BURHAN

Réactions d'estérification et d'hydrolyse : exercices, entraînement

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/esterification-et-hydrolyse/exercices/entrainement

Chapitre	Palier	Exercices
Réactions d'estérification et d'hydrolyse	Entraînement	7

Exercice 1

Composition finale d'un mélange équimolaire pesé

On mélange dans un ballon une masse $m_1 = 13{,}2\,\text{g}$ d'acide butanoïque et une masse $m_2 = 9{,}00\,\text{g}$ de propan-1-ol, puis on porte le mélange à reflux, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. L'estérification a pour constante d'équilibre $K = 4$.

Espèce	masse molaire
acide butanoïque	$88{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
propan-1-ol	$60{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
ester formé	$130\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.

Calculer les quantités initiales d'acide et d'alcool, puis justifier que le mélange est équimolaire.

INDICE

Divisez chaque masse par la masse molaire de l'espèce correspondante.

CORRIGÉ

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{13{,}2\,\text{g}}{88{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0{,}150\,\text{mol}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{9{,}00\,\text{g}}{60{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0{,}150\,\text{mol}$$

Les deux quantités initiales sont égales à $0{,}150\,\text{mol}$: le mélange est équimolaire.

2.

Dresser le tableau d'avancement et exprimer la constante d'équilibre K en fonction de l'avancement final x_f.

INDICE

Les quatre espèces sont dans le même mélange sans solvant : écrivez la constante avec leurs quantités de matière.

CORRIGÉ

Quantités en mol :

État	acide	alcool	ester	eau
initial	$0{,}150$	$0{,}150$	0	0
équilibre	$0{,}150 - x_f$	$0{,}150 - x_f$	x_f	x_f

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

La constante ne dépend que de l'avancement final, l'eau formée figurant au numérateur à côté de l'ester.

3.

Calculer x_f et le taux d'avancement final τ.

INDICE

Les deux membres de l'expression étant positifs, une racine carrée simplifie la résolution.

CORRIGÉ

Comme $0 < x_f < 0{,}150\,\mathrm{mol}$, on prend la racine carrée : $\dfrac{x_f}{0{,}150 - x_f} = \sqrt{4} = 2$, d'où $3\,x_f = 2 \times 0{,}150$.

$$\begin{aligned} x_f &= \frac{2 \times 0{,}150\,\mathrm{mol}}{3} \\ &= 0{,}100\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{0{,}100\,\mathrm{mol}}{0{,}150\,\mathrm{mol}} \\ &= 0{,}667 \end{aligned}$$

L'avancement final vaut $0{,}100\,\mathrm{mol}$, soit un taux d'avancement final de $0{,}667$.

4.

Donner la composition du mélange à l'équilibre.

INDICE

Reportez la valeur de l'avancement final dans la dernière ligne du tableau.

CORRIGÉ

Avec $x_f = 0{,}100\,\text{mol}$:

- acide butanoïque : $0{,}150 - 0{,}100 = 0{,}050\,\text{mol}$;
- propan-1-ol : $0{,}050\,\text{mol}$;
- ester : $0{,}100\,\text{mol}$;
- eau : $0{,}100\,\text{mol}$.

À l'équilibre, le mélange contient encore un tiers des réactifs introduits, à côté de l'ester et de l'eau formés.

5.

Calculer la masse d'ester présente à l'équilibre.

INDICE

Une quantité de matière multipliée par une masse molaire donne une masse.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} m &= x_f\, M \\ &= 0{,}100\,\text{mol} \times 130\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 13{,}0\,\text{g} \end{aligned}$$

Le mélange à l'équilibre contient $13{,}0\,\text{g}$ d'ester.

