BURHAN

Réactions d'estérification et d'hydrolyse : exercices, niveau examen

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

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

Chapitre	Palier	Exercices
Réactions d'estérification et d'hydrolyse	Niveau examen	5

Exercice 1 6 pts

Arôme de poire : synthèse de l'éthanoate de propyle

L'éthanoate de propyle donne leur odeur à certaines poires ; l'industrie des arômes le prépare par estérification. On étudie d'abord la molécule et sa formation, puis le suivi d'une synthèse au laboratoire. Les deux parties sont indépendantes.

1. 0,5 pts

Partie 1 : la molécule et sa synthèse

L'éthanoate de propyle a pour formule semi-développée $\mathrm{CH_3-COO-CH_2-CH_2-CH_3}$. Recopier son groupe caractéristique, le nommer et indiquer la famille de l'espèce.

INDICE

Repérez le carbone qui porte deux atomes d'oxygène et regardez à quoi est relié le second.

CORRIGÉ

Un même carbone, voisin du groupe $\mathrm{CH_3}$, porte deux oxygènes : le premier par une double liaison, le second par une liaison simple, et ce dernier est rattaché à la chaîne $\mathrm{-CH_2-CH_2-CH_3}$. On reconnaît le **groupe ester** $\mathrm{-COO-}$.

L'éthanoate de propyle appartient donc à la famille des esters.

2. 0,5 pts

Donner les noms et les formules semi-développées de l'acide carboxylique et de l'alcool dont dérive l'éthanoate de propyle.

INDICE

Le nom de l'ester renseigne sur chacun de ses deux morceaux.

CORRIGÉ

« Éthanoate » désigne l'acide à deux carbones, l'acide éthanoïque $\mathrm{CH_3-COOH}$. « Propyle » désigne l'alcool à trois carbones dont le groupe hydroxyle est en bout de chaîne, le propan-1-ol $\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2-OH}$.

L'éthanoate de propyle dérive de l'acide éthanoïque et du propan-1-ol.

3. 0,75 pts

Écrire l'équation de la réaction de synthèse avec des formules semi-développées.

INDICE

Chaque réactif perd un fragment, et ces deux fragments forment ensemble une petite molécule.

CORRIGÉ

L'acide cède son groupe $-\mathrm{OH}$ et l'alcool l'atome H de son groupe hydroxyle :

$$\begin{aligned}&\mathrm{CH_3-COOH_{(\ell)}}\\&\quad+\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2-OH_{(\ell)}}\\&\rightleftharpoons\mathrm{CH_3-COO-C_3H_{7(\ell)}}\\&\quad+\mathrm{H_2O_{(\ell)}}\end{aligned}$$

Le groupe propyle $-\mathrm{CH_2-CH_2-CH_3}$ y est noté $-\mathrm{C_3H_7}$. Lue dans le sens direct, cette équation traduit la synthèse de l'ester ; la double flèche rappelle que la réaction est limitée.

4. 0,5 pts

Lue de droite à gauche, cette équation décrit une seconde réaction. La nommer, puis citer les deux espèces qui y réagissent et les deux qu'elle forme.

INDICE

Échangez le rôle des deux membres de l'équation.

CORRIGÉ

Lue de droite à gauche, l'équation décrit l'**hydrolyse** de l'éthanoate de propyle : l'ester et l'eau réagissent, et forment l'acide éthanoïque et le propan-1-ol.

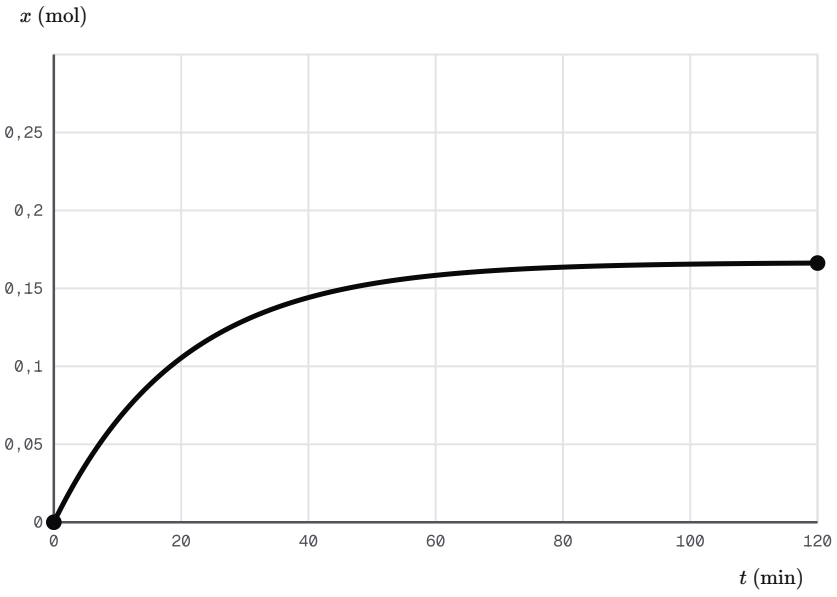
Synthèse et hydrolyse sont donc deux réactions inverses l'une de l'autre, décrites par la même équation.

