BURHAN

Contrôle de l'évolution des systèmes chimiques : exercices, niveau examen

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

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

Chapitre	Palier	Exercices
Contrôle de l'évolution des systèmes chimiques	Niveau examen	5

Exercice 1 6 pts

Aspirine : synthèse, rendement et montage

L'aspirine, ou acide acétylsalicylique $\mathrm{CH_3-COO-C_6H_4-COOH}$, est un médicament contre la douleur et la fièvre. On la prépare en chauffant de l'acide salicylique $\mathrm{HO-C_6H_4-COOH}$ avec de l'anhydride éthanoïque en excès. Les deux parties sont indépendantes.

Espèce	M ($\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$)	État à $20\,^\circ\mathrm{C}$
acide salicylique	$138{,}0$	solide
aspirine	$180{,}0$	solide, peu soluble dans l'eau froide

1. 0,5 pts

Partie A : équation et rendement

Le groupe hydroxyle de l'acide salicylique réagit avec l'anhydride éthanoïque comme celui d'un alcool. Écrire l'équation de la réaction.

INDICE

Repère le groupe de l'acide salicylique qui joue le rôle de l'alcool, puis applique la méthode d'écriture de la réaction d'un anhydride avec un alcool.

CORRIGÉ

$$\mathrm{HO-C_6H_4-COOH_{(s)} + CH_3-CO-O-CO-CH_{3(\ell)} \longrightarrow CH_3-COO-C_6H_4-COOH_{(s)} + CH_3-COOH_{(\ell)}}$$

Conclusion. L'acide salicylique et l'anhydride éthanoïque donnent l'aspirine et l'acide éthanoïque.

2. 0,5 pts

Donner les deux caractéristiques de cette réaction.

INDICE

Compare-la à l'estérification par un acide carboxylique.

CORRIGÉ

La réaction est rapide : quelques dizaines de minutes à chaud. Elle est totale : la réaction inverse n'a pas lieu et le réactif limitant disparaît.

Conclusion. La réaction de l'anhydride éthanoïque avec l'acide salicylique est rapide et totale.

3. `0,75 pts`

On introduit $2{,}76\,\mathrm{g}$ d'acide salicylique et $4{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$ d'anhydride éthanoïque. Construire le tableau d'avancement de la synthèse et en déduire le réactif limitant.

INDICE

Calcule la quantité d'acide salicylique à partir de sa masse, puis compare les deux quantités initiales.

CORRIGÉ

Acide salicylique.

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{m_1}{M_1} \\ &= \frac{2{,}76\,\mathrm{g}}{138{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}} \\ &= 2{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Tableau d'avancement (quantités en mol).

État	acide salicylique	anhydride	aspirine	acide éthanoïque
initial	$0{,}0200$	$0{,}0400$	0	0
en cours	$0{,}0200-x$	$0{,}0400-x$	x	x
final	0	$0{,}0200$	$0{,}0200$	$0{,}0200$

Conclusion. L'acide salicylique est le réactif limitant : $x_{\max}=2{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

4. `0,5 pts`

Déterminer la masse d'aspirine qu'on obtiendrait sans aucune perte.

INDICE

L'aspirine a un coefficient stœchiométrique égal à un.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} m_{\max} &= x_{\max}\,M \\ &= 2{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol} \\ &\quad\times 180{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \\ &= 3{,}60\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

Conclusion. On peut obtenir au plus $3{,}60\,\mathrm{g}$ d'aspirine.

5. 1 pts

Après cristallisation dans l'eau glacée, filtration sous vide et séchage, on pèse $2{,}92\ \text{g}$ d'aspirine. Calculer le rendement et expliquer pourquoi il est inférieur à 1 alors que la réaction est totale.

INDICE

Repère les étapes où une partie du solide peut rester dans le liquide ou sur le matériel.

CORRIGÉ

Rendement.

$$\begin{aligned} r &= \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} \\ &= \frac{2{,}92\ \text{g}}{3{,}60\ \text{g}} \\ &= 0{,}811 \end{aligned}$$

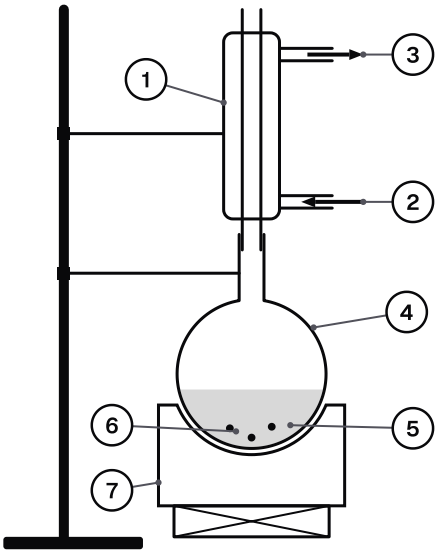
Interprétation. La réaction étant totale, l'écart vient de la récupération : une petite quantité d'aspirine reste dissoute dans l'eau, même froide, et une autre reste sur la verrerie et sur le filtre.

Conclusion. Le rendement vaut $r = 0{,}811$; les pertes de la cristallisation et de la filtration expliquent qu'il soit inférieur à 1.

6. `0,5 pts`

Partie B : montage, sécurité et choix du réactif

Le mélange d'acide salicylique et d'anhydride éthanoïque est chauffé avec le montage représenté. Nommer les parties 2 et 3, indiquer le sens de circulation de l'eau et le rôle du réfrigérant.



Chauffage à reflux de la synthèse de l'aspirine ; les parties 2 et 3 sont à nommer.

1 : réfrigérant à boules
4 : ballon
5 : acide salicylique et anhydride
6 : pierre ponce
7 : chauffe-ballon

INDICE

L'eau froide doit remplir entièrement le réfrigérant ; demande-toi par où elle entre pour cela.

