 °C.
- $n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 ; 70 °C.
- $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0((\text{CH}_3)_3\text{CHOH}) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 ; 70 °C.

8. Connaître l'effet de certains facteurs cinétiques

On étudie l'équilibre d'estérification – hydrolyse d'un mélange constitué d'acide éthanoïque et d'éthanol en faisant varier les conditions expérimentales.

- Rappeler l'influence d'une élévation de température sur :
 - le taux d'avancement final ;
 - la durée nécessaire pour atteindre cet équilibre.
- Mêmes questions pour l'influence d'un catalyseur.

3. Quelle est la valeur du rendement à l'équilibre lorsque le mélange initial est stœchiométrique ?

4. Sachant que lorsque $n_0(\text{alcool}) = 2n_0(\text{acide})$, le rendement est de 84 %, tracer l'allure des graphes donnant :

$$n(\text{ester}) = f(t) \text{ et } n(\text{acide}) = g(t)$$

dans les expériences A à E :

Expérience	$n_0(\text{acide})$	$n_0(\text{alcool})$	$t(^{\circ}\text{C})$	catalyseur
A	1,00	1,00	30	non
B	1,00	1,00	30	oui
C	1,00	1,00	50	oui
D	1,00	2,00	60	oui
E	2,00	2,00	80	oui

Améliorer le rendement à l'équilibre (§ 3 du cours)

9. Modifier un état d'équilibre



On réalise l'estérification de l'éthanol par l'acide méthanoïque en présence de catalyseur ; l'éthanol est le réactif limitant.

1. Écrire l'équation de la réaction.

2. Parmi les procédés suivants, quels sont ceux qui permettent d'améliorer le rendement à l'équilibre :

- augmenter la quantité de catalyseur ?
- éliminer l'eau formée ?
- élever la température ?
- introduire l'acide méthanoïque en excès ?
- mettre initialement du méthanoate d'éthyle dans le mélange ?

10. Déplacer l'équilibre d'estérification – hydrolyse

1. Expliquer pourquoi la distillation de l'ester au fur et à mesure de sa formation permet, lorsque cette opération est possible, d'améliorer le rendement de sa synthèse.

2. On synthétise les esters A, B, C et D mettant en jeu les réactifs suivants (les températures d'ébullition des esters et des réactifs étant indiquées entre parenthèses) :

A (31 °C) : méthanol (65 °C) et acide méthanoïque (101 °C) ;

B (213 °C) : éthanol (78 °C) et acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}$ (249 °C)

C (127 °C) : butan-1-ol (118 °C) et acide éthanoïque (118 °C) ;

D (54 °C) : éthanol (78 °C) et acide méthanoïque (101 °C).

- Écrire la formule des esters synthétisés et donner leur nom.
- Quelle est la température d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique ?
- Indiquer les esters qui pourront, a priori, être distillés lors de leur synthèse afin d'améliorer le rendement de celle-ci.

3. L'éthanoate d'éthyle bout à 77 °C. Après avoir recherché les réactifs nécessaires à sa synthèse et leurs températures d'ébullition, indiquer s'il apparaît réaliste de distiller le mélange réactionnel au fur et à mesure de l'estérification pour améliorer le rendement de la synthèse.

Exercices expérimentaux ou documentaires

19. Synthèse d'un additif alimentaire à odeur de rhum

(voir exploiter un énoncé)

Le rhum est une boisson alcoolisée, fabriquée à partir de la canne à sucre. Chaque rhum a ses particularités gustatives dues à divers facteurs : variétés de cannes, lieux de cultures...

Seules certaines boissons alcoolisées, directement issues de la canne ont droit à l'appellation « rhum ».

L'industrie alimentaire met sur le marché de nombreux produits à odeur de rhum mais, pour des raisons économiques, beaucoup ne contiennent pas de « rhum ». Ces produits tiennent leur odeur d'une molécule (notée Y) que l'on peut obtenir par synthèse.

Formule développée de l'ester Y : $\text{H-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Données :

Espèces	Masse molaire (g . mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)
A	46,0	101
B	46,0	78
Y	74	55
W	18	100

1. Transformation 1 d'un mélange d'acide carboxylique (A) et d'alcool primaire (B)

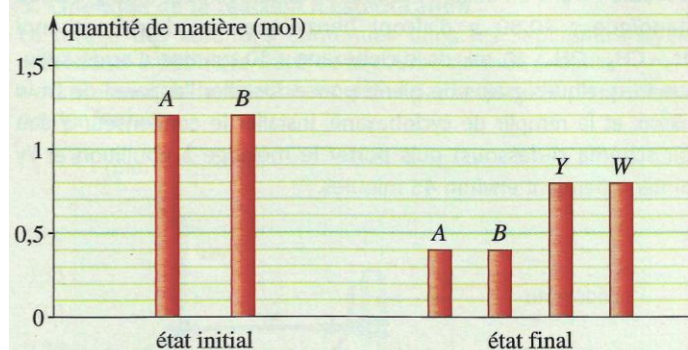
a. Donner, en formules semi-développées, l'équation de la réaction de synthèse de Y. De façon simplifiée, elle sera notée : $A + B = Y + W$.

b. Nommer Y.

Dans un ballon de 250 mL contenant 1,20 mol de B, 4 gouttes de solution d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 1,20 mol de A (système S_1).

On chauffe à reflux jusqu'à l'obtention de tout l'ester possible.

c. Le graphe ci-après représente les quantités de matière des réactifs et des produits dans l'état initial et dans l'état final.



L'état final est-il un équilibre chimique ? Justifier.

d. Calculer la constante de réaction K associée à cet équilibre. **SOS**

e. Recopier et compléter le tableau d'avancement en faisant apparaître x et x_f .

Équation de la réaction		$A + B = Y + W$			
État du système	Avancement x (mol)	$n_A(\text{mol})$	$n_B(\text{mol})$	$n_Y(\text{mol})$	$n_W(\text{mol})$
initial	0	1,20	1,20		
intermédiaire	x				
final	x_f				

f. Exprimer le quotient de réaction Q_r dans l'état intermédiaire où l'avancement est x.

g. Calculer l'avancement final x_f . Montrer que ce résultat est compatible avec les valeurs du graphe. **SOS**

h. Calculer le rendement η_1 de la transformation 1 (exprimé en pourcentage).

2. Transformation 2

On considère un nouveau système S_2 , que l'on chauffe à reflux. S_2 ne diffère de S_1 que par une donnée : on introduit 2,4 mol de A à la place de 1,2 mol. Quand l'équilibre est atteint, un dosage montre qu'il reste 1,4 mol de A.

a. Calculer le nouveau rendement η_2 . **SOS**

b. Comparer η_1 et η_2 et justifier.

3. Transformation 3

Le ballon contenant S_1 est maintenant équipé d'une colonne à distiller et d'un réfrigérant, permettant la récupération d'un distillat. En tête de colonne, un thermomètre permet de suivre la température. Celle-ci monte jusqu'à 55 °C environ et se stabilise pendant un certain temps. Lorsque la température monte à nouveau, on arrête le chauffage. On pèse alors le distillat recueilli : $m = 85,8$ g.

a. Donner, en justifiant, la nature du distillat obtenu.

b. Calculer le rendement η_3 . **SOS**

c. Comparer η_1 et η_3 et justifier.

D'après bac, Polynésie, juin 2003