5. 0,75 pts

Partie 2 : suivi de la synthèse

On chauffe à reflux un mélange de $0{,}250\,\text{mol}$ d'acide éthanoïque et de $0{,}250\,\text{mol}$ de propan-1-ol, additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Un suivi par titrage a permis de tracer l'avancement x de la réaction en fonction du temps (document). La constante d'équilibre de cette estérification vaut $K = 4$.

Dresser le tableau d'avancement et calculer l'avancement maximal $x_{\max}$.



Avancement de la synthèse de l'éthanoate de propyle en fonction du temps : courbe modèle construite à partir des mesures du suivi.

INDICE

Comparez les quantités initiales des deux réactifs.

CORRIGÉ

Quantités en mol :

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

Les deux réactifs seraient épuisés ensemble :

$$x_{\max} = 0{,}250\,\text{mol}$$

L'avancement maximal de la synthèse vaut $0{,}250\,\text{mol}$.

6. 0,5 pts

Lire sur le document l'avancement à la date $t = 20\,\text{min}$ et l'avancement final x_f.

INDICE

L'avancement final se lit sur le palier de la courbe, aux grandes dates.

CORRIGÉ

Par lecture graphique :

$$x(20\,\text{min}) \approx 0{,}11\,\text{mol}$$

$$x_f \approx 0{,}17\,\text{mol}$$

À $20\,\text{min}$, l'avancement atteint déjà près des deux tiers de sa valeur finale, voisine de $0{,}17\,\text{mol}$.

7. 2 pts

À l'aide de K, calculer l'avancement final attendu et le confronter à la lecture du document. En déduire le taux d'avancement final et la composition du mélange à l'équilibre.

INDICE

Quelle relation lie la constante d'équilibre aux quantités présentes dans l'état final ?

CORRIGÉ

Avancement final attendu. À l'équilibre, $K = \dfrac{x_f^2}{(0{,}250 - x_f)^2} = 4$. Comme $0 < x_f < 0{,}250\,\text{mol}$, $\dfrac{x_f}{0{,}250 - x_f} = 2$, d'où $3\,x_f = 2 \times 0{,}250$.

$$\begin{aligned} x_f &= \frac{2 \times 0{,}250\,\text{mol}}{3} \\ &= 0{,}167\,\text{mol} \end{aligned}$$

Confrontation. La valeur calculée, $0{,}167\,\text{mol}$, s'accorde avec la lecture $x_f \approx 0{,}17\,\text{mol}$: la courbe est cohérente avec $K = 4$.

Taux et composition. Avec la valeur non arrondie $x_f = \dfrac{2}{3} \times 0{,}250\,\text{mol}$:

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{x_f}{x_{\text{max}}} \\ &= \frac{2}{3} \\ &= 0{,}667 \end{aligned}$$

À l'équilibre, le mélange contient $0{,}0833\,\text{mol}$ d'acide éthanoïque et $0{,}0833\,\text{mol}$ de propan-1-ol, avec $0{,}167\,\text{mol}$ d'ester et $0{,}167\,\text{mol}$ d'eau.

8. `0,5 pts`

Sans catalyseur, toutes choses égales par ailleurs, comment la courbe serait-elle modifiée ? Justifier.

INDICE

Quelle grandeur un catalyseur modifie-t-il, et laquelle laisse-t-il inchangée ?

