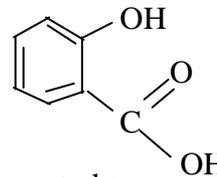




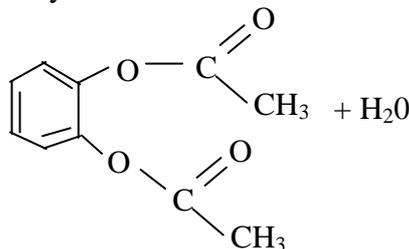
Correction des exercices du chapitre 12

Exercice n°12 p 260 :

- a. Dans cette molécule, on rencontre :
Un groupe carboxyle -COOH en haut à droite
Un groupe ester -COO- en bas à droite
- b. L'hydrolyse de l'aspirine donne un acide et un alcool :
On obtient alors l'acide acétique CH_3COOH et l'acide salicylique

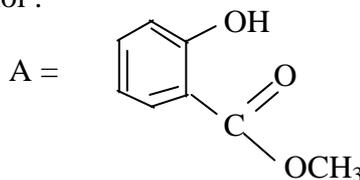


- c. L'estérification va nous donner un **mélange d'ester et d'eau**. L'ester est obtenue par **estérification de la fonction acide de l'acide acétylsalicylique**. Le groupe qui vient se greffer à la place du OH de la fonction COOH sera le groupe méthyl venant du méthanol. On obtient :

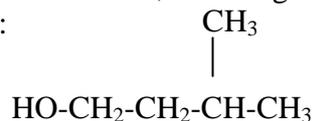


Exercices n°14 p 260 :

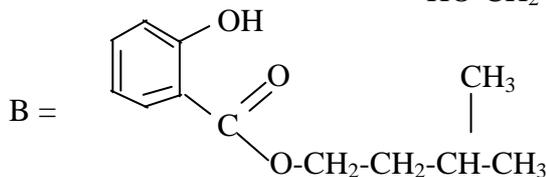
- a. Salicylate de méthyle signifie que l'acide avec lequel on a obtenu cet ester est l'acide salicylique et que l'alcool est le méthanol :



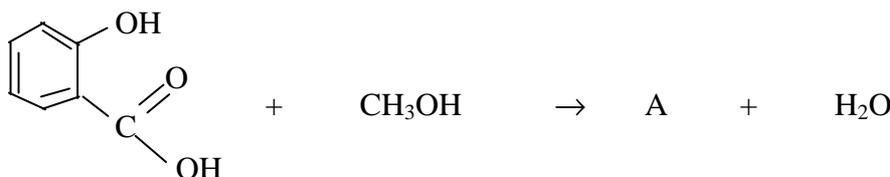
L'acide de départ est toujours l'acide salicylique pour le deuxième ester, mais le groupe qui vient de l'alcool n'est plus CH_3 car l'alcool amylique a cette formule :



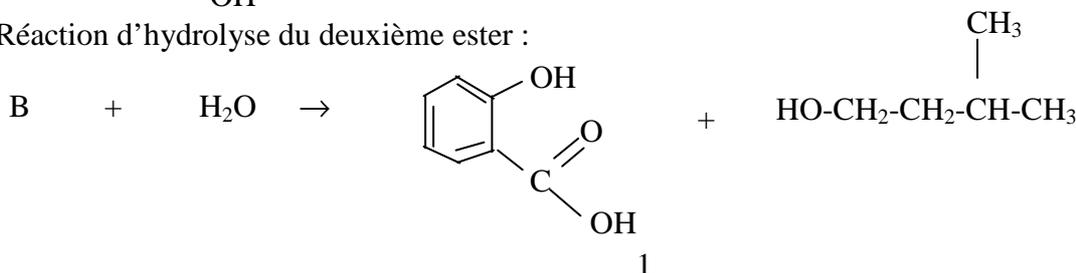
Du coup l'ester est le suivant :

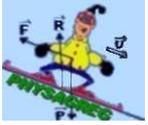


- b. Réaction de préparation du premier ester :



- c. Réaction d'hydrolyse du deuxième ester :



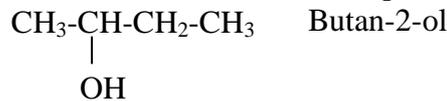


Exercices n°19 p 261 :