CORRIGÉ

Parties. 2 : entrée de l'eau froide, en bas ; 3 : sortie de l'eau, en haut.

Sens. L'eau circule de bas en haut, ce qui remplit le réfrigérant et le garde froid sur toute sa hauteur.

Rôle. Les vapeurs s'y condensent et retombent dans le ballon : on chauffe longtemps sans perte de matière.

Conclusion. L'eau entre par 2 et sort par 3 ; le réfrigérant renvoie dans le ballon les vapeurs condensées.

7. 0,5 pts

L'étiquette du flacon d'anhydride éthanoïque porte notamment deux pictogrammes de danger : une flamme ; un liquide qui ronge une main et une plaque de métal ; ses vapeurs sont irritantes. Nommer le danger signalé par chacun, puis indiquer les précautions à prendre pour prélever l'anhydride et pour chauffer le mélange.

INDICE

Relie chaque précaution à l'un des dangers signalés par l'étiquette.

CORRIGÉ

Pictogrammes. La flamme signale un produit inflammable ; le liquide qui ronge la main et le métal signale un produit corrosif.

Précautions.

- Blouse, lunettes et gants, contre le caractère corrosif.
- Prélèvement de l'anhydride sous la hotte, flacon refermé aussitôt, à cause de ses vapeurs irritantes.
- Chauffage électrique avec pierre ponce, sans flamme, car l'anhydride est inflammable ; montage refroidi avant d'être ouvert.

Conclusion. L'anhydride est inflammable et corrosif : on travaille protégé, sous la hotte, et on chauffe sans flamme avec de la pierre ponce.

8. 0,5 pts

Après le chauffage, on verse le mélange dans de l'eau glacée, puis on filtre sous vide avec un entonnoir de Büchner. Justifier ces deux étapes.

INDICE

Utilise la solubilité de l'aspirine dans l'eau froide et ce qu'apporte l'aspiration par rapport à une filtration simple.

CORRIGÉ

Eau glacée. L'aspirine est peu soluble dans l'eau froide : elle cristallise, tandis que l'acide éthanoïque et l'anhydride restant passent en solution.

Filtration sous vide. L'aspiration sépare le solide du liquide plus vite qu'une filtration simple et laisse des cristaux mieux essorés.

Conclusion. La cristallisation fait apparaître l'aspirine solide, et la filtration sous vide la récupère rapidement et bien essorée.

9. 1,25 pts

Un élève propose de remplacer l'anhydride éthanoïque par l'acide éthanoïque, en gardant la même durée de chauffage. Prévoir, en argumentant, l'effet de ce changement sur la masse d'aspirine obtenue.

INDICE

Compare les deux réactifs sur la vitesse et sur l'état final de la réaction.

CORRIGÉ

Vitesse. Avec l'acide éthanoïque, l'estérification est lente : en quelques dizaines de minutes, l'état final serait loin d'être atteint.

État final. Cette estérification est limitée : même à l'équilibre, une partie de l'acide salicylique ne réagirait pas, et l'eau formée pourrait hydrolyser l'aspirine.

Bilan. Les deux effets diminuent la quantité d'aspirine formée, avant même les pertes de la récupération.

Conclusion. La masse d'aspirine obtenue serait nettement plus faible : l'anhydride est choisi parce que sa réaction est rapide et totale.

Exercice 2 6 pts

Savon de noix de muscade à partir de la trimyristine

Le beurre de noix de muscade est formé surtout de trimyristine, triester du glycérol et de l'acide myristique, notée $(C_{13}H_{27}-COO)_3C_3H_5$: trois groupes $C_{13}H_{27}-COO-$ sont liés au squelette C_3H_5 du glycérol. On en fait un savon, le myristate de sodium. Les deux parties sont indépendantes.

1. 0,75 pts

Partie A : saponification et ion myristate

Écrire l'équation de la saponification de la trimyristine par les ions hydroxyde.

INDICE

Un ion hydroxyde réagit avec chaque groupe ester ; le squelette du triester redonne le glycérol.

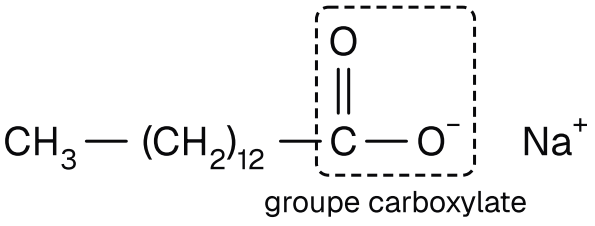
CORRIGÉ

$$(C_{13}H_{27}-COO)_3C_3H_{5(s)} + 3\,HO^-_{(aq)} \longrightarrow 3\,C_{13}H_{27}-COO^-_{(aq)} + C_3H_5(OH)_{3(aq)}$$

Conclusion. Une molécule de trimyristine réagit avec trois ions hydroxyde et donne trois ions myristate et une molécule de glycérol.

2. 0,5 pts

Le document représente le myristate de sodium. Identifier la partie hydrophile et la partie hydrophobe de l'ion myristate, en justifiant.



Myristate de sodium : chaîne carbonée abrégée, groupe carboxylate entouré, ion sodium ; formule brute calculée.

Formule brute : $C_{14}H_{27}NaO_2$.

INDICE

Repère la partie chargée de l'ion et la partie formée seulement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

CORRIGÉ

Hydrophile. Le groupe carboxylate entouré, $-COO^-$, est chargé : il s'entoure de molécules d'eau.

Hydrophobe. La chaîne $CH_3-(CH_2)_{12}-$, longue et non chargée, fuit l'eau et se mêle aux graisses.

