BURHAN

Contrôle de l'évolution des systèmes chimiques : exercices, entraînement

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/controle-de-l-evolution-des-systemes-chimiques/exercices/entrainement

Chapitre	Palier	Exercices
Contrôle de l'évolution des systèmes chimiques	Entraînement	7

Exercice 1

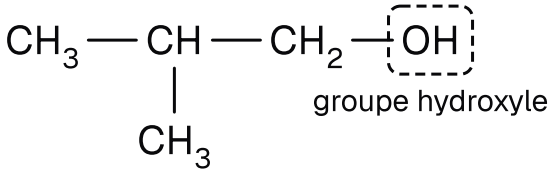
Éthanoate de 2-méthylpropyle et son rendement

L'éthanoate de 2-méthylpropyle sent la framboise. On le prépare en chauffant à reflux $20{,}0\,\text{mL}$ de 2-méthylpropan-1-ol avec $0{,}300\,\text{mol}$ d'anhydride éthanoïque.

Espèce	Formule	M (g · mol^{-1})	ρ (g · mL^{-1})
2-méthylpropan-1-ol	$(CH_3)_2CH-CH_2-OH$	$74{,}0$	$0{,}802$
éthanoate de 2-méthylpropyle	$CH_3-COO-C_4H_9$	$116{,}0$	$0{,}875$

1.

Le document représente la formule semi-développée du 2-méthylpropan-1-ol. Écrire l'équation de la réaction, sachant que la chaîne C_4H_9 de l'ester est celle de cet alcool.



Formule semi-développée du 2-méthylpropan-1-ol ; le groupe hydroxyle est entouré et la formule brute est calculée.
Formule brute : $C_4H_{10}O$.

INDICE

L'anhydride éthanoïque cède une partie acyle à l'alcool et donne aussi un acide carboxylique.

CORRIGÉ

$$CH_3-CO-O-CO-CH_{3(\ell)} + (CH_3)_2CH-CH_2-OH_{(\ell)} \longrightarrow CH_3-COO-C_4H_{9(\ell)} + CH_3-COOH_{(\ell)}$$

Conclusion. L'alcool et l'anhydride donnent l'éthanoate de 2-méthylpropyle et l'acide éthanoïque, par une réaction totale.

2.

Calculer la quantité initiale d'alcool. Dresser le tableau d'avancement et en déduire le réactif limitant.

INDICE

La masse d'un liquide pur se déduit de sa masse volumique et de son volume ; n'arrondis pas les valeurs intermédiaires, seulement le résultat final.

CORRIGÉ

Masse d'alcool.

$$\begin{aligned} m &= \rho\, V \\ &= 0{,}802\,\mathrm{g\cdot mL^{-1}} \\ &\quad \times 20{,}0\,\mathrm{mL} \\ &= 16{,}04\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

Quantité d'alcool.

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{m}{M} \\ &= \frac{16{,}04\,\mathrm{g}}{74{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}} \\ &= 0{,}2168\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Tableau d'avancement (quantités en mol).

État	anhydride	alcool	ester	acide
initial	$0{,}300$	$0{,}2168$	0	0
en cours	$0{,}300 - x$	$0{,}2168 - x$	x	x
final	$0{,}0832$	0	$0{,}2168$	$0{,}2168$

Réactif limitant. $0{,}2168 < 0{,}300$, donc $x_{\max} = 0{,}2168\,\mathrm{mol}$.

Conclusion. L'alcool, de quantité initiale $0{,}217\,\mathrm{mol}$, est le réactif limitant ; l'anhydride est en excès.

3.

On recueille $21{,}4\,\mathrm{g}$ d'ester purifié. Calculer le rendement.

INDICE

L'ester a un coefficient stœchiométrique égal à un : sa quantité maximale vaut l'avancement maximal.

CORRIGÉ

Masse maximale d'ester.

$$\begin{aligned} m_{\max} &= x_{\max}\, M \\ &= 0{,}2168\,\mathrm{mol} \\ &\quad \times 116{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \\ &= 25{,}15\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

Rendement.

$$\begin{aligned} r &= \frac{m_{\mathrm{exp}}}{m_{\max}} \\ &= \frac{21{,}4\,\mathrm{g}}{25{,}15\,\mathrm{g}} \\ &= 0{,}851 \end{aligned}$$

Conclusion. Le rendement vaut $r = 0{,}851$; la réaction étant totale, les $15\,\%$ manquants sont perdus pendant la récupération de l'ester.

4.

Un camarade affirme qu'en doublant la quantité d'anhydride, on obtiendrait plus d'ester. A-t-il raison ?

INDICE

Regarde quel réactif fixe l'avancement maximal.