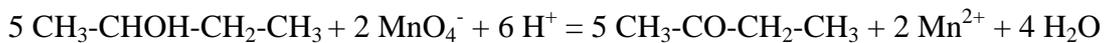
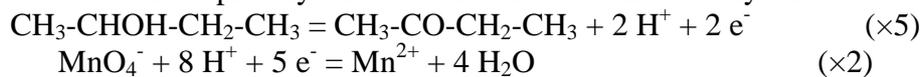
- 1) a. Monoalcool = un seul groupement OH ; saturé = pas de double liaison.
L'alcool est de formule R-OH avec R un groupe alkyl de formule : C_nH_{2n+1}
Trouvons la masse molaire moléculaire de R : $M(R) = 74 - (16 + 1) = 57 \text{ g/mol}$
Cette masse correspond au groupe alkyl C_4H_9 : $12 \times 4 + 9 = 57$.

La formule brute de l'alcool est $C_4H_{10}O$

- b. Les tests indiqués dans cette question nous permettent de savoir que lorsque l'on oxyde cet alcool, on obtient une cétone et non un aldéhyde. La fonction OH n'est donc pas en bout de chaîne, elle est alors forcément en position 2, d'où :

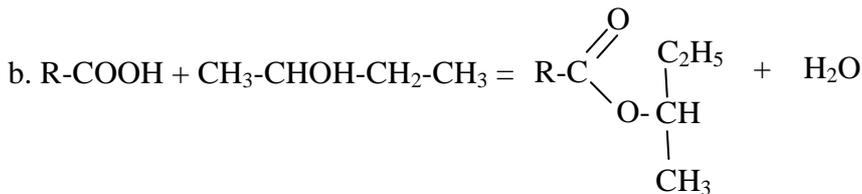


L'alcool est le réducteur d'un couple oxydoréducteur dont la cétone est l'oxydant :



B est la butanone.

- 2) a. La réaction est une estérification, cette transformation est lente et limitée.



L'ester formé ayant pour formule brute $C_5H_{10}O$, Le groupe R est forcément un H unique :
L'acide utilisé pour cette estérification est donc l'acide méthanoïque.
L'ester formé se nomme donc le méthanoate de butyle.

Exercice n°22 p 261 :

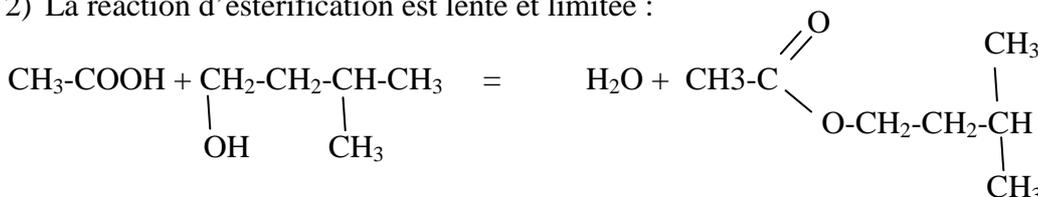
1^{ERE} ETAPE :

- 1) L'ester formé se nomme éthanoate de 3-méthylbutyle.

Éthanoate signifie que l'acide de départ est l'acide éthanoïque : $\text{CH}_3\text{-COOH}$

3-méthylbutyle signifie que l'alcool de départ est le 3-méthylbutan-1-ol : $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-CH}_3$
C'est un alcool primaire.

- 2) La réaction d'estérification est lente et limitée :



- 3) Un mélange est équimolaire lorsque l'on est en présence le même nombre de moles de chaque réactifs :

$$n_{\text{alcool}} = \frac{m_{\text{al}}}{M_{\text{al}}} = \frac{\rho_{\text{al}} \times V_{\text{al}}}{M_{\text{al}}} = \frac{8.10 \times 10^2 \times 44.0 \times 10^{-3}}{88.0} = 4.05 \times 10^{-1} \text{ mol} = n_{\text{acide}}$$