Conclusion. La tête carboxylate est hydrophile, la longue chaîne carbonée est hydrophobe.

3. 0,5 pts

Expliquer pourquoi une solution de ce savon entraîne une salissure grasse au rinçage.

INDICE

Chaque partie de l'ion se place dans le milieu qui lui convient : la graisse ou l'eau.

CORRIGÉ

Les chaînes hydrophobes des ions myristate pénètrent dans la salissure grasse ; les têtes carboxylate restent dans l'eau. La graisse se trouve enveloppée d'ions dont la surface est hydrophile : elle se disperse dans l'eau et part au rinçage.

Conclusion. La double nature de l'ion myristate permet à l'eau d'emporter la graisse qu'elle ne dissout pas seule.

4. 1 pts

Partie B : préparation du savon et rendement

On dispose de trimyristine, d'une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, d'éthanol, d'eau salée saturée, d'un montage à reflux et d'un montage de filtration sous vide. Proposer un protocole de préparation du savon.

INDICE

Demande-toi à quoi sert chacun des produits et des montages dont tu disposes.

CORRIGÉ

1. Dans un ballon, verser la trimyristine, la solution d'hydroxyde de sodium en excès, de l'éthanol et de la pierre ponce.
2. Chauffer à reflux une trentaine de minutes : la saponification, lente à froid, devient rapide, sans perte de matière.
3. Laisser refroidir, puis verser le mélange dans l'eau salée saturée : le savon précipite.
4. Filtrer sous vide sur entonnoir de Büchner, rincer le solide à l'eau salée froide pour éliminer l'excès de base.
5. Sécher le savon, puis le peser.

Conclusion. Le protocole associe un chauffage à reflux, un relargage dans l'eau salée et une filtration sous vide.

5. 0,5 pts

Justifier l'ajout d'éthanol dans le ballon et le versement du mélange dans l'eau salée.

INDICE

Pense à la façon dont les réactifs se mêlent entre eux, puis à la solubilité du savon selon l'eau qui le reçoit.

CORRIGÉ

Éthanol. La trimyristine et la solution aqueuse ne se mêlent pas ; l'éthanol dissout les deux et met les réactifs en contact, ce qui accélère la saponification.

Eau salée. Le savon y est très peu soluble : il précipite, c'est le relargage, et on peut le séparer par filtration.

Conclusion. L'éthanol rend le mélange homogène et la réaction plus rapide ; l'eau salée fait précipiter le savon.

6. `0,75 pts`

On saponifie $14{,}44\,\mathrm{g}$ de trimyristine ($M = 722{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) avec $25{,}0\,\mathrm{mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium à $4{,}0\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Une mole de trimyristine réagit avec trois moles d'ions hydroxyde et donne trois moles d'ions myristate et une mole de glycérol. Dresser le tableau d'avancement et identifier le réactif limitant.

INDICE

Calcule chaque quantité initiale, puis cherche l'avancement qui annule chaque réactif, en tenant compte du coefficient trois.

CORRIGÉ

Quantités initiales.

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{m}{M} \\ &= \frac{14{,}44\,\mathrm{g}}{722{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}} \\ &= 2{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_2 &= c\,V \\ &= 4{,}0\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \\ &\quad\times 25{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{L} \\ &= 0{,}10\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Tableau d'avancement (quantités en mol).

État	trimyristine	$\mathrm{HO^-}$	myristate	glycérol
initial	$0{,}0200$	$0{,}10$	0	0
en cours	$0{,}0200-x$	$0{,}10-3x$	$3x$	x
final	0	$0{,}040$	$0{,}0600$	$0{,}0200$

Réactif limitant. La trimyristine s'annule pour $x = 0{,}0200\,\mathrm{mol}$, les ions hydroxyde pour $x = 0{,}033\,\mathrm{mol}$.

Conclusion. La trimyristine est le réactif limitant : $x_{\max} = 2{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

7. 0,75 pts

Le myristate de sodium a pour masse molaire $M_s = 250{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$. Calculer la masse maximale de savon.

INDICE

La quantité maximale d'ions myristate tient compte de leur coefficient stœchiométrique.

CORRIGÉ

Quantité maximale. $n_{\max} = 3\,x_{\max} = 6{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

$$\begin{aligned} m_{\max} &= n_{\max}\,M_s \\ &= 6{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol} \\ &\quad\times 250{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \\ &= 15{,}0\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

Conclusion. On peut obtenir au plus $15{,}0\,\mathrm{g}$ de myristate de sodium.

8. 1,25 pts

On obtient $12{,}3\,\mathrm{g}$ de savon sec. Calculer le rendement, puis proposer une modification du protocole qui pourrait l'améliorer, sans changer les quantités de réactifs.

INDICE

La réaction étant totale, cherche où le savon peut être perdu entre le ballon et la pesée.

CORRIGÉ

Rendement.

$$\begin{aligned} r &= \frac{m_{\mathrm{exp}}}{m_{\max}} \\ &= \frac{12{,}3\,\mathrm{g}}{15{,}0\,\mathrm{g}} \\ &= 0{,}820 \end{aligned}$$

Origine des pertes. La saponification étant totale, l'écart vient de la récupération : savon resté dissous dans l'eau salée, collé au ballon ou passé à travers le filtre.

Amélioration. Refroidir l'eau salée avant le relargage, rincer le ballon avec un peu d'eau salée froide versée sur le filtre, et rincer le solide à l'eau salée plutôt qu'à l'eau pure.

Conclusion. Le rendement vaut $r = 0{,}820$; une récupération plus soigneuse, à froid et à l'eau salée, peut le rapprocher de 1.