CORRIGÉ

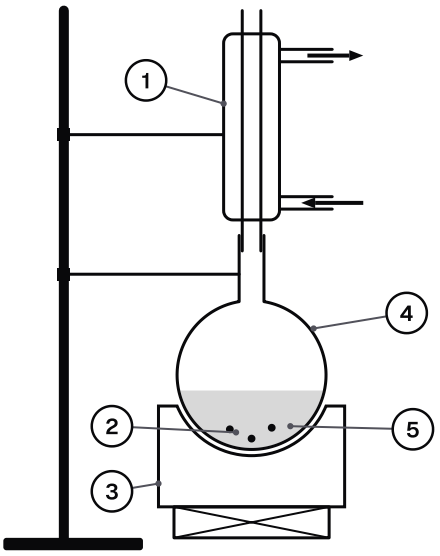
Sans catalyseur, la réaction serait plus lente : la courbe monterait moins vite. Un catalyseur ne modifie pas l'état d'équilibre : le palier resterait à $x_f \approx 0{,}17\,\text{mol}$, mais serait atteint plus tard.

La courbe sans catalyseur serait donc plus étalée dans le temps, avec le même palier.

Exercice 2 5,75 pts

Arôme de rhum : synthèse et suivi du méthanoate d'éthyle

Le méthanoate d'éthyle participe à l'arôme du rhum. Au laboratoire, on le synthétise à partir d'acide méthanoïque et d'éthanol, dans le montage du document 1. On s'intéresse d'abord au montage, puis au suivi de la réaction par titrage. Les deux parties sont indépendantes.



Document 1 : montage employé pour la synthèse du méthanoate d'éthyle ; trois parties sont numérotées sans nom.

4 : ballon

5 : mélange réactionnel

1. 0,5 pts

Partie 1 : montage et conditions opératoires

Nommer les parties numérotées 1, 2 et 3 du montage du document 1.

INDICE

Repérez l'élément parcouru par une circulation d'eau, puis ceux placés au fond du ballon et sous lui.

CORRIGÉ

- 1 : réfrigérant vertical à eau ;
- 2 : grains de pierre ponce ;
- 3 : chauffe-ballon.

Avec le ballon, ces trois éléments forment un montage de chauffage à reflux.

2. 0,5 pts

Expliquer pourquoi ce montage permet de chauffer longtemps le mélange sans perte de matière.

INDICE

Suivez le trajet des vapeurs qui s'élèvent du ballon.

CORRIGÉ

Les vapeurs qui s'élèvent du ballon se condensent au contact des parois froides du réfrigérant, et le liquide formé retombe dans le ballon.

Aucune espèce ne quitte le montage : on peut chauffer le mélange longtemps sans en perdre.

3. 0,5 pts

On ajoute au mélange quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Indiquer son rôle et son effet sur la composition finale.

INDICE

Une espèce absente de l'équation peut agir sur la vitesse ; que change-t-elle à l'équilibre ?

CORRIGÉ

Les ions oxonium apportés par l'acide sulfurique catalysent l'estérification : l'équilibre est atteint plus tôt.

Un catalyseur ne modifie pas l'état d'équilibre : la composition finale du mélange reste celle obtenue sans lui.

4. 0,5 pts

Indiquer deux précautions de sécurité à respecter lors de l'ajout de l'acide sulfurique concentré.

INDICE

Quelles propriétés de l'acide sulfurique concentré le rendent dangereux pour l'opérateur ?

CORRIGÉ

L'acide sulfurique concentré est corrosif : on porte des gants et des lunettes de protection, et l'on opère sous la hotte, qui aspire les vapeurs.

Ces précautions protègent la peau, les yeux et les voies respiratoires de l'opérateur.

5. `0,75 pts`

Partie 2 : suivi de la réaction par titrage

On répartit un mélange d'acide méthanoïque, d'éthanol et de catalyseur dans des tubes identiques, contenant chacun $n_1 = 3{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ d'acide méthanoïque et $n_2 = 5{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ d'éthanol, maintenus à la même température. À chaque date t, le contenu d'un tube est refroidi dans l'eau glacée, puis son acide méthanoïque est titré par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 1{,}00\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Le document 2 donne les volumes équivalents V_E, déduction faite de l'acide apporté par le catalyseur. La constante d'équilibre de l'estérification vaut $K = 4$.

t (min)	V_E (mL)
0	$30{,}0$
15	$19{,}0$
30	$13{,}0$
45	$9{,}7$
60	$7{,}9$
90	$6{,}4$
120	$5{,}9$
180	$5{,}7$

Écrire l'équation de la réaction de titrage, l'acide méthanoïque étant noté $\text{H}-\text{COOH}$, et en déduire la relation entre la quantité d'acide restant n_A, c_B et V_E.

INDICE

À l'équivalence, l'acide et les ions hydroxyde ont été mélangés dans les proportions de l'équation du titrage.

CORRIGÉ

$$\text{H}-\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{H}-\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$$

Cette réaction rapide et totale consomme une mole d'ions hydroxyde par