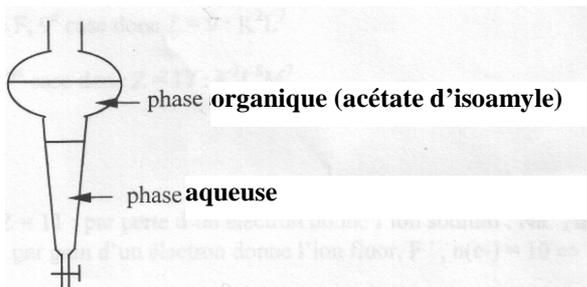
$$n_{\text{ac}} = \frac{\rho_{\text{ac}} \times V_{\text{ac}}}{M_{\text{ac}}} \quad \text{d'où} \quad V_{\text{ac}} = \frac{n_{\text{ac}} \times M_{\text{ac}}}{\rho_{\text{ac}}} = \frac{4.05 \times 10^{-1} \times 70.0}{1.05 \times 10^{-3}} = 27 \times 10^{-2} \text{ L} = 27 \text{ mL}$$



- 4) Le rôle de la pierre ponce est de réguler l'ébullition et d'homogénéiser le mélange.
- 5) a. Le but de l'ajout d'acide sulfurique est de catalyser la réaction pour augmenter sa vitesse.
b. On chauffe le mélange pour augmenter davantage la vitesse de réaction.
c. Le but du réfrigérant à boules est de ne pas perdre de matière.

2^{EME} ETAPE :

1)



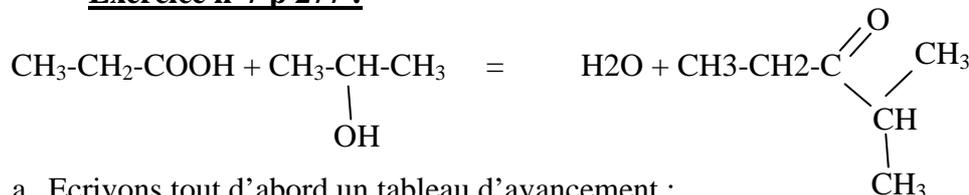
La masse volumique de l'ester est inférieure à celle de l'eau, on va donc retrouver la phase organique contenant l'ester en haut de l'ampoule et la phase aqueuse en bas.

- 2) C : Chauffe ballon ; D : Ballon ; E : Colonne Vigreux ; F : Réfrigérant droit ; G : Erlenmeyer.
- 3) Car le but de la distillation est de conserver l'ester dans le ballon. En chauffant, on va d'abord évaporer l'acide (118°C) puis l'alcool (128°C) et on surveillera la température pour ne pas arriver à la température d'ébullition de l'ester (143°C).
- 4) a. Si la réaction est totale on obtient une quantité de matière d'ester égale à la quantité de matière des réactifs : $n_{\text{ester obtenu}} = n_{\text{acide ou alcool départ}}$
 $m_{\text{ester obtenue}} = n_{\text{ester obtenu}} \times M_{\text{ester}} = 4.05 \times 10^{-1} \times (7 \times 12 + 2 \times 16 + 14) = 52.7 \text{ g}$

b. Le rendement se calcule par le rapport entre la masse d'ester obtenue réellement et la masse d'ester obtenue si la réaction est totale :

$$\eta = \frac{26.3}{52.7} = 50\%$$

Exercice n°7 p 277 :



a. Ecrivons tout d'abord un tableau d'avancement :

Equation de la réaction		acide	+	alcool	→	eau	+	ester
Etat	Avancement (mol)							
Initial	0	n		n		0		0
final	x_f	$n - x_f$		$n - x_f$		x_f		x_f

On a $K = Q_{r, \text{éq}} = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} \times (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{éq}} \times (n_{\text{alcool}})_{\text{éq}}}$; si $\tau = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = 0.6$ alors comme $x_{\text{max}} = n$, $x_f = 0.6n$

Ce qui donne : $K = \frac{(0.6n)^2}{n^2(1-0.6)^2} = \frac{0.36}{(0.4)^2} = 2.25$

b. Si on part d'une mole de chaque réactif et de chaque produit, on a $Q_{r,i} = 1$.
Donc $Q_{r,i} < K$ et le système évolue dans le sens direct de la réaction d'estérification.



c. Réécrivons un tableau d'avancement :