Exercice 3 5,5 pts

Hydrolyses du propanoate de butyle

Le propanoate de butyle $\mathrm{C_2H_5-COO-C_4H_9}$ est un ester à odeur fruitée. On étudie son hydrolyse par l'eau, puis par une solution d'hydroxyde de sodium. Les deux parties sont indépendantes.

1. 0,5 pts

Partie A : hydrolyse par l'eau

On chauffe à reflux, jusqu'à l'équilibre, $0{,}100\,\mathrm{mol}$ d'ester et $0{,}300\,\mathrm{mol}$ d'eau, avec quelques gouttes d'acide sulfurique. Écrire l'équation de l'hydrolyse.

INDICE

L'hydrolyse est la réaction inverse de l'estérification ; elle est limitée.

CORRIGÉ

$$\mathrm{C_2H_5-COO-C_4H_{9(\ell)} + H_2O_{(\ell)} \rightleftharpoons C_2H_5-COOH_{(\ell)} + C_4H_9-OH_{(\ell)}}$$

Conclusion. L'hydrolyse du propanoate de butyle donne l'acide propanoïque et le butan-1-ol, par une réaction limitée.

2. 0,75 pts

Dresser le tableau d'avancement et exprimer la constante d'équilibre $K' = 0{,}25$ en fonction de l'avancement final x_f.

INDICE

Le volume se simplifie, car il y a autant d'espèces au numérateur qu'au dénominateur.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement (quantités en mol).

État	ester	eau	acide	alcool
initial	$0{,}100$	$0{,}300$	0	0
en cours	$0{,}100 - x$	$0{,}300 - x$	x	x
équilibre	$0{,}100 - x_f$	$0{,}300 - x_f$	x_f	x_f

Constante d'équilibre. K' est le quotient du produit des quantités d'acide et d'alcool par le produit des quantités d'ester et d'eau ; le volume se simplifie. Multipliée par ce dénominateur, la relation s'écrit :

$$K'\,(0{,}100 - x_f)\times (0{,}300 - x_f) = x_f^2$$

Conclusion. À l'équilibre, x_f vérifie la relation ci-dessus avec $K' = 0{,}25$.

3. 1,25 pts

Montrer que x_f vérifie $3x_f^2 + 0{,}4\,x_f - 0{,}03 = 0$, puis calculer x_f.

INDICE

Une équation du second degré a en général deux racines : demande-toi lesquelles sont possibles pour un avancement.

CORRIGÉ

Équation. Avec $K' = \dfrac{1}{4}$:

$$\begin{aligned} 4x_f^2 &= (0{,}100 - x_f) \\ &\quad \times (0{,}300 - x_f) \\ &= 0{,}03 - 0{,}4\,x_f + x_f^2 \end{aligned}$$

d'où $3x_f^2 + 0{,}4\,x_f - 0{,}03 = 0$.

Discriminant.

$$\begin{aligned} \Delta &= 0{,}4^2 + 4 \times 3 \times 0{,}03 \\ &= 0{,}52 \end{aligned}$$

Racine acceptable. Elle doit être positive et inférieure à $0{,}100$:

$$\begin{aligned} x_f &= \frac{-0{,}4 + \sqrt{0{,}52}}{6} \\ &= 5{,}35 \times 10^{-2}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Conclusion. L'avancement final de l'hydrolyse vaut $x_f = 5{,}35 \times 10^{-2}\,\text{mol}$.

4. 0,5 pts

En déduire le taux d'avancement final et le rendement de l'hydrolyse, sans perte.

INDICE

Repère le réactif qui fixe l'avancement maximal, puis la condition qui permet de relier rendement et avancement.

CORRIGÉ

Taux d'avancement final. $x_{\max} = 0{,}100\,\text{mol}$:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{x_f}{x_{\max}} \\ &= \frac{5{,}35 \times 10^{-2}\,\text{mol}}{0{,}100\,\text{mol}} \\ &= 0{,}535 \end{aligned}$$

Rendement. Transformation limitée à l'équilibre, sans perte : $r = \tau$.

Conclusion. Le rendement de l'hydrolyse par l'eau vaut $r = 0{,}535$.

5. 0,5 pts

Partie B : hydrolyse basique

On chauffe $1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ de propanoate de butyle avec $1{,}50 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ d'ions hydroxyde. Écrire l'équation de la réaction.

INDICE

Demande-toi sous quelle forme se trouve, presque uniquement, un acide carboxylique en milieu basique.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}&\mathrm{C_2H_5{-}COO{-}C_4H_{9(\ell)}}\\&+\mathrm{HO^-}_{(aq)}\\&\longrightarrow \mathrm{C_2H_5{-}COO^-}_{(aq)}\\&+\mathrm{C_4H_9{-}OH}_{(aq)}\end{aligned}$$

Conclusion. L'hydrolyse basique donne l'ion propanoate et le butan-1-ol.

6. 0,5 pts

Dresser le tableau d'avancement et calculer l'avancement maximal.

INDICE

Compare les quantités initiales des deux réactifs, de coefficients égaux à un.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement (quantités en mmol).

État	ester	$\mathrm{HO^-}$	propanoate	butan-1-ol
initial	$10{,}0$	$15{,}0$	0	0
en cours	$10{,}0 - x$	$15{,}0 - x$	x	x
maximal	0	$5{,}0$	$10{,}0$	$10{,}0$

Réactif limitant. L'ester, car $10{,}0 < 15{,}0$: $x_{\max} = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$.

Conclusion. L'avancement maximal vaut $x_{\max} = 1{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$.

7. 0,5 pts

Le tableau donne la quantité d'ester restante, mesurée au cours du temps. En déduire l'avancement final et le taux d'avancement final. Conclure.

t (min)	0	4	8	12	20	30	40
n_{ester} (mmol)	10,0	5,1	2,6	1,4	0,4	0,1	0,0

INDICE

Relie la quantité d'ester restante à l'avancement par la colonne de l'ester du tableau d'avancement.

