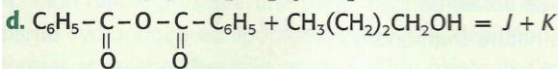
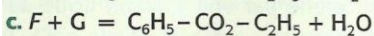
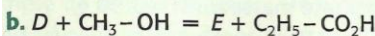
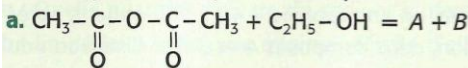


Applications directes

Réaliser la synthèse totale et rapide d'un ester (§ 1 du cours)

1. Compléter des équations d'estérification

1. Compléter les équations de synthèses d'esters ci-après :



2. Préciser ce qui distingue les réactions a. et c.

2. Chercher les réactifs

On souhaite synthétiser, avec un bon rendement et le plus rapidement possible, les esters suivants ;

a. éthanoate de méthyle ;

b. butanoate d'éthyle ;

c. éthanoate de 1-méthyléthyle.

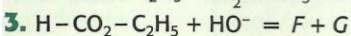
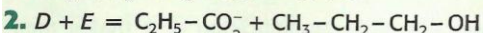
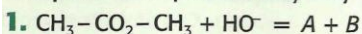
1. Écrire leurs formules semi-développées et topologiques.

2. Donner le nom et la formule semi-développée des réactifs que l'on peut utiliser pour les synthétiser.

Réaliser l'hydrolyse totale et rapide d'un ester (§ 2 du cours)

3. Écrire les équations d'hydrolyses basiques

Compléter les équations d'hydrolyse basique d'esters ci-après :



4. Comparer des hydrolyses d'ester

On souhaite réaliser l'hydrolyse du méthanoate de propyle noté E.

1. Écrire la formule semi-développée de E.

2. Proposer deux réactifs permettant d'hydrolyser E, indiquer dans chaque cas les produits formés, puis écrire les équations des réactions correspondantes.

3. Rappeler les caractéristiques de ces deux hydrolyses.

Préparer et utiliser un savon (§ 3 du cours)

5. Exploiter un protocole opératoire

L'acide butyrique, ou acide butanoïque, est un acide gras de formule $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CO}_2\text{H}$.

Le glycérol est un alcool de formule $\text{HOCH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

1. La butyrine, ou tributyrate de glycéryle, est un corps gras présent dans le beurre. Écrire sa formule semi-développée.

2. On fait réagir une masse $m = 30,0$ g de butyrine avec de la soude en excès ; après un chauffage à reflux de 30 min, le mélange obtenu est versé dans une solution saturée de chlorure de sodium. Un solide précipite.

a. Écrire l'équation de la réaction ; nommer les produits obtenus.

b. Pourquoi chauffe-t-on à reflux le mélange réactionnel ?

c. Dans quel but verse-t-on le mélange final dans de l'eau salée ? Comment s'appelle cette opération ?

d. Quelle masse maximale de solide peut-on obtenir ?



6. Interpréter l'action des savons

1. Définir les mots suivants : *hydrophile*, *lipophile*, *hydrophobe*, *lipophobe*, *amphiphile*.

2. Indiquer les caractéristiques structurales de l'ion carboxylate qui confèrent au savon des propriétés détergentes.

3. Expliquer, en s'aidant de schémas, le mode d'action d'un savon.

4. Expliquer pourquoi les savons sont peu efficaces :

a. en milieu acide ; b. avec de l'eau de mer ; c. avec des eaux dures.

5. Parmi les espèces suivantes, indiquer en justifiant la réponse, celles qui ne peuvent être utilisées pour enlever des taches d'huile et des taches de terre sur un tissu :

a. ion méthanoate : $\text{H}-\text{COO}^-$

b. ion palmitate : $\text{C}_{15}\text{H}_{31}-\text{COO}^-$

c. heptane : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$

Connaître les caractéristiques des catalyseurs (§ 4 du cours)

7. Connaître les définitions de la catalyse

Identifier les propositions exactes ; rectifier celles qui ne le sont pas :