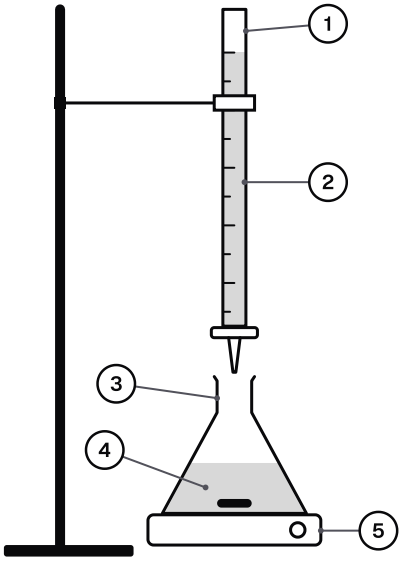
Exercice 2

Suivi par titrage de l'acide butanoïque restant

Des tubes identiques contiennent chacun $n_0 = 1{,}20 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ d'acide butanoïque et autant de propan-1-ol, sans catalyseur ; scellés, ils sont placés dans un bain-marie à $80\,^\circ\text{C}$. À la date t, on sort un tube, on verse son contenu dans de l'eau glacée, puis on dose l'acide qui reste par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 0{,}300\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en présence de phénolphtaléine (document 1).

Le document 2 donne le volume équivalent V_E obtenu pour chaque tube. La constante d'équilibre de l'estérification vaut $K = 4$.

t (h)	V_E (mL)
0	40,00
2	29,30
4	23,20
8	17,40
16	14,40
32	13,40
48	13,40



Document 1 : dosage colorimétrique de l'acide restant dans le contenu d'un tube refroidi.

1 : burette graduée

2 : solution d'hydroxyde de sodium

3 : erlenmeyer

4 : contenu du tube, eau glacée et phénolphtaléine

5 : agitateur magnétique

1.

Expliquer pourquoi le contenu du tube est versé dans de l'eau glacée avant le dosage.

INDICE

Quels facteurs fixent la vitesse d'une réaction, et comment ce versement les modifie-t-il ?

CORRIGÉ

Le refroidissement brutal et la dilution ralentissent fortement l'estérification : elle est pratiquement arrêtée pendant toute la durée du dosage.

La quantité d'acide dosée est donc bien celle que contenait le tube à la date où il a été sorti du bain-marie.

2.

Écrire l'équation de la réaction de dosage, en notant l'acide $\mathrm{R{-}COOH}$, et exprimer la quantité d'acide n_A présente dans un tube en fonction de c_B et de V_E.

INDICE

Quelle relation entre quantités de matière caractérise l'équivalence d'un titrage ?

CORRIGÉ

La réaction de dosage est rapide et totale :

$$\mathrm{R{-}COOH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow R{-}COO^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}}$$

Elle consomme une mole d'ions hydroxyde par mole d'acide ; à l'équivalence :

$$n_A = c_B\, V_E$$

La quantité d'acide présente dans le tube est donc égale au produit $c_B\, V_E$.

3.

Dresser le tableau d'avancement de l'estérification dans un tube, calculer l'avancement x_4 à la date $t = 4\,\mathrm{h}$ et en déduire la composition du tube à cette date.

INDICE

L'acide restant est égal à la quantité initiale diminuée de l'avancement.

CORRIGÉ

État	acide	alcool	ester	eau
initial	n_0	n_0	0	0
date t	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x

$$\begin{aligned} n_{A4} &= c_B\,V_E \\ &= 0{,}300\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \\ &\quad \times 23{,}20\times10^{-3}\,\mathrm{L} \\ &= 6{,}96\times10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_4 &= n_0 - n_{A4} \\ &= 5{,}04\times10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

À $4\,\mathrm{h}$, le tube contient $6{,}96\times10^{-3}\,\mathrm{mol}$ d'acide, autant de propan-1-ol, et $5{,}04\times10^{-3}\,\mathrm{mol}$ d'ester et d'eau.

4.

À l'aide du document 2, indiquer à partir de quelle date le tube est à l'équilibre, puis calculer l'avancement final x_f et le taux d'avancement final τ.

INDICE

Repérez les dates pour lesquelles le volume équivalent cesse de changer.