CORRIGÉ

Avancement final. Aux grandes durées, $n_{\text{ester}} \approx 0$, donc $10{,}0 - x_f \approx 0$ et $x_f \approx 10{,}0\,\text{mmol}$.

Taux d'avancement final.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} \approx 1$$

Conclusion. L'ester disparaît entièrement : l'hydrolyse basique du propanoate de butyle est totale.

8. 1 pts

Par l'eau seule, dans un mélange d'une mole d'ester pour trois moles d'eau, le taux d'avancement final de cette hydrolyse vaut $\tau' \approx 0{,}54$. Expliquer la différence avec l'hydrolyse basique, puis indiquer comment obtenir l'acide propanoïque à partir du mélange final de l'hydrolyse basique.

INDICE

Demande-toi si l'ion propanoate peut réagir avec le butan-1-ol ; pense ensuite à une réaction acido-basique.

CORRIGÉ

Différence. Par l'eau, l'acide propanoïque et le butan-1-ol formés réagissent entre eux : la réaction inverse limite l'hydrolyse ($\tau' \approx 0{,}54$). En milieu basique, il se forme l'ion propanoate, qui ne réagit pas avec l'alcool : aucune réaction inverse, la réaction est totale ($\tau \approx 1$).

Obtention de l'acide. On acidifie le mélange final par un acide fort : les ions oxonium transforment l'ion propanoate en acide propanoïque.

Conclusion. L'hydrolyse basique, totale, puis une acidification, donnent tout l'acide propanoïque, ce que l'hydrolyse par l'eau, limitée, ne permet pas.

Exercice 4 5,75 pts

Ions cobalt, ions tartrate et propan-2-ol sur catalyseur

Un laboratoire de contrôle prépare deux essais pour une usine : traiter par l'eau oxygénée une eau de rinçage qui contient des ions tartrate, puis transformer du propan-2-ol en un produit choisi. Dans chaque essai, on ajoute une espèce dont on étudie l'effet. Les deux parties sont indépendantes.

1. 0,5 pts

Partie A : oxydation des ions tartrate catalysée par les ions cobalt

À environ $70\,^{\circ}\mathrm{C}$, une solution d'ions tartrate $\mathrm{C_4H_4O_6^{2-}}$ est mélangée à de l'eau oxygénée en excès :

$$\begin{aligned}&\mathrm{C_4H_4O_6^{2-}}_{(aq)}\\&+\,5\,\mathrm{H_2O_2}_{(aq)}\\&\longrightarrow\,2\,\mathrm{CO_2}_{(g)}\\&+\,2\,\mathrm{HCO_3^-}_{(aq)}\\&+\,6\,\mathrm{H_2O}_{(\ell)}\end{aligned}$$

Sans catalyseur, le dégagement gazeux est très faible. On ajoute quelques gouttes d'une solution rose d'ions cobalt(II) : le mélange devient vert et mousse, puis il redevient rose quand le dégagement cesse. Que montrent ces observations sur le rôle des ions cobalt(II) ?

INDICE

Compare la couleur du mélange au début et à la fin, et l'intensité du dégagement gazeux avec et sans ions cobalt(II).

CORRIGÉ

Accélération. Avec les ions cobalt(II), le dégagement devient vif : ils accélèrent la réaction.

Régénération. La couleur verte montre que les ions cobalt(II) sont transformés pendant la réaction ; le retour au rose montre qu'ils sont reformés à la fin.

Conclusion. Les ions cobalt(II) participent à la réaction et sont régénérés : ce sont des catalyseurs, absents de l'équation.

2. 0,5 pts

Quel est le type de cette catalyse ? Justifier.

INDICE

Compare la phase du catalyseur et celle des réactifs.

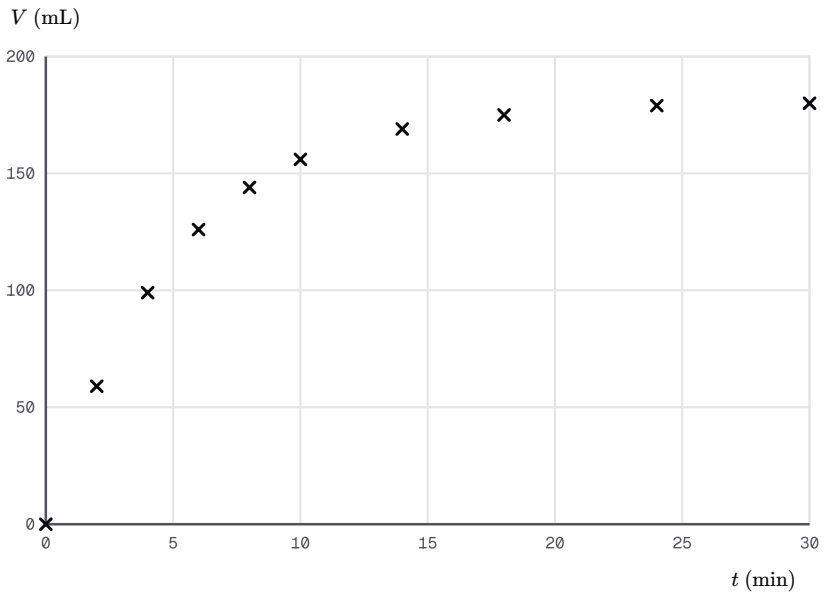
CORRIGÉ

Les ions cobalt(II), les ions tartrate et l'eau oxygénée sont tous dissous dans la même solution : ils forment une seule phase.

Conclusion. Il s'agit d'une catalyse homogène.