1. Un catalyseur ne figure pas dans l'équation de la réaction.

2. Un catalyseur peut être solide.

3. Un catalyseur doit être employé en faibles concentrations en catalyse homogène.

4. Un catalyseur ne modifie pas le chemin réactionnel de la réaction considérée.

5. Un catalyseur permet d'améliorer le rendement d'une réaction.

6. La catalyse de la synthèse de l'ammoniac NH_3 en phase gazeuse par du fer solide est un exemple de catalyse homogène.

8. Analyser les caractéristiques d'un catalyseur

On réalise les quatre expériences suivantes :

Expérience 1 : chauffage de l'éthanol à 160 °C en présence d'acide sulfurique concentré (source d'ion H^+) ; il se forme de l'éthylène (ou éthène) et de l'eau.

Expérience 2 : chauffage en présence d'un catalyseur Y, d'un mélange d'éthylène et d'eau ; il apparaît de l'éthanol.

Expérience 3 : chauffage de l'éthanol à 140 °C en présence d'acide sulfurique concentré ; il se forme de l'éthoxyéthane (C_2H_5)₂O et de l'eau.

Expérience 4 : chauffage de l'éthanol à 250 °C en présence de métal cuivre ; il se forme de l'éthanal CH_3CHO et du dihydrogène.

1. Écrire les équations des réactions correspondant à ces quatre expériences. Que peut-on dire des réactions faites dans les expériences 1 et 2 ? Quel est le rôle des ions H^+ dans l'expérience 1 ?

2. En justifiant la réponse, indiquer un catalyseur Y pouvant être utilisé pour la seconde expérience.

3. Quelles caractéristiques d'un catalyseur mettent en évidence les expériences 1 et 4 ?

4. Indiquer ce qui distingue la catalyse des expériences 3 et 4.

5. Sur quelles caractéristiques du catalyseur utilisé peut-on jouer pour obtenir le plus rapidement l'état d'équilibre :

a. dans l'expérience 3 ? b. dans l'expérience 4 ?

6. Que peut-on dire des réactions des expériences 1 et 3 ? Mettent-elles en évidence le rôle sélectif du catalyseur ?

Utilisation des acquis

9. Calculer et interpréter un rendement d'estérification

On fait réagir une masse $m_1 = 20,4$ g d'anhydride éthanoïque avec une masse $m_2 = 6,40$ g de méthanol. Après chauffage à reflux, séparation, lavage, séchage et distillation de la phase organique, on isole une masse $m_3 = 12,6$ g d'ester.

1. Écrire l'équation de la réaction effectuée.

2. Déterminer le rendement de cette synthèse.

3. Pourquoi n'est-il pas de 100 % ?

10. Calculer un rendement d'hydrolyse

On réalise l'hydrolyse basique du méthanoate de butyle par une solution d'hydroxyde de potassium. Pour cela, on fait réagir $n = 0,25$ mol d'ester avec un volume V d'hydroxyde de potassium à $4,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; en fin de réaction, il est possible d'isoler une masse $m = 16,1$ g de butan-1-ol.

- Écrire l'équation de la réaction et nommer les produits obtenus.
- Déterminer la valeur minimale de V pour que l'ester soit le réactif limitant.
- Calculer le rendement de cette hydrolyse et commenter le résultat trouvé.

11. Saponification de l'acétate de pentyle

On réalise la saponification de $15,0 \text{ mL}$ d'acétate de pentyle par de la soude en excès. En fin de réaction, l'alcool formé est récupéré, séché, puis pesé ; on en obtient une masse $m = 8,1$ g.

- Écrire l'équation de cette réaction. Nommer l'alcool formé.
- Déterminer la masse maximale d'alcool que pourrait donner cette réaction. En déduire son rendement.

3. Donner deux couples de réactifs permettant de synthétiser l'acétate de pentyle.

Donnée : $\mu(\text{ester}) = 0,87 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

12. 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 $88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Quelle est sa formule brute ? En déduire toutes les formules semi-développées possibles.

2. Pour identifier cet ester, on en saponifie $4,40 \text{ g}$; on obtient, après acidification de la solution, deux composés A et B . Par distillation du mélange ainsi obtenu, on récupère une masse $m(B) = 2,98 \text{ g}$.

B peut facilement être oxydé en cétone par une solution acide de permanganate de potassium.