CORRIGÉ

La quantité maximale d'ester est fixée par le réactif limitant, ici l'alcool. L'anhydride étant déjà en excès, en ajouter ne change pas $x_{\max}$; la réaction étant totale, aucun déplacement d'équilibre n'est à attendre non plus.

Conclusion. Le camarade a tort : doubler la quantité d'anhydride ne fournit pas plus d'ester, seul un apport d'alcool le permettrait.

Exercice 2

Savon d'huile d'olive à partir de la trioléine

L'huile d'olive est assimilée ici à de la trioléine pure, triester du glycérol et de l'acide oléique. On chauffe à reflux $22{,}1\ \mathrm{g}$ de trioléine avec $25{,}0\ \mathrm{mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium à $6{,}0\ \mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ et de l'éthanol.

Espèce	Formule	M ($\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$)
trioléine	$(\mathrm{C_{17}H_{33}-COO})_3\mathrm{C_3H_5}$	$884{,}0$
oléate de sodium	$\mathrm{C_{17}H_{33}-COONa}$	$304{,}0$

1.

Écrire l'équation de la saponification de la trioléine. La formule $(\mathrm{C_{17}H_{33}-COO})_3\mathrm{C_3H_5}$ désigne trois groupes $\mathrm{C_{17}H_{33}-COO-}$ liés au squelette $\mathrm{C_3H_5}$ du glycérol.

INDICE

Chaque groupe ester consomme un ion hydroxyde et libère un ion carboxylate ; il reste le glycérol.

CORRIGÉ

Bilan. Trois groupes ester, donc trois ions hydroxyde, trois ions oléate et une molécule de glycérol $\mathrm{C_3H_5(OH)_3}$.

$$\begin{aligned}&(\mathrm{C_{17}H_{33}-COO})_3\mathrm{C_3H_5}_{(\ell)}\\&+\,3\,\mathrm{HO^-}_{(aq)}\\&\longrightarrow\,3\,\mathrm{C_{17}H_{33}-COO^-}_{(aq)}\\&+\,\mathrm{C_3H_5(OH)_3}_{(aq)}\end{aligned}$$

Conclusion. Une mole de trioléine réagit avec trois moles d'ions hydroxyde et donne trois moles d'ions oléate et une mole de glycérol.

2.

Calculer les quantités initiales, dresser le tableau d'avancement et identifier le réactif limitant.

INDICE

Pour la solution, la quantité d'ions hydroxyde vient de la concentration et du volume ; compare ensuite chaque quantité divisée par son coefficient.

CORRIGÉ

Trioléine.

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{m}{M} \\ &= \frac{22{,}1\,\mathrm{g}}{884{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}} \\ &= 2{,}50\times10^{-2}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Ions hydroxyde.

$$\begin{aligned} n_2 &= c\,V \\ &= 6{,}0\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \\ &\quad\times 25{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{L} \\ &= 0{,}15\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Tableau d'avancement (quantités en mol).

État	trioléine	$\mathrm{HO^-}$	oléate	glycérol
initial	$0{,}0250$	$0{,}15$	0	0
en cours	$0{,}0250-x$	$0{,}15-3x$	$3x$	x
final	0	$0{,}075$	$0{,}0750$	$0{,}0250$

Réactif limitant. $0{,}0250-x=0$ pour $x=0{,}0250\,\mathrm{mol}$, et $0{,}15-3x=0$ pour $x=0{,}050\,\mathrm{mol}$: la trioléine disparaît la première, $x_{\max}=2{,}50\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

Conclusion. La trioléine est le réactif limitant ; les ions hydroxyde sont en excès.

3.

Calculer la masse maximale de savon, puis le rendement si l'on recueille $19{,}5\ \mathrm{g}$ d'oléate de sodium sec.

INDICE

Le coefficient trois de l'ion carboxylate intervient dans la quantité maximale de savon.

CORRIGÉ

Quantité maximale de savon. $n_{\max} = 3\,x_{\max} = 7{,}50 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$.

Masse maximale.

$$\begin{aligned} m_{\max} &= n_{\max}\,M \\ &= 7{,}50 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol} \\ &\quad \times 304{,}0\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}} \\ &= 22{,}8\ \mathrm{g} \end{aligned}$$

Rendement.

$$\begin{aligned} r &= \frac{m_{\mathrm{exp}}}{m_{\max}} \\ &= \frac{19{,}5\ \mathrm{g}}{22{,}8\ \mathrm{g}} \\ &= 0{,}855 \end{aligned}$$

Conclusion. On peut obtenir au plus $22{,}8\ \mathrm{g}$ de savon ; le rendement vaut $r = 0{,}855$.