3. `0,5 pts`

On recueille le dioxyde de carbone dégagé et on mesure son volume V au cours du temps, avec les ions cobalt(II). Lire sur le document le volume final et la durée nécessaire pour l'atteindre approximativement.



× avec ions cobalt(II)

Volume de dioxyde de carbone recueilli au cours du temps, avec les ions cobalt(II) : points de mesure (croix).

INDICE

Repère la valeur autour de laquelle les dernières mesures se stabilisent.

CORRIGÉ

Volume final. Les dernières mesures se stabilisent : $V_f \approx 180\,\text{mL}$.

Durée. Le palier est presque atteint au bout de $t \approx 20\,\text{min}$.

Conclusion. Avec les ions cobalt(II), on recueille environ $180\,\text{mL}$ de gaz en une vingtaine de minutes.

4. 0,75 pts

Prévoir, en justifiant, le volume final de dioxyde de carbone qu'on recueillerait sans catalyseur, à la même température, et l'allure de la courbe correspondante.

INDICE

Demande-toi de quoi dépend la quantité de gaz formée à l'état final.

CORRIGÉ

État final. Le catalyseur ne modifie pas l'état final : avec les mêmes quantités initiales, la réaction totale donnerait le même volume, $V_f \approx 180\,\mathrm{mL}$.

Allure. Sans catalyseur, la courbe part aussi de l'origine mais monte beaucoup plus lentement, et n'atteint le même palier qu'après une durée bien plus longue.

Conclusion. Sans catalyseur, on recueillerait aussi environ $180\,\mathrm{mL}$ de gaz, mais au bout d'une durée beaucoup plus grande.

5. 1,25 pts

Dans les conditions de l'expérience, le volume molaire des gaz vaut $V_m = 24{,}5\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}$; on admet que tout le dioxyde de carbone formé est recueilli. Déterminer la quantité initiale d'ions tartrate.

INDICE

Relie le volume de gaz recueilli à une quantité de matière, puis exploite les coefficients de l'équation.

CORRIGÉ

Quantité de gaz.

$$\begin{aligned} n_{\mathrm{CO_2}} &= \frac{V_f}{V_m} \\ &\approx \frac{0{,}180\,\mathrm{L}}{24{,}5\,\mathrm{L\cdot mol^{-1}}} \\ &\approx 7{,}35\times10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Tableau d'avancement (quantités en mol, n_0 inconnue ; l'eau est le solvant).

État	tartrate	$\mathrm{H_2O_2}$	$\mathrm{CO_2}$	$\mathrm{HCO_3^-}$	eau
initial	n_0	excès	0	0	solvant
en cours	$n_0 - x$	excès	$2x$	$2x$	solvant
final	0	excès	$2x_{\max}$	$2x_{\max}$	solvant

Avancement final. L'eau oxygénée est en excès : les ions tartrate disparaissent, $n_0 = x_{\max}$, et $2\,x_{\max} = n_{\mathrm{CO_2}}$:

$$\begin{aligned} x_{\max} &= \frac{n_{\mathrm{CO_2}}}{2} \\ &\approx 3{,}67\times10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Conclusion. La solution contenait environ $n_0 = 3{,}67\times10^{-3}\,\mathrm{mol}$ d'ions tartrate.

6. 1 pts

Partie B : propan-2-ol sur cuivre ou sur alumine

La vapeur de propan-2-ol $\mathrm{CH_3-CH(OH)-CH_3}$ passe sur un catalyseur chauffé. Vers $300\,^\circ\mathrm{C}$ sur du cuivre, on obtient surtout de la propanone $\mathrm{CH_3-CO-CH_3}$ et du dihydrogène ; vers $380\,^\circ\mathrm{C}$ sur de l'alumine, surtout du propène $\mathrm{CH_2=CH-CH_3}$ et de l'eau. Écrire les deux équations.

INDICE

Le même réactif perd, selon le catalyseur, soit deux atomes d'hydrogène, soit une molécule d'eau.

CORRIGÉ

Sur cuivre.

$$\mathrm{CH_3-CH(OH)-CH_{3(g)}} \longrightarrow \mathrm{CH_3-CO-CH_{3(g)}} + \mathrm{H_{2(g)}}$$

Sur alumine.

$$\mathrm{CH_3-CH(OH)-CH_{3(g)}} \longrightarrow \mathrm{CH_2=CH-CH_{3(g)}} + \mathrm{H_2O_{(g)}}$$

Conclusion. Le propan-2-ol donne la propanone et le dihydrogène sur cuivre, le propène et l'eau sur alumine.

7. 0,5 pts

Quel rôle du catalyseur cette expérience illustre-t-elle ? Quel est ici le type de catalyse ?

INDICE

Le réactif est le même dans les deux cas ; compare les produits, puis les phases.

CORRIGÉ

Rôle. À partir du même réactif, chaque catalyseur favorise une réaction différente : le catalyseur est sélectif.

Type. Catalyseur solide, réactif gazeux : catalyse hétérogène.

Conclusion. Le cuivre et l'alumine illustrent le rôle sélectif d'un catalyseur, en catalyse hétérogène.

8. 0,75 pts

Un fabricant veut produire du propène. Il dispose d'un réacteur garni de cuivre et envisage de chauffer plus longtemps pour en obtenir davantage. Que lui conseiller ?

INDICE

Que change un catalyseur : la durée, la nature de la transformation, ou les deux ?

CORRIGÉ

Le cuivre favorise la formation de la propanone : prolonger le chauffage sur cuivre fournit surtout plus de propanone, pas de propène. Pour orienter la transformation vers le propène, il faut changer de catalyseur et employer l'alumine, vers $380\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Conclusion. Il faut remplacer le cuivre par l'alumine : c'est le choix du catalyseur, non la durée, qui oriente vers le propène.