CORRIGÉ

Le volume équivalent vaut $13{,}40\,\mathrm{mL}$ à $32\,\mathrm{h}$ comme à $48\,\mathrm{h}$: l'état final est atteint au plus tard à $32\,\mathrm{h}$.

$$\begin{aligned} n_{A\infty} &= c_B\,V_E \\ &= 4{,}02\times10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_f &= n_0 - n_{A\infty} \\ &= 7{,}98\times10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{x_f}{n_0} \\ &= \frac{7{,}98\times10^{-3}\,\mathrm{mol}}{1{,}20\times10^{-2}\,\mathrm{mol}} \\ &= 0{,}665 \end{aligned}$$

L'avancement final vaut $7{,}98\times10^{-3}\,\mathrm{mol}$ et le taux d'avancement final $0{,}665$: l'estérification est limitée.

5.

Calculer la valeur de la constante d'équilibre déduite des mesures et la comparer à $K = 4$.

INDICE

À l'équilibre, la constante s'écrit avec les quantités des quatre espèces du tube.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} K_{\text{mes}} &= \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2} \\ &= \frac{(7{,}98 \times 10^{-3})^2}{(4{,}02 \times 10^{-3})^2} \\ &= 3{,}94 \end{aligned}$$

La valeur déduite des mesures, $3{,}94$, est proche de 4 à la précision des volumes lus : les derniers tubes étaient bien à l'équilibre.

Exercice 3

Hydrolyse d'un mélange équimolaire de méthanoate de méthyle et d'eau

On mélange $V_1 = 30{,}8\,\text{mL}$ de méthanoate de méthyle et $V_2 = 9{,}00\,\text{mL}$ d'eau, avec quelques gouttes d'acide sulfurique, et l'on chauffe à reflux jusqu'à l'équilibre. La constante d'équilibre associée à l'hydrolyse vaut $K' = 0{,}25$.

Espèce	masse volumique	masse molaire
méthanoate de méthyle	$0{,}974\,\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$60{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
eau	$1{,}00\,\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	$18{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

1.

Écrire l'équation de l'hydrolyse du méthanoate de méthyle $\text{H}-\text{COO}-\text{CH}_3$ et nommer ses produits.

INDICE

L'eau coupe l'ester au niveau de l'oxygène relié au groupe méthyle.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}\text{H}-\text{COO}-\text{CH}_{3(\ell)} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \\ \rightleftharpoons \text{H}-\text{COOH}_{(\ell)} \\ + \text{CH}_3-\text{OH}_{(\ell)}\end{aligned}$$

L'hydrolyse du méthanoate de méthyle produit de l'acide méthanoïque et du méthanol.

2.

Calculer les quantités initiales n_1 d'ester et n_2 d'eau.

INDICE

La masse de chaque liquide s'obtient à partir de son volume et de sa masse volumique.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{\rho_1\, V_1}{M_1} \\ &= \frac{0{,}974 \times 30{,}8}{60{,}0}\,\text{mol} \\ &= 0{,}500\,\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_2 &= \frac{\rho_2\, V_2}{M_2} \\ &= \frac{1{,}00 \times 9{,}00}{18{,}0}\,\text{mol} \\ &= 0{,}500\,\text{mol} \end{aligned}$$

Le mélange initial contient $0{,}500\,\text{mol}$ d'ester et $0{,}500\,\text{mol}$ d'eau : il est équimolaire.

3.

Dresser le tableau d'avancement de l'hydrolyse et écrire l'expression de K' en fonction de l'avancement final x_f.

INDICE

Ici, l'ester et l'eau sont les réactifs : l'acide et l'alcool sont absents au départ.

CORRIGÉ

Quantités en mol :

État	ester	eau	acide	alcool
initial	$0{,}500$	$0{,}500$	0	0
équilibre	$0{,}500 - x_f$	$0{,}500 - x_f$	x_f	x_f

$$K' = \frac{x_f^2}{(0{,}500 - x_f)^2}$$

Les produits de l'hydrolyse, acide et alcool, figurent au numérateur de K'.

4.

Calculer x_f, puis donner la composition du mélange à l'équilibre.

INDICE

Prenez la racine carrée des deux membres, qui sont positifs.