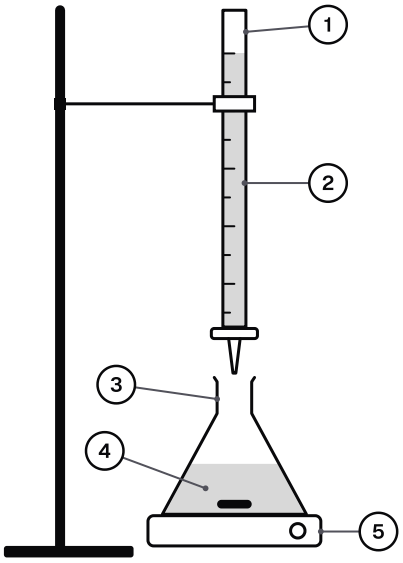
Exercice 3

Tributyrine d'un corps gras : dosage de la base en excès

Un corps gras modèle contient de la tributyrine $(\mathrm{C_3H_7{-}COO})_3\mathrm{C_3H_5}$ ($M = 302{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) et des matières qui ne réagissent pas avec les ions hydroxyde. On chauffe à reflux un échantillon de $1{,}00\,\mathrm{g}$ de ce corps gras avec $20{,}0\,\mathrm{mL}$ de solution alcoolique d'hydroxyde de sodium à $0{,}500\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Après refroidissement, on dose les ions hydroxyde restants par une solution d'acide chlorhydrique à $0{,}250\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, en présence de phénolphtaléine : la teinte rose disparaît pour un volume versé $V_E = 10{,}0\,\mathrm{mL}$.

1.

Écrire l'équation de la saponification de la tributyrine, puis celle de la réaction de dosage.



Dosage colorimétrique des ions hydroxyde restants après la saponification.

1 : burette graduée
2 : solution d'acide chlorhydrique
3 : erlenmeyer
4 : mélange saponifié et phénolphtaléine
5 : agitateur magnétique

INDICE

La tributyrine porte trois groupes ester ; le dosage est une réaction entre les ions oxonium et les ions hydroxyde.

CORRIGÉ

Saponification.

$$\begin{aligned}&(\mathrm{C_3H_7{-}COO})_3\mathrm{C_3H_5}_{(\ell)}\\&+\,3\,\mathrm{HO^-}_{(aq)}\\&\longrightarrow\,3\,\mathrm{C_3H_7{-}COO^-}_{(aq)}\\&+\,\mathrm{C_3H_5(OH)_3}_{(aq)}\end{aligned}$$

Dosage.

$$\begin{aligned}&\mathrm{H_3O^+}_{(aq)}+\mathrm{HO^-}_{(aq)}\\&\longrightarrow\,2\,\mathrm{H_2O}_{(\ell)}\end{aligned}$$

Conclusion. La tributyrine consomme trois ions hydroxyde par molécule ; le reste des ions hydroxyde est dosé par l'acide chlorhydrique.

2.

Calculer la quantité d'ions hydroxyde introduite, puis celle qui reste après la saponification.

INDICE

À l'équivalence du dosage, les ions oxonium versés et les ions hydroxyde restants sont dans les proportions de l'équation.

CORRIGÉ

Quantité introduite.

$$\begin{aligned} n_0 &= c\,V \\ &= 0{,}500\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ &\quad \times 20{,}0\times10^{-3}\,\text{L} \\ &= 1{,}00\times10^{-2}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Quantité restante. À l'équivalence, $n_r = c_a\,V_E$:

$$\begin{aligned} n_r &= 0{,}250\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ &\quad \times 10{,}0\times10^{-3}\,\text{L} \\ &= 2{,}50\times10^{-3}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Conclusion. On a introduit $1{,}00\times10^{-2}\,\text{mol}$ d'ions hydroxyde ; il en reste $2{,}50\times10^{-3}\,\text{mol}$ après la saponification.

3.

À l'aide d'un tableau d'avancement de la saponification, déterminer la quantité puis la masse de tributyrine de l'échantillon, et sa part en masse.

INDICE

La saponification est totale et les ions hydroxyde sont en excès : c'est la tributyrine qui fixe l'avancement final.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement (quantités en mol, n_T inconnue).

État	tributyrine	$\mathrm{HO^-}$	butanoate	glycérol
initial	n_T	$1{,}00\times10^{-2}$	0	0
en cours	$n_T - x$	$1{,}00\times10^{-2} - 3x$	$3x$	x
final	0	$1{,}00\times10^{-2} - 3x_{\max}$	$3x_{\max}$	$x_{\max}$

Avancement final. $1{,}00\times10^{-2} - 3x_{\max} = 2{,}50\times10^{-3}$:

$$\begin{aligned} x_{\max} &= \frac{7{,}50\times10^{-3}}{3}\,\mathrm{mol} \\ &= 2{,}50\times10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Masse de tributyrine. $n_T = x_{\max}$:

$$\begin{aligned} m_T &= n_T\,M \\ &= 2{,}50\times10^{-3}\,\mathrm{mol} \\ &\quad\times 302{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \\ &= 0{,}755\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

Conclusion. L'échantillon contient $0{,}755\,\mathrm{g}$ de tributyrine, soit $75{,}5\,\%$ de sa masse.