Equation de la réaction		acide	+	alcool	→	eau	+	ester
Etat	Avancement (mol)							
Initial	0	1		1		1		1
final	x_f	$1 - x_{\text{éq}}$		$1 - x_{\text{éq}}$		$1 + x_{\text{éq}}$		$1 + x_{\text{éq}}$

$$K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{(1 + x_{\text{éq}})^2}{(1 - x_{\text{éq}})^2} = 2.25$$

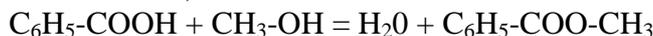
Ceci donne une équation du seconde degré, en la résolvant on trouve deux avancements à l'équilibre possibles : $x_{\text{éq}} = 0.6$ ou $x_{\text{éq}} = 3$. Comme $x_{\text{éq}}$ est forcément inférieure ou égal à 1, on a $x_{\text{éq}} = 0.6$.

La composition du système à l'équilibre est la suivante :

0.4	0.4	1.6	1.6
-----	-----	-----	-----

Exercice n°18 p 280 :

I.1. Il s'agit d'une réaction d'estérification, lente et limitée :



I.2. Le rôle de l'acide sulfurique est d'augmenter la vitesse de la réaction, c'est un catalyseur de la réaction d'estérification.

II.1.a. c'est le montage C qui convient, le ballon est surmonté d'un réfrigérant à boules et l'entrée d'eau se situe en bas du réfrigérant, proche du ballon.

II.1.b. On chauffe pour augmenter encore la vitesse de la réaction. Le chauffage à reflux permet de chauffer sans pertes de matière.

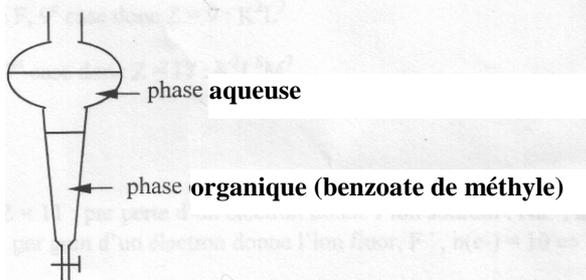
$$\text{II.2.a. } n_{\text{méthanol}} = \frac{m_{\text{méthanol}}}{M_{\text{méthanol}}} = \frac{40 \times 0.8}{32} = 1.0 \text{ mol} \quad n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{12.2}{122} = 0.10 \text{ mol}$$

II.2.b. On voit que la quantité de matière de méthanol mis en présence est dix fois supérieure à celle d'acide, or dans la réaction d'estérification, une mole d'alcool réagit avec une mole d'acide. Quand 0.10 mole d'alcool réagit, il n'y a déjà plus d'acide : le méthanol est donc en large excès.

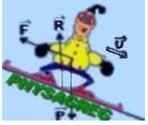
Lorsque l'on utilise un excès d'un des réactifs, on diminue le quotient de réaction (réactif en dénominateur dans l'expression du quotient) qui s'éloigne d'autant plus de la constante d'équilibre de la transformation. Le système a donc « d'autant plus envie » de rejoindre l'état d'équilibre.

Nous allons améliorer le rendement de la transformation avec cette méthode.

III.1.



La masse volumique de l'ester est supérieure à celle de l'eau, on va donc retrouver la phase organique contenant l'ester en bas de l'ampoule et la phase aqueuse en haut.



III.2.a. Si la transformation était totale, on obtiendrait une quantité de matière de 0.10 mole d'ester. Ceci correspond à une masse :

$$m_o = n \times M = 0.10 \times 136 = 13.6g$$

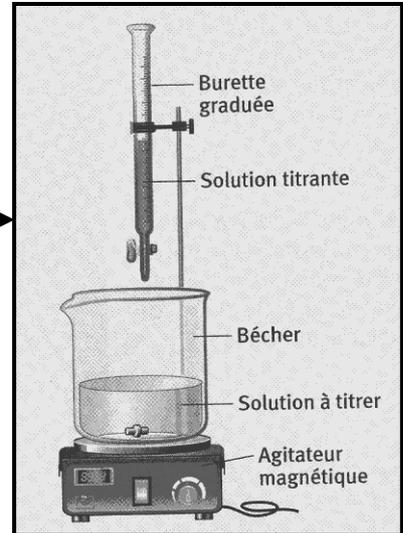
III.2.b. Le rendement se calcule par la formule :

$$\eta = \frac{m_{réel}}{m_{si\ réaction\ totale}} = \frac{10.2}{13.6} = 75\%$$

Exercice n°22 p 281 :

1) a. $CH_3-COO-CH_2-CH_3 + H_2O = CH_3-COOH + CH_3-CH_2-OH$
b. Cette réaction est la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle, elle donne naissance à l'acide éthanoïque et à l'éthanol.