CORRIGÉ

Avec $0 < x_f < 0{,}500\,\mathrm{mol}$: $\dfrac{x_f}{0{,}500 - x_f} = \sqrt{0{,}25} = 0{,}5$, d'où $1{,}5\,x_f = 0{,}5 \times 0{,}500$.

$$\begin{aligned} x_f &= \frac{0{,}500\,\mathrm{mol}}{3} \\ &= 0{,}167\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

À l'équilibre, le mélange contient $0{,}333\,\mathrm{mol}$ d'ester, $0{,}333\,\mathrm{mol}$ d'eau, $0{,}167\,\mathrm{mol}$ d'acide méthanoïque et $0{,}167\,\mathrm{mol}$ de méthanol.

5.

On mélange à présent $0{,}500\,\text{mol}$ d'acide méthanoïque et $0{,}500\,\text{mol}$ de méthanol ; la constante de l'estérification vaut $K = 4$. Montrer que l'état d'équilibre atteint est le même.

INDICE

Calculez l'avancement final de cette estérification, puis comparez les quantités des quatre espèces.

CORRIGÉ

Le mélange est équimolaire et $\sqrt{K} = 2$: l'avancement final de l'estérification vérifie $3\,x'_f = 2 \times 0{,}500$.

$$\begin{aligned} x'_f &= \frac{2 \times 0{,}500\,\text{mol}}{3} \\ &= 0{,}333\,\text{mol} \end{aligned}$$

Il reste $0{,}167\,\text{mol}$ d'acide et $0{,}167\,\text{mol}$ de méthanol, avec $0{,}333\,\text{mol}$ d'ester et $0{,}333\,\text{mol}$ d'eau : c'est la composition obtenue par l'hydrolyse, les deux réactions conduisant au même équilibre.

Exercice 4

Excès de butan-1-ol dans l'estérification de l'acide butanoïque

On réalise deux mélanges d'acide butanoïque et de butan-1-ol, chauffés à reflux avec quelques gouttes d'acide sulfurique jusqu'à l'équilibre. La constante d'équilibre de l'estérification vaut $K = 4$.

Mélange	acide butanoïque	butan-1-ol
(1)	$0{,}180\,\text{mol}$	$0{,}180\,\text{mol}$
(2)	$0{,}180\,\text{mol}$	$0{,}360\,\text{mol}$

1.

Pour un mélange équimolaire, $\tau = \dfrac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$. En déduire le taux d'avancement final τ_1 et l'avancement final x_{f1} du mélange (1).

INDICE

Remplacez la constante par sa valeur dans la relation donnée, puis multipliez par l'avancement maximal.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \frac{\sqrt{4}}{1+\sqrt{4}} \\ &= \frac{2}{3} \\ &= 0{,}667 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x_{f1} &= \tau_1 \, x_{\max} \\ &= \frac{2}{3} \times 0{,}180\,\text{mol} \\ &= 0{,}120\,\text{mol} \end{aligned}$$

Le mélange équimolaire (1) atteint un taux d'avancement final de $0{,}667$, soit un avancement final de $0{,}120\,\text{mol}$.

2.

Dresser le tableau d'avancement du mélange (2) et donner son avancement maximal.

INDICE

Comparez les quantités initiales : le réactif en défaut fixe l'avancement maximal.

CORRIGÉ

Quantités en mol :

État	acide	alcool	ester	eau
initial	$0{,}180$	$0{,}360$	0	0
équilibre	$0{,}180 - x_{f2}$	$0{,}360 - x_{f2}$	x_{f2}	x_{f2}

L'acide est en défaut : il serait épuisé le premier.

$$x_{\max} = 0{,}180\,\mathrm{mol}$$

L'acide butanoïque est le réactif limitant du mélange (2), dont l'avancement maximal vaut $0{,}180\,\mathrm{mol}$.

3.

Montrer que l'avancement final $x = x_{f2}$ du mélange (2) vérifie $3\,x^2 - 2{,}16\,x + 0{,}2592 = 0$, puis le calculer.

INDICE

Écrivez la constante avec les quantités à l'équilibre, chassez le dénominateur et regroupez les termes.