4.

Pourquoi faut-il introduire les ions hydroxyde en excès ? Pourquoi les dose-t-on seulement après refroidissement ?

INDICE

Demande-toi ce que mesure le dosage, et ce que deviendrait cette mesure si la saponification se poursuivait pendant le dosage.

CORRIGÉ

Excès. Il garantit que toute la tributyrine est saponifiée : la quantité consommée ne dépend alors que du corps gras.

Refroidissement. À froid, la saponification devient très lente : pendant le dosage, les ions hydroxyde ne réagissent plus qu'avec les ions oxonium versés.

Conclusion. L'excès rend la saponification complète, et le refroidissement fige le mélange avant le dosage.

5.

Quelles précautions de sécurité faut-il prendre avec la solution alcoolique d'hydroxyde de sodium, pendant le chauffage puis pendant le dosage ?

INDICE

Pense aux propriétés d'une base concentrée et à celles de son solvant.

CORRIGÉ

Protections. Blouse, lunettes et gants : une solution d'hydroxyde de sodium est corrosive pour la peau et les yeux.

Chauffage. Solution manipulée sous la hotte, chauffage électrique et aucune flamme à proximité, car l'éthanol est inflammable.

Dosage. Burette remplie avec un entonnoir, posée plus bas que les yeux ; agitation douce du mélange refroidi pour éviter les projections.

Conclusion. La base corrosive se manipule protégé, et la solution alcoolique se chauffe sans flamme.

Exercice 4

Propanoate de propyle : voie acide ou voie anhydride

On veut préparer du propanoate de propyle $\mathrm{C_2H_5-COO-C_3H_7}$ ($M = 116{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) à partir de $0{,}250\,\mathrm{mol}$ de propan-1-ol $\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2-OH}$, par deux voies.

Voie	Second réactif	Quantité	Constante ou caractère	Durée à reflux
acide	acide propanoïque	$0{,}400\,\mathrm{mol}$	$K = 4$	plusieurs heures
anhydride	anhydride propanoïque	$0{,}250\,\mathrm{mol}$	totale	environ trente minutes

1.

Voie acide : écrire l'équation de l'estérification de l'acide propanoïque $\mathrm{C_2H_5-COOH}$ par le propan-1-ol.

INDICE

L'estérification est limitée : la double flèche s'impose, et il se forme de l'eau.

CORRIGÉ

$$\mathrm{C_2H_5-COOH_{(\ell)} + C_3H_7-OH_{(\ell)} \rightleftharpoons C_2H_5-COO-C_3H_{7(\ell)} + H_2O_{(\ell)}}$$

Conclusion. L'acide propanoïque et le propan-1-ol donnent le propanoate de propyle et de l'eau, par une réaction limitée.

2.

Dresser le tableau d'avancement de la voie acide et calculer l'avancement final à l'équilibre, avec $K = 4$.

INDICE

Exprime la constante d'équilibre avec les quantités de matière à l'équilibre : tu obtiens une équation du second degré en x_f.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement (quantités en mol).

État	acide	alcool	ester	eau
initial	$0{,}400$	$0{,}250$	0	0
en cours	$0{,}400 - x$	$0{,}250 - x$	x	x
équilibre	$0{,}400 - x_f$	$0{,}250 - x_f$	x_f	x_f

Constante d'équilibre. Le volume se simplifie ; K multiplié par les quantités d'acide et d'alcool à l'équilibre donne :

$$x_f^2 = 4\,(0{,}400 - x_f)\,(0{,}250 - x_f)$$

Équation du second degré. En développant :

$$3x_f^2 - 2{,}6\,x_f + 0{,}4 = 0$$

Discriminant.

$$\Delta = 2{,}6^2 - 4 \times 3 \times 0{,}4 = 1{,}96$$

Choix de la racine. $\sqrt{\Delta} = 1{,}4$; la racine $\dfrac{2{,}6 + 1{,}4}{6}\,\text{mol}$, voisine de $0{,}667\,\text{mol}$, dépasse $x_{\max} = 0{,}250\,\text{mol}$: elle est rejetée.

$$x_f = \frac{2{,}6 - 1{,}4}{6}\,\text{mol} = 0{,}200\,\text{mol}$$

Conclusion. À l'équilibre, l'avancement final de la voie acide vaut $x_f = 0{,}200\,\text{mol}$.