Exercice 5 6,5 pts

Arôme de jasmin : éthanoate de benzyle par deux voies

L'éthanoate de benzyle $\mathrm{CH_3-COO-CH_2-C_6H_5}$ donne au jasmin son odeur. On compare deux voies de synthèse à partir de l'alcool benzylique $\mathrm{C_6H_5-CH_2-OH}$, alcool primaire. Les deux parties sont indépendantes.

Espèce	M ($\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$)	ρ ($\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$)	$\theta_{\text{éb}}$ ($^\circ\mathrm{C}$)
alcool benzylique	$108{,}0$	$1{,}04$	205
éthanoate de benzyle	$150{,}0$	$1{,}05$	213

1. 0,5 pts

Partie A : voie par l'acide éthanoïque

On chauffe à reflux $0{,}100\,\mathrm{mol}$ d'acide éthanoïque et $0{,}150\,\mathrm{mol}$ d'alcool benzylique, avec quelques gouttes d'acide sulfurique. Écrire l'équation de l'estérification.

INDICE

L'estérification est limitée et forme de l'eau.

CORRIGÉ

$$\mathrm{CH_3-COOH_{(\ell)}} + \mathrm{C_6H_5-CH_2-OH_{(\ell)}} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3-COO-CH_2-C_6H_{5(\ell)}} + \mathrm{H_2O_{(\ell)}}$$

Conclusion. L'acide éthanoïque et l'alcool benzylique donnent l'éthanoate de benzyle et de l'eau, par une réaction limitée.

2. 1 pts

Dresser le tableau d'avancement et montrer que l'avancement final x_f vérifie $3x_f^2 - x_f + 0{,}06 = 0$, sachant que $K = 4$.

INDICE

Exprime la constante d'équilibre avec les quantités de matière, puis développe le produit du dénominateur.

CORRIGÉ

Tableau d'avancement (quantités en mol).

État	acide	alcool	ester	eau
initial	$0{,}100$	$0{,}150$	0	0
en cours	$0{,}100 - x$	$0{,}150 - x$	x	x
équilibre	$0{,}100 - x_f$	$0{,}150 - x_f$	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 :

$$x_f^2 = K\,(0{,}100 - x_f)\,(0{,}150 - x_f)$$

Développement. Le produit des deux facteurs vaut $0{,}015 - 0{,}25\,x_f + x_f^2$; avec $K = 4$:

$$x_f^2 = 0{,}06 - x_f + 4x_f^2$$

Conclusion. L'avancement final est solution de $3x_f^2 - x_f + 0{,}06 = 0$.

3. 1,25 pts

Résoudre cette équation et choisir la solution acceptable.

INDICE

L'avancement final est positif et ne peut pas dépasser l'avancement maximal fixé par l'acide.

CORRIGÉ

Discriminant.

$$\Delta = 1^2 - 4 \times 3 \times 0{,}06 = 0{,}28$$

Deux racines. $x = \dfrac{1 \pm \sqrt{0{,}28}}{6}$, soit environ $0{,}255\,\text{mol}$ et $0{,}0785\,\text{mol}$.

Choix. La première dépasse $x_{\max} = 0{,}100\,\text{mol}$: elle est rejetée.

$$x_f = \frac{1 - \sqrt{0{,}28}}{6} = 7{,}85 \times 10^{-2}\,\text{mol}$$

Conclusion. L'avancement final vaut $x_f = 7{,}85 \times 10^{-2}\,\text{mol}$.

4. 0,5 pts

Calculer le rendement à l'équilibre, sans perte, puis dire si l'excès d'alcool l'a amélioré par rapport à un mélange équimolaire.

INDICE

Repère l'avancement final et l'avancement maximal fixé par le réactif limitant.

CORRIGÉ

Rendement. Transformation limitée, à l'équilibre, sans perte : $r = \tau$.

$$\begin{aligned} r = \tau &= \frac{x_f}{x_{\max}} \\ &= \frac{7{,}85 \times 10^{-2}\,\text{mol}}{0{,}100\,\text{mol}} \\ &= 0{,}785 \end{aligned}$$

Comparaison. Un mélange équimolaire d'acide et d'alcool primaire, avec $K = 4$, a un taux d'avancement final de deux tiers. Ici $0{,}785$ dépasse cette valeur : avec plus d'alcool, l'équilibre s'établit plus loin, du côté de l'ester.

Conclusion. Avec une mole et demie d'alcool pour une mole d'acide, le rendement sans perte atteint $0{,}785$, au-dessus des deux tiers d'un mélange équimolaire.

5. 0,5 pts

Partie B : voie par l'anhydride éthanoïque

On chauffe à reflux $10{,}0\,\text{mL}$ d'alcool benzylique avec $0{,}150\,\text{mol}$ d'anhydride éthanoïque. Écrire l'équation de la réaction.

INDICE

L'anhydride cède une partie acyle à l'alcool ; la réaction est totale.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} &\text{CH}_3\text{–CO–O–CO–CH}_{3(\ell)} \\ &+ \text{C}_6\text{H}_5\text{–CH}_2\text{–OH}_{(\ell)} \\ &\longrightarrow \\ &\text{CH}_3\text{–COO–CH}_2\text{–C}_6\text{H}_{5(\ell)} \\ &+ \text{CH}_3\text{–COOH}_{(\ell)} \end{aligned}$$

Conclusion. L'anhydride éthanoïque et l'alcool benzylique donnent l'éthanoate de benzyle et l'acide éthanoïque, par une réaction totale.

6. `0,75 pts`

Calculer la quantité initiale d'alcool benzylique, dresser le tableau d'avancement et calculer la masse maximale d'ester.

INDICE

La quantité d'un liquide pur se déduit de sa masse volumique ; compare-la ensuite à celle de l'anhydride.