CORRIGÉ

À l'équilibre du mélange (2) :

$$4 = \frac{x^2}{(0{,}180 - x)(0{,}360 - x)}$$

En multipliant par le dénominateur, $4\,(0{,}0648 - 0{,}540\,x + x^2) = x^2$, d'où :

$$\begin{aligned} 3\,x^2 - 2{,}16\,x + 0{,}2592 &= 0 \\ \Delta &= 2{,}16^2 - 12 \times 0{,}2592 \\ &= 1{,}56 \\ x &= \frac{2{,}16 - \sqrt{1{,}5552}}{6} \\ &= 0{,}152\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

L'autre racine, $0{,}568\,\mathrm{mol}$, dépasse $x_{\max}$. Seule $x_{f2} = 0{,}152\,\mathrm{mol}$ vérifie $0 < x_{f2} < 0{,}180\,\mathrm{mol}$: c'est l'avancement final du mélange (2).

4.

Calculer le taux d'avancement final τ_2 du mélange (2) et le comparer à τ_1.

INDICE

Rapportez l'avancement final à l'avancement maximal du mélange (2).

CORRIGÉ

Avec la valeur non arrondie de x_{f2} :

$$\begin{aligned}\tau_2 &= \frac{x_{f2}}{0{,}180\,\text{mol}} \\ &= 0{,}845\end{aligned}$$

Comme $\tau_2 = 0{,}845 > \tau_1 = 0{,}667$, l'excès de butan-1-ol augmente le taux d'avancement final : l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

5.

Donner la composition du mélange (2) à l'équilibre.

INDICE

Reportez l'avancement final dans la ligne de l'équilibre du tableau.

CORRIGÉ

Avec $x_{f2} = 0{,}152\,\text{mol}$:

- acide butanoïque : $0{,}028\,\text{mol}$;
- butan-1-ol : $0{,}208\,\text{mol}$;
- ester : $0{,}152\,\text{mol}$;
- eau : $0{,}152\,\text{mol}$.

À l'équilibre, il ne reste presque plus d'acide, alors qu'une bonne partie de l'alcool en excès n'a pas réagi.

Exercice 5

Ajout d'acide propanoïque à un mélange à l'équilibre

Un mélange d'acide propanoïque et de propan-1-ol, chauffé à reflux avec un catalyseur, a atteint l'équilibre ; une analyse donne sa composition ci-dessous. La constante d'équilibre de l'estérification, qui forme un ester et de l'eau, vaut $K = 4$.

Espèce	quantité mesurée
acide propanoïque	$0{,}120\,\text{mol}$
propan-1-ol	$0{,}120\,\text{mol}$
ester	$0{,}240\,\text{mol}$
eau	$0{,}240\,\text{mol}$

On ajoute alors $0{,}240\,\text{mol}$ d'acide propanoïque, sans changer la température.

1.

Vérifier que la composition donnée correspond bien à un état d'équilibre.

INDICE

Calculez le quotient de réaction dans cet état et comparez-le à la constante.

CORRIGÉ

$$Q_r = \frac{0{,}240 \times 0{,}240}{0{,}120 \times 0{,}120} = 4{,}00$$

Le quotient de réaction est égal à K : le mélange est bien à l'équilibre avant l'ajout.

2.

Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ juste après l'ajout et prévoir le sens d'évolution du système.

INDICE

Seule la quantité d'acide change au moment de l'ajout.

CORRIGÉ

Juste après l'ajout, le mélange contient $0{,}360\,\text{mol}$ d'acide.

$$Q_{r,i} = \frac{0{,}240 \times 0{,}240}{0{,}360 \times 0{,}120} = 1{,}33$$

Comme $Q_{r,i} < K$, le système évolue spontanément dans le sens direct : de l'ester se forme de nouveau.

3.

Dresser le tableau d'avancement de l'évolution qui suit l'ajout, en notant y son avancement au nouvel équilibre, et établir l'équation vérifiée par y.

INDICE

Prenez comme état initial le mélange juste après l'ajout.

CORRIGÉ

Quantités en mol :

État	acide	alcool	ester	eau
après l'ajout	$0{,}360$	$0{,}120$	$0{,}240$	$0{,}240$
nouvel équilibre	$0{,}360 - y$	$0{,}120 - y$	$0{,}240 + y$	$0{,}240 + y$

$$4 = \frac{(0{,}240 + y)^2}{(0{,}360 - y)(0{,}120 - y)}$$

En développant et en regroupant les termes :

$$3\,y^2 - 2{,}40\,y + 0{,}1152 = 0$$

L'avancement y du nouvel équilibre est une racine de cette équation du second degré.