3.

En déduire le rendement de la voie acide sans perte et la masse d'ester correspondante.

INDICE

Compare la quantité d'ester présente à l'équilibre à la quantité maximale que fixe le réactif limitant.

CORRIGÉ

Rendement. Le propan-1-ol est limitant, $x_{\max} = 0{,}250\,\text{mol}$; sans perte, à l'équilibre, $r = \tau$:

$$\begin{aligned} r = \tau &= \frac{x_f}{x_{\max}} \\ &= \frac{0{,}200\,\text{mol}}{0{,}250\,\text{mol}} \\ &= 0{,}800 \end{aligned}$$

Masse d'ester.

$$\begin{aligned} m &= x_f\, M \\ &= 0{,}200\,\text{mol} \\ &\quad \times 116{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 23{,}2\,\text{g} \end{aligned}$$

Conclusion. Par la voie acide, le rendement vaut au mieux $0{,}800$, soit $23{,}2\,\text{g}$ d'ester.

4.

Voie anhydride : écrire l'équation et calculer la masse maximale d'ester, sans perte.

INDICE

La réaction de l'anhydride est totale : l'avancement final atteint l'avancement maximal.

CORRIGÉ

Équation.

$$\begin{aligned}&\mathrm{C_2H_5{-}CO{-}O{-}CO{-}C_2H_5}_{(\ell)}\\&+\ \mathrm{C_3H_7{-}OH}_{(\ell)}\\&\longrightarrow\ \mathrm{C_2H_5{-}COO{-}C_3H_7}_{(\ell)}\\&+\ \mathrm{C_2H_5{-}COOH}_{(\ell)}\end{aligned}$$

Tableau d'avancement (quantités en mol).

État	anhydride	alcool	ester	acide
initial	$0{,}250$	$0{,}250$	0	0
en cours	$0{,}250 - x$	$0{,}250 - x$	x	x
final	0	0	$0{,}250$	$0{,}250$

Masse maximale.

$$\begin{aligned}m_{\max} &= x_{\max}\, M\\&= 0{,}250\,\mathrm{mol}\\&\quad\times 116{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}\\&= 29{,}0\,\mathrm{g}\end{aligned}$$

Conclusion. Par la voie anhydride, on peut obtenir $29{,}0\,\mathrm{g}$ d'ester, avec un rendement de 1 sans perte.

5.

Quelle voie choisir ? Argumenter à l'aide de la durée et du rendement.

INDICE

Compare les deux voies sur deux critères : la durée pour atteindre l'état final et la quantité d'ester obtenue.

CORRIGÉ

Durée. La voie anhydride atteint son état final en une trentaine de minutes, la voie acide en plusieurs heures.

Rendement. La voie anhydride est totale ($r = 1$ sans perte), la voie acide limitée ($r = 0{,}800$), malgré l'excès d'acide.

Contrepartie. Avec l'anhydride, la moitié des groupes acyle part en acide propanoïque, sous-produit à séparer.

Conclusion. La voie anhydride est préférable : plus rapide et totale, elle donne $29{,}0\,\text{g}$ d'ester au lieu de $23{,}2\,\text{g}$.

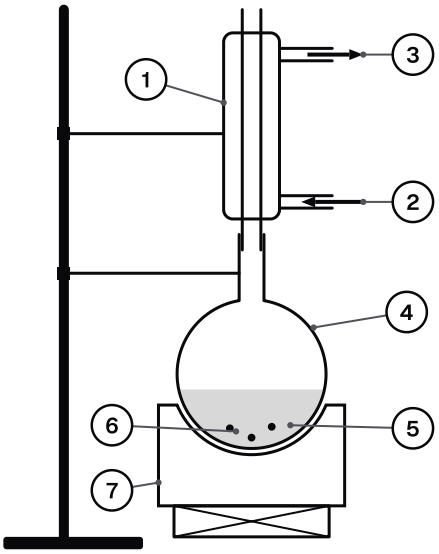
Exercice 5

Montage à reflux de l'éthanoate de géranyle

L'éthanoate de géranyle $\mathrm{CH_3-COO-C_{10}H_{17}}$, à odeur de rose, se prépare à partir du géraniol $\mathrm{C_{10}H_{17}-OH}$ et d'anhydride éthanoïque. Le géraniol bout à $230\,^\circ\mathrm{C}$, l'ester à $240\,^\circ\mathrm{C}$; l'anhydride est corrosif et ses vapeurs irritantes.

1.

Nommer les parties numérotées de 1 à 7 du montage.