CORRIGÉ

Masse et quantité d'alcool.

$$\begin{aligned} m &= \rho\, V \\ &= 1{,}04\,\mathrm{g\cdot mL^{-1}} \\ &\quad \times 10{,}0\,\mathrm{mL} \\ &= 10{,}4\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{m}{M} \\ &= \frac{10{,}4\,\mathrm{g}}{108{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}} \\ &= 9{,}630\times 10^{-2}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Tableau d'avancement (quantités en mol).

État	anhydride	alcool	ester	acide
initial	$0{,}150$	$0{,}09630$	0	0
en cours	$0{,}150 - x$	$0{,}09630 - x$	x	x
final	$0{,}0537$	0	$0{,}09630$	$0{,}09630$

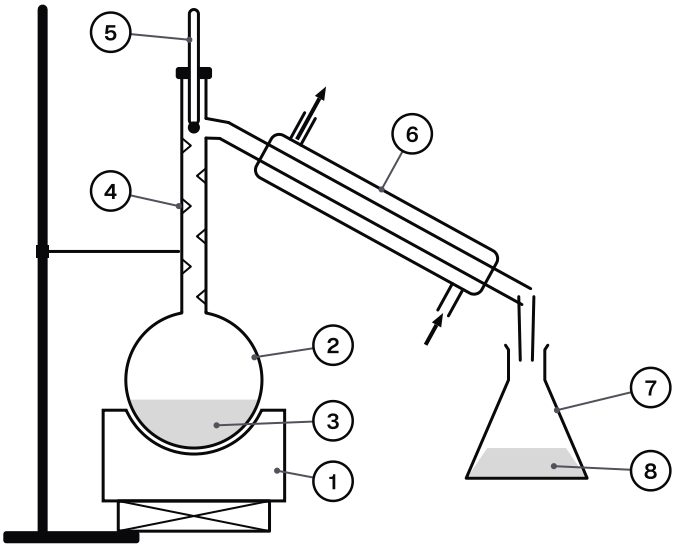
Masse maximale. L'alcool est limitant :

$$\begin{aligned} m_{\max} &= x_{\max}\, M \\ &= 9{,}630\times 10^{-2}\,\mathrm{mol} \\ &\quad \times 150{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \\ &= 14{,}44\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

Conclusion. L'alcool benzylique est limitant ; on peut obtenir au plus $14{,}4\,\mathrm{g}$ d'ester.

7. `0,5 pts`

Après lavage et séchage, l'ester est purifié par distillation fractionnée avec le montage représenté ; on recueille $11{,}8\,\mathrm{g}$ d'éthanoate de benzyle. Calculer le rendement.



Distillation fractionnée de la phase organique séchée, pour isoler l'éthanoate de benzyle.

1 : chauffe-ballon
2 : ballon
3 : phase organique séchée
4 : colonne à distiller
5 : thermomètre
6 : réfrigérant
7 : récipient de recueil
8 : ester purifié

INDICE

Le rendement compare la masse recueillie à la masse maximale.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} r &= \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} \\ &= \frac{11{,}8\,\mathrm{g}}{14{,}44\,\mathrm{g}} \\ &= 0{,}817 \end{aligned}$$

Conclusion. Le rendement réel de la voie par l'anhydride vaut $r = 0{,}817$.

8. 0,5 pts

La réaction étant totale, à quelles étapes du traitement l'ester a-t-il été perdu ? Proposer un geste qui limite chacune de ces pertes.

INDICE

Passe en revue les transvasements, la séparation des phases, le séchage et la distillation.

CORRIGÉ

- **Ampoule à décanter** : un peu d'ester reste dans la phase aqueuse ou sur les parois ; rincer l'ampoule et réunir les phases organiques.
- **Séchage et filtration** : le solide desséchant retient de l'ester ; le rincer avec quelques gouttes de phase organique.
- **Distillation** : un résidu reste dans le ballon et dans la colonne ; distiller une quantité plus grande ou une colonne plus courte.

Conclusion. Les pertes ont lieu pendant la séparation, le séchage et la distillation ; des rinçages soignés les réduisent.

9. 1 pts

Question de synthèse : par la voie acide, avec une mole et demie d'alcool pour une mole d'acide, le rendement à l'équilibre sans perte vaut $r_1 \approx 0{,}78$, atteint en plusieurs heures. Par la voie anhydride, le rendement réel après purification vaut $r_2 \approx 0{,}82$. Un parfumeur doit choisir sa voie de synthèse : rédiger un avis argumenté qui précise la voie retenue et ses conditions.

INDICE

Compare les deux valeurs en tenant compte de ce qu'elles mesurent : l'une ignore les pertes, l'autre les inclut. Pense aussi à la durée et au réactif qu'il faut séparer.

CORRIGÉ

Ce que mesurent les deux valeurs. r_1 est un rendement sans perte : après lavage et distillation, le rendement réel de la voie acide serait plus faible. r_2 inclut déjà les pertes et dépasse pourtant r_1.

Durée. La voie acide demande plusieurs heures de reflux pour approcher l'équilibre ; la voie anhydride une trentaine de minutes.

Séparation. La voie acide laisse l'excès d'alcool benzylique et la part non estérifiée, qui bout à $205\,^\circ\mathrm{C}$, près de l'ester à $213\,^\circ\mathrm{C}$: il est difficile à séparer par distillation. La voie anhydride consomme tout l'alcool et laisse de l'acide éthanoïque, éliminé par lavage.

Conditions. Anhydride en léger excès, chauffage à reflux sous la hotte, lavage par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, séchage, distillation.

Conclusion. La voie anhydride est la meilleure : plus rapide, totale et plus facile à purifier, elle donne un rendement réel supérieur même au rendement sans perte de la voie acide.