4.

Résoudre cette équation et donner la nouvelle composition du mélange.

INDICE

Une seule racine laisse des quantités positives pour l'acide et pour l'alcool.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}\Delta &= 2{,}40^2 - 12 \times 0{,}1152 \\ &= 4{,}38\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}y &= \frac{2{,}40 - \sqrt{\Delta}}{6} \\ &= 0{,}0513\,\mathrm{mol}\end{aligned}$$

L'autre racine, $0{,}749\,\mathrm{mol}$, dépasse la quantité d'alcool. Le nouvel équilibre contient $0{,}309\,\mathrm{mol}$ d'acide, $0{,}0687\,\mathrm{mol}$ d'alcool, $0{,}291\,\mathrm{mol}$ d'ester et $0{,}291\,\mathrm{mol}$ d'eau.

5.

Comparer la quantité d'ester avant l'ajout et au nouvel équilibre, puis conclure.

INDICE

Calculez la variation de la quantité d'ester entre les deux états d'équilibre.

CORRIGÉ

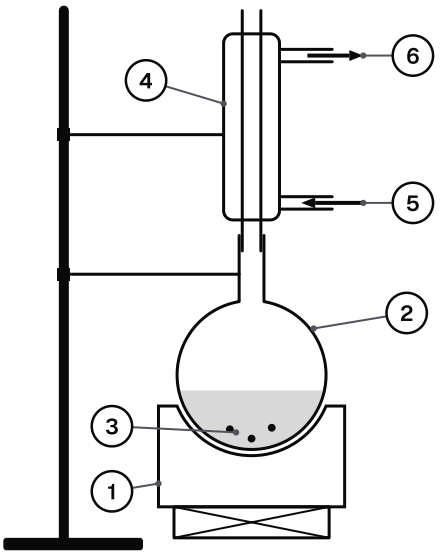
$$\begin{aligned}\Delta n_{\text{ester}} &= 0{,}291 - 0{,}240 \\ &= 0{,}051\,\text{mol}\end{aligned}$$

L'ajout d'acide a déplacé l'équilibre dans le sens direct : il s'est formé $0{,}051\,\text{mol}$ d'ester supplémentaire.

Exercice 6

Montage à reflux pour la synthèse du méthanoate de butyle

On synthétise le méthanoate de butyle, à l'odeur fruitée, à partir d'acide méthanoïque et de butan-1-ol, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le document représente le montage employé ; ses parties sont numérotées.



Montage de chauffage employé pour la synthèse du méthanoate de butyle, parties numérotées.

1.

Nommer les parties numérotées de 1 à 6.

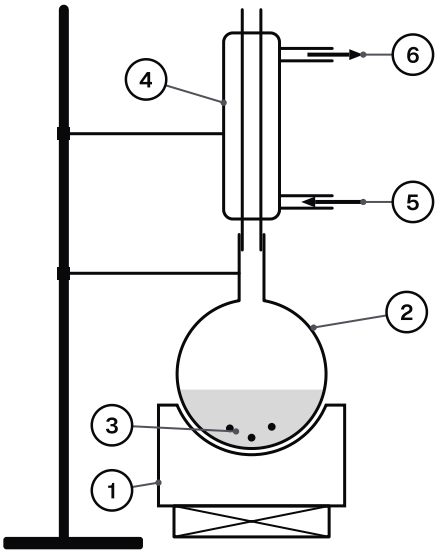
INDICE

Partez du bas du montage, où se trouve la source de chaleur, et remontez.

CORRIGÉ

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

Le montage est un chauffage à reflux, dont le schéma légendé ci-dessous donne les noms.



Chauffage à reflux légendé : les six parties numérotées du document.

1 : chauffe-ballon
2 : ballon
3 : grains de pierre ponce
4 : réfrigérant vertical
5 : entrée de l'eau froide
6 : sortie de l'eau

2.

Indiquer le rôle du réfrigérant et celui des grains de pierre ponce.