Montage de la synthèse de l'éthanoate de géranyle ; les parties numérotées sont à nommer.

INDICE

Suis le trajet de l'eau froide et celui des vapeurs, du chauffage jusqu'en haut du montage.

CORRIGÉ

Parties. 1 : réfrigérant vertical, à eau ; 2 : entrée de l'eau froide, en bas du réfrigérant ; 3 : sortie de l'eau, en haut ; 4 : ballon ; 5 : mélange réactionnel ; 6 : grains de pierre ponce ; 7 : chauffe-ballon.

Conclusion. Le montage est un chauffage à reflux : chauffe-ballon, ballon contenant le mélange et la pierre ponce, réfrigérant parcouru par l'eau de bas en haut.

2.

Justifier l'emploi de ce montage : rôle du chauffage, du réfrigérant et de la pierre ponce.

INDICE

Le chauffage agit sur la vitesse ; demande-toi ce que deviendraient les vapeurs sans réfrigérant.

CORRIGÉ

Chauffage. La température est un facteur cinétique : elle rend la réaction plus rapide.

Réfrigérant. Les vapeurs se condensent sur les parois froides et retombent dans le ballon : presque aucune espèce ne s'échappe.

Pierre ponce. Elle régularise l'ébullition et évite les projections.

Conclusion. Le chauffage à reflux accélère la synthèse sans perte de réactifs ni de produits.

3.

Citer les règles de sécurité à respecter pendant cette synthèse.

INDICE

Relis l'introduction : quels dangers présente chacun des produits employés, et à quel moment de la synthèse ?

CORRIGÉ

- Blouse, lunettes et gants pendant toute la manipulation.
- Anhydride éthanoïque prélevé et versé sous la hotte, à cause de ses vapeurs irritantes et de son caractère corrosif.
- Chauffage électrique, aucune flamme près des liquides organiques ; montage refroidi avant d'être démonté.

Conclusion. On se protège, on manipule l'anhydride sous la hotte et on chauffe sans flamme.

4.

Proposer un protocole de la synthèse et de la récupération de l'ester, en justifiant chaque étape.

INDICE

Pour chaque étape, demande-toi quelle espèce elle apporte, transforme ou retire du mélange.

CORRIGÉ

1. **Mélange** sous la hotte, dans le ballon : le géraniol, réactif limitant, puis l'anhydride en léger excès et la pierre ponce.
2. **Reflux** au chauffe-ballon pendant une demi-heure : la réaction est rapide et totale, et les vapeurs reviennent dans le ballon.
3. **Hydrolyse de l'excès** : après refroidissement, on verse le mélange sur de la glace ; l'anhydride restant devient de l'acide éthanoïque.
4. **Neutralisation** dans l'ampoule à décanter : on ajoute de l'hydrogénocarbonate de sodium jusqu'à la fin de l'effervescence, puis on écarte la phase aqueuse.
5. **Contrôle** : un papier indicateur de pH imbibé de la dernière eau de lavage montre qu'il ne reste plus d'acide.
6. **Séchage** de la phase organique sur du sulfate de magnésium anhydre, puis filtration.
7. **Distillation fractionnée** : on recueille l'ester quand le thermomètre indique un palier vers $240\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Conclusion. Chaque étape a sa raison : faire réagir vite, détruire l'excès d'anhydride, retirer l'acide, ôter l'eau, puis isoler l'ester.

5.

Pourquoi ne lave-t-on pas la phase organique avec une solution concentrée et chaude d'hydroxyde de sodium ?

INDICE

Pense à la réaction d'un ester avec les ions hydroxyde.

CORRIGÉ

Une solution concentrée d'ions hydroxyde, à chaud, réalise l'hydrolyse basique de l'ester : elle le transformerait en ions éthanoate et en géraniol. Cette réaction est totale.

Conclusion. Un tel lavage détruirait l'ester qu'on cherche à récupérer ; on emploie une base faible et froide, l'hydrogénocarbonate.

Exercice 6

Distillation fractionnée de l'éthanoate d'hexyle

On fait réagir $0{,}100\,\text{mol}$ d'anhydride éthanoïque avec $18{,}8\,\text{mL}$ d'hexan-1-ol $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{OH}$, puis on sépare le mélange obtenu par distillation fractionnée.

Espèce	M (g · mol^{-1})	ρ (g · mL^{-1})	$\theta_{\text{éb}}$ (°C)
acide éthanoïque	$60{,}0$	$1{,}05$	118
hexan-1-ol	$102{,}0$	$0{,}814$	157
éthanoate d'hexyle	$144{,}0$	$0{,}873$	171

1.

Écrire l'équation de la réaction et calculer la quantité initiale d'hexan-1-ol.