- Quelle est la nature chimique de B ? SOS
- 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.
- Identifier alors l'ester E et écrire l'équation de sa saponification.

13. Saponification du benzoate de propyle

On introduit dans un ballon $8,20 \text{ g}$ de benzoate de propyle, 15 mL de solution d'hydroxyde de sodium à $8,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et quelques grains de pierre ponce.

On chauffe à reflux pendant une demi-heure ; le mélange obtenu est refroidi, puis versé dans 25 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à $8,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: un solide précipite. Une fois filtré, rincé et séché, ce solide est pesé ; soit $m = 4,90 \text{ g}$ la masse trouvée.

- Faire un schéma annoté du dispositif utilisé pour la saponification.
- Écrire la formule semi-développée du benzoate de propyle. En déduire l'équation de la réaction de saponification réalisée. Nommer les produits obtenus.

3. Écrire l'équation de la réaction qui se produit lorsqu'on verse le mélange dans la solution d'acide chlorhydrique. Calculer sa constante d'équilibre K . Conclure.

4. En déduire le rendement de la saponification et la masse minimale d'alcool obtenu.

5. On réalise la chromatographie sur plaque sensible aux UV de l'acide obtenu (A), de l'acide benzoïque (B) et du benzoate de propyle (Bp).

Avec l'éluant E et la plaque utilisés : $R_f(B) = 0,4$; $R_f(Bp) = 0,7$.

Dessiner le chromatogramme obtenu sur une plaque de $30 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ (le front de l'éluant étant à 40 mm de la ligne de dépôt) dans les deux cas suivants :

- le produit A obtenu est pur ;
- le produit A est souillé par des traces d'ester .

Données : l'acide benzoïque a pour formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$; $pK_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-) = 4,2$.

14. Savon de Marseille

Un savon de Marseille contient en masse 43% d'oléate de sodium obtenu par saponification d'huile d'olive par la soude.

Cette huile renferme en masse 78% de trioléate de glycérol. L'acide oléique a pour formule $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}_2\text{H}$.

1. Écrire les formules de l'ion oléate, du glycérol, puis du trioléate de glycéryle.

2. Écrire alors l'équation de la saponification de ce triester.

3. On considère un pain de savon de 200 g .

a. Quelle quantité d'oléate de sodium renferme-t-il ?

b. En déduire le volume minimal d'huile d'olive nécessaire à la synthèse de ce pain de savon. On admettra que le trioléate de glycéryle est la seule source d'ions oléate. SOS

4. L'ion oléate présente une partie hydrophile ou lipophile et une partie hydrophobe ou lipophile. Rappeler la définition de ces quatre termes et préciser à quelle partie de l'ion oléate ils s'appliquent.

5. On représente schématiquement l'ion oléate par : $\sim\sim\sim\text{O}$; en utilisant cette représentation, expliquer à l'aide de schémas le pouvoir nettoyant du savon sur :

- des taches de graisses ; SOS
- des taches de terres, salissures minérales ioniques.

Donnée : $\mu(\text{huile d'olive}) = 0,92 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

15. Réaction catalysée ou non ?

(voir les difficultés du chapitre)

Dans un tube à essais contenant 2 mL de solution de nitrate de potassium, $\text{K}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$, à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, on introduit un petit fil de cuivre. Aucune réaction ne semble se produire.

On ajoute alors quelques gouttes d'une solution concentrée d'acide nitrique, $\text{H}^+(\text{aq}) + \text{NO}_3^-(\text{aq})$; un gaz se dégage et la solution bleuit progressivement. Le gaz formé est du monoxyde d'azote NO ; au contact du dioxygène de l'air il donne du dioxyde d'azote NO_2 roux.

1. Cette réaction met en jeu les couples d'oxydoréduction $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$ et $\text{NO}_3^-(\text{aq}) / \text{NO}(\text{g})$; après avoir écrit leur demi-équation d'oxydoréduction, écrire l'équation de la réaction qui se produit lors de l'ajout de la solution concentrée d'acide nitrique.

2. L'ion $\text{H}^+(\text{aq})$ est-il un catalyseur de cette réaction ?