INDICE

Que deviennent les vapeurs qui montent du ballon chauffé ? Comment se passerait l'ébullition sans les grains ?

CORRIGÉ

Le réfrigérant refroidit les vapeurs qui s'échappent du mélange chauffé ; le liquide condensé redescend dans le ballon, et le mélange ne perd aucune de ses espèces.

Les grains de pierre ponce régularisent l'ébullition et évitent les projections de liquide.

Le montage permet ainsi de chauffer longtemps sans perte de matière et sans ébullition brutale.

3.

Préciser le rôle de l'acide sulfurique ajouté et son effet sur le taux d'avancement final. Indiquer deux précautions à prendre pour le manipuler.

INDICE

Séparez ce qui agit sur la vitesse et ce qui agit sur l'état final ; pensez au caractère concentré de cet acide.

CORRIGÉ

L'acide sulfurique apporte des ions oxonium qui catalysent la réaction : l'équilibre est atteint plus tôt, mais le taux d'avancement final est inchangé.

Concentré, cet acide est très corrosif : on le manipule avec des gants et des lunettes de protection, sous la hotte.

L'acide sulfurique accélère donc la synthèse sans augmenter la quantité d'ester présente à l'équilibre.

4.

Proposer un protocole permettant de suivre l'avancement de la réaction au cours du temps par titrage de l'acide restant.

INDICE

Quelle grandeur, mesurée sur un prélèvement, renseigne sur l'avancement à une date donnée ?

CORRIGÉ

1. Répartir le mélange initial, catalyseur compris, dans plusieurs tubes identiques placés à la même température.
2. À chaque date choisie, verser le contenu d'un tube dans de l'eau glacée : le froid et la dilution bloquent pratiquement la réaction.
3. Doser l'acide qui subsiste à l'aide d'hydroxyde de sodium titré, avec un indicateur coloré comme la phénolphtaléine, et noter le volume versé à l'équivalence.
4. Retrancher l'acide apporté par le catalyseur, mesuré par un titrage témoin, puis en déduire l'avancement à cette date.

Ce protocole donne l'avancement à chaque date choisie et permet de tracer la courbe de suivi de la synthèse.

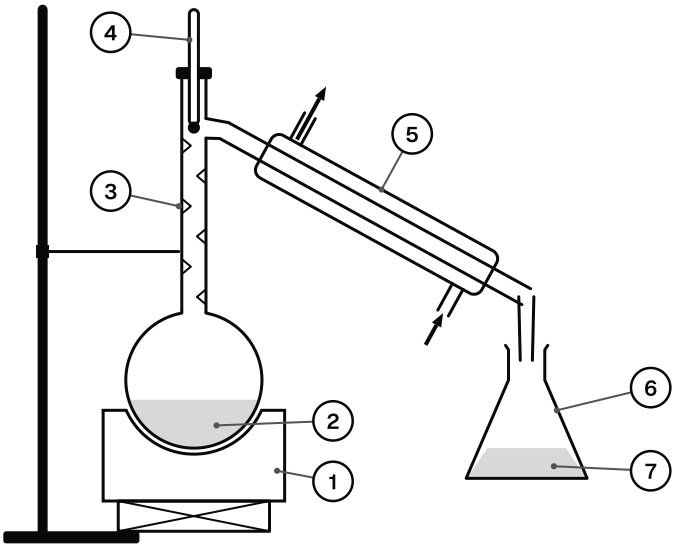
Exercice 7

Élimination du méthanoate de méthyle par distillation fractionnée

Un mélange initial de $0{,}450\,\text{mol}$ d'acide méthanoïque et de $0{,}450\,\text{mol}$ de méthanol, additionné d'acide sulfurique, a atteint l'équilibre dans un ballon fermé : il contient $0{,}150\,\text{mol}$ d'acide, $0{,}150\,\text{mol}$ d'alcool, $0{,}300\,\text{mol}$ de méthanoate de méthyle et $0{,}300\,\text{mol}$ d'eau. La constante d'équilibre de l'estérification vaut $K = 4$.