INDICE

La quantité d'un liquide pur se calcule avec sa masse volumique, son volume et sa masse molaire.

CORRIGÉ

Équation.

$$\begin{aligned}&\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_{3(\ell)}\\&+\ \text{C}_6\text{H}_{13}-\text{OH}_{(\ell)}\\&\longrightarrow\ \text{CH}_3-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_{13(\ell)}\\&+\ \text{CH}_3-\text{COOH}_{(\ell)}\end{aligned}$$

Masse d'alcool.

$$\begin{aligned}m &= \rho\, V\\ &= 0{,}814\,\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}\\ &\quad\times 18{,}8\,\text{mL}\\ &= 15{,}30\,\text{g}\end{aligned}$$

Quantité d'alcool.

$$\begin{aligned}n &= \frac{m}{M}\\ &= \frac{15{,}30\,\text{g}}{102{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\\ &= 0{,}150\,\text{mol}\end{aligned}$$

Conclusion. On introduit $0{,}150\,\text{mol}$ d'hexan-1-ol pour $0{,}100\,\text{mol}$ d'anhydride.

2.

Dresser le tableau d'avancement et donner la composition du mélange à l'état final.

INDICE

La réaction est totale : cherche le réactif qui disparaît le premier.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement (quantités en mol).

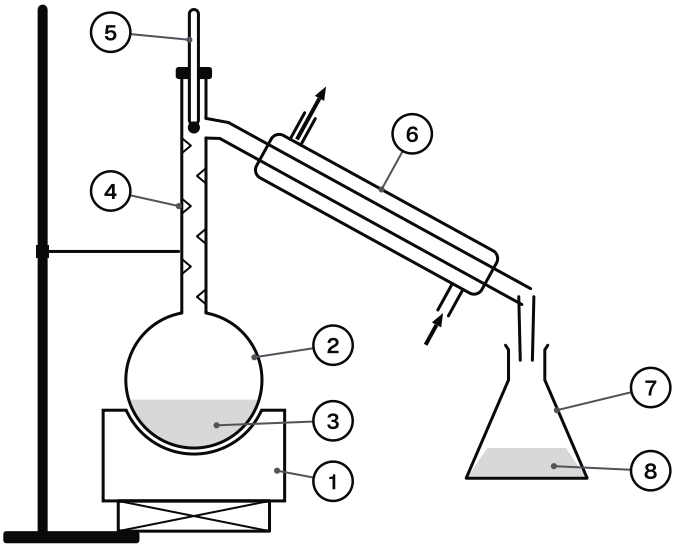
État	anhydride	hexan-1-ol	ester	acide
initial	$0{,}100$	$0{,}150$	0	0
en cours	$0{,}100 - x$	$0{,}150 - x$	x	x
final	0	$0{,}0500$	$0{,}100$	$0{,}100$

Réactif limitant. L'anhydride : $x_{\max} = 0{,}100\,\text{mol}$.

Conclusion. Le mélange final contient $0{,}100\,\text{mol}$ d'ester, $0{,}100\,\text{mol}$ d'acide éthanoïque et $0{,}0500\,\text{mol}$ d'hexan-1-ol.

3.

Le mélange final est distillé avec le montage représenté. Indiquer l'ordre dans lequel les trois espèces passent dans le distillat, et la température lue au thermomètre pendant chaque passage.



Distillation fractionnée du mélange obtenu après la synthèse de l'éthanoate d'hexyle.

1 : chauffe-ballon
2 : ballon
3 : mélange final et pierre ponce
4 : colonne de Vigreux
5 : thermomètre
6 : réfrigérant droit
7 : récipient de recueil
8 : distillat

INDICE

En tête de colonne, la vapeur la plus riche est celle de l'espèce la plus volatile.

CORRIGÉ

Ordre de sortie. Les espèces sortent par température d'ébullition croissante : l'acide éthanoïque, puis l'hexan-1-ol, puis l'éthanoate d'hexyle.

Températures. Le thermomètre indique un palier vers $118\,^\circ\mathrm{C}$, puis vers $157\,^\circ\mathrm{C}$, puis vers $171\,^\circ\mathrm{C}$; on change de récipient entre deux paliers.

Conclusion. L'ester, le moins volatil, est recueilli en dernier, quand le thermomètre se stabilise vers $171\,^\circ\mathrm{C}$.

4.

Expliquer le rôle de la colonne et pourquoi le réservoir du thermomètre est placé à la hauteur de la sortie des vapeurs.

INDICE

Pense à ce que subissent les vapeurs au contact de la colonne, plus froide en haut qu'en bas, et à la vapeur dont la température compte pour le recueil.