2) a. Matériel de titrage :

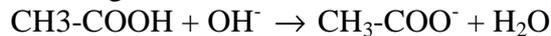


b. L'acide que l'on va doser est un acide non totalement dissocié dans l'eau. Ceci signifie qu'à l'équivalence de son titrage avec l'hydroxyde de sodium, on a une solution basique donc un $pH > 7$. Du coup il faut utiliser la phénolphtaléine pour ce titrage car sa zone de virage est comprise entre deux pH basiques.

c. Lorsque l'on place le tube prélevé dans la glace, on réalise une trempe ce qui fige le système instantanément dans l'état où il est.

d. La solution initiale a été préparé avec 0.50 mole d'ester dans 1L de solution : la concentration de celle-ci est donc $c = 0.50\ mol/L$
Chaque groupe d'élève prélève $V_{élève} = 100\ mL$ de cette solution, donc dans celle-ci il y a une quantité de matière d'ester égale à : $n_0 = c \times V_{élève} = 0.50 \times 0.100 = 5.0 \times 10^{-2}\ mol$

e. On doit d'abord calculer la quantité de matière d'acide formé :
Pour cela, on utilise la réaction de dosage :



A l'équivalence, la quantité de matière de chaque réactif sera nulle :

$$n_{CH_3COOH} = n_{OH^-} \Leftrightarrow n_{CH_3COOH} = vb \times Cb = vb \times 0.50$$

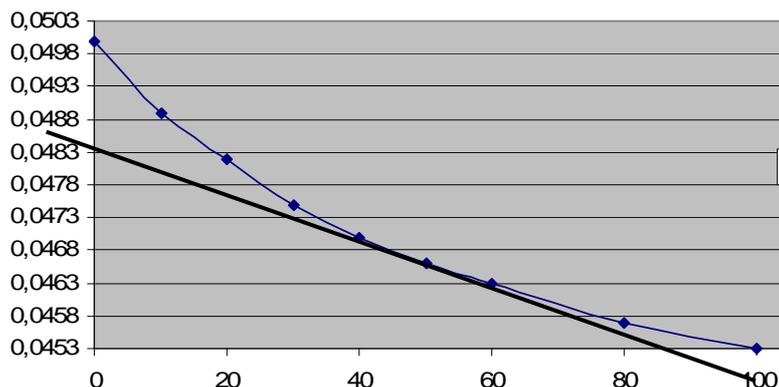
Pour la quantité de matière restant, il nous suffit de faire un soustraction :

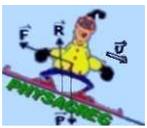
$$n_E = n_0 - n_{CH_3COOH} = 5.0 \times 10^{-2} - vb \times 0.50$$

Résultats :

t (min)	0	10	20	30	40	50	60	80	100
n_E (mol)	0.05	0.0489	0.0482	0.0475	0.0470	0.0466	0.0463	0.0457	0.0453

3) a. Courbe :





b. La vitesse volumique de réaction à la date t est définie par : $v = \frac{1}{V} \times \frac{dx}{dt}$

On peut l'obtenir à partir du graphique en évaluant le coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date t .

$$\text{Pour } t = 50 \text{ min on a : } v = \frac{1}{0.100} \times \frac{0.0483}{85} = 5.7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

c. La vitesse diminue au cours du temps car la pente de la tangente à la courbe est de plus en plus faible. Nous pouvons remarquer que c'est de façon exponentielle.

En effet, au fur et à mesure que la réaction a lieu, la concentration des réactifs diminue ce qui diminue la vitesse mais aussi la concentration des produits augmente ce qui fait que la vitesse de la réaction inverse à la réaction d'hydrolyse (estérification) augmente.

d. Pour augmenter la vitesse de cette réaction, on peut ajouter un catalyseur (l'acide sulfurique par exemple) mais aussi augmenter la température.