On place ce ballon dans le montage du document et l'on recueille $0{,}200\,\text{mol}$ de distillat, du méthanoate de méthyle pur ; on arrête alors la distillation et on laisse le système revenir à l'équilibre. On admet que la réaction est négligeable pendant la durée du recueil.

Espèce	température d'ébullition
méthanoate de méthyle	$32\,^\circ\text{C}$
méthanol	$65\,^\circ\text{C}$
eau	$100\,^\circ\text{C}$
acide méthanoïque	$101\,^\circ\text{C}$



Montage de distillation fractionnée employé pour retirer le méthanoate de méthyle du mélange.

1 : chauffe-ballon
2 : mélange réactionnel et catalyseur
3 : colonne de Vigreux
4 : thermomètre
5 : réfrigérant droit
6 : erlenmeyer collecteur
7 : distillat

1.

À l'aide du tableau, identifier l'espèce recueillie en premier dans l'erlenmeyer et indiquer la température lue au thermomètre pendant son recueil.

INDICE

Lors d'une distillation fractionnée, l'espèce la plus volatile atteint la première le haut de la colonne.

CORRIGÉ

Le méthanoate de méthyle a la plus basse température d'ébullition, $32\,^{\circ}\mathrm{C}$: c'est l'espèce la plus volatile du mélange, celle qui atteint d'abord le haut de la colonne de Vigreux.

Pendant son recueil, le thermomètre placé en tête de colonne indique environ $32\,^{\circ}\mathrm{C}$ et le distillat est du méthanoate de méthyle.

2.

Calculer le quotient de réaction $Q_{r,i}$ juste après le retrait des $0{,}200\,\mathrm{mol}$ d'ester et prévoir le sens d'évolution.

INDICE

Le retrait ne modifie que la quantité d'ester présente dans le ballon.

CORRIGÉ

Il reste $0{,}100\,\mathrm{mol}$ d'ester dans le ballon.

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{0{,}100 \times 0{,}300}{0{,}150 \times 0{,}150} \\ &= 1{,}33 \end{aligned}$$

Comme $Q_{r,i} < K$, le système évolue dans le sens direct : la distillation relance la formation d'ester.

3.

Dresser le tableau d'avancement de l'évolution qui suit, en notant y l'avancement au nouvel équilibre, puis calculer y.

INDICE

Prenez comme état initial le contenu du ballon juste après le retrait ; une seule racine convient.

CORRIGÉ

Quantités en mol :

État	acide	alcool	ester	eau
après le retrait	$0{,}150$	$0{,}150$	$0{,}100$	$0{,}300$
nouvel équilibre	$0{,}150 - y$	$0{,}150 - y$	$0{,}100 + y$	$0{,}300 + y$

$$4 = \frac{(0{,}100 + y)(0{,}300 + y)}{(0{,}150 - y)^2}$$

En développant : $3\,y^2 - 1{,}60\,y + 0{,}0600 = 0$, de discriminant $1{,}84$.

$$\begin{aligned} y &= \frac{1{,}60 - \sqrt{1{,}84}}{6} \\ &= 0{,}0406\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

L'autre racine, $0{,}493\,\mathrm{mol}$, dépasse la quantité d'acide : le nouvel équilibre est atteint pour $y = 0{,}0406\,\mathrm{mol}$.

4.

Calculer la quantité totale d'ester formée, distillat compris, et le taux d'avancement final de l'ensemble ; comparer au taux obtenu sans distillation.

INDICE

Ajoutez l'ester resté dans le ballon à celui recueilli, puis rapportez à l'avancement maximal du mélange initial.

CORRIGÉ

Le ballon contient $0{,}100 + 0{,}0406 = 0{,}141\,\mathrm{mol}$ d'ester, et l'erlenmeyer $0{,}200\,\mathrm{mol}$:

$$\begin{aligned} n_{\text{ester}} &= 0{,}141 + 0{,}200 \\ &= 0{,}341\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{0{,}341\,\mathrm{mol}}{0{,}450\,\mathrm{mol}} \\ &= 0{,}757 \end{aligned}$$

Sans distillation, le taux d'avancement final restait à $0{,}667$: l'élimination d'un produit déplace l'équilibre et augmente la quantité d'ester obtenue.