CORRIGÉ

Colonne. Le long de la colonne, les vapeurs se condensent puis se vaporisent de nouveau : en haut, la vapeur ne contient presque plus que l'espèce la plus volatile.

Thermomètre. Placé en tête de colonne, il mesure la température de la vapeur qui part vers le réfrigérant ; un palier signale qu'une seule espèce distille.

Conclusion. La colonne sépare les espèces de températures d'ébullition différentes, et le thermomètre permet de savoir laquelle passe dans le distillat.

5.

La dernière fraction contient $12{,}4\,\mathrm{g}$ d'ester pur. Calculer le rendement de la synthèse.

INDICE

La quantité maximale d'ester se déduit de l'avancement maximal du tableau.

CORRIGÉ

Masse maximale.

$$\begin{aligned} m_{\max} &= x_{\max}\, M \\ &= 0{,}100\,\mathrm{mol} \\ &\quad \times 144{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \\ &= 14{,}4\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

Rendement.

$$\begin{aligned} r &= \frac{m_{\mathrm{exp}}}{m_{\max}} \\ &= \frac{12{,}4\,\mathrm{g}}{14{,}4\,\mathrm{g}} \\ &= 0{,}861 \end{aligned}$$

Conclusion. Le rendement après purification vaut $r = 0{,}861$; une partie de l'ester reste dans le ballon et dans la colonne.

Exercice 7

Monoxyde de carbone et dihydrogène : nickel ou cuivre

Dans un réacteur chauffé, un mélange gazeux de monoxyde de carbone CO et de dihydrogène $\mathrm{H_2}$ passe sur un catalyseur solide. On pèse le catalyseur avant et après plusieurs heures de fonctionnement et on identifie le produit carboné majoritaire.

Essai	Catalyseur	Produit carboné majoritaire	Masse avant	Masse après
1	nickel	méthane $\mathrm{CH_4}$	$5{,}00\,\mathrm{g}$	$5{,}00\,\mathrm{g}$
2	cuivre sur oxyde de zinc	méthanol $\mathrm{CH_3{-}OH}$	$8{,}00\,\mathrm{g}$	$8{,}00\,\mathrm{g}$

1.

Écrire l'équation de la réaction de chaque essai. Dans l'essai 1, il se forme aussi de l'eau.

INDICE

Les réactifs sont les mêmes ; ajuste les nombres de dihydrogène pour conserver les atomes d'hydrogène et d'oxygène.

CORRIGÉ

Essai 1 (nickel).

$$\mathrm{CO_{(g)} + 3\,H_{2(g)} \longrightarrow CH_{4(g)} + H_2O_{(g)}}$$

Essai 2 (cuivre).

$$\mathrm{CO_{(g)} + 2\,H_{2(g)} \longrightarrow CH_3{-}OH_{(g)}}$$

Conclusion. À partir des mêmes réactifs, le nickel conduit au méthane et à l'eau, le cuivre au méthanol.

2.

Quel rôle du catalyseur ces deux essais mettent-ils en évidence ? Quel est le type de catalyse ?

INDICE

Compare les produits obtenus avec deux catalyseurs différents, puis les phases du catalyseur et des réactifs.

CORRIGÉ

Rôle sélectif. Plusieurs réactions sont possibles entre CO et $\mathrm{H_2}$; chaque catalyseur accélère surtout l'une d'elles et oriente la transformation vers un produit.

Type de catalyse. Le catalyseur est solide et les réactifs gazeux : catalyse hétérogène.

Conclusion. Le catalyseur est ici sélectif, en catalyse hétérogène.

3.

Que montrent les masses mesurées ? Pourquoi le catalyseur n'apparaît-il dans aucune des deux équations ?

INDICE

Compare la masse avant et après plusieurs heures de fonctionnement.

CORRIGÉ

Mesures. La masse de chaque catalyseur est la même avant et après : il n'est pas consommé au bilan.

Équations. Le catalyseur intervient dans des étapes intermédiaires, puis il est régénéré : il ne fait pas partie du bilan de matière.

Conclusion. Les mesures confirment que le catalyseur est régénéré ; c'est pourquoi il ne figure pas dans les équations.

4.

Pour produire davantage de méthanol, un opérateur propose de doubler la masse de nickel. Que penser de cette proposition ?

INDICE

Compare ce que change la nature du catalyseur à ce que change sa quantité.

CORRIGÉ

Le nickel oriente la transformation vers le méthane : augmenter sa masse accélère surtout cette réaction-là. Pour obtenir du méthanol, il faut changer de catalyseur et employer le cuivre sur oxyde de zinc.

Conclusion. La proposition est mauvaise : c'est la nature du catalyseur, et non sa masse, qui oriente vers le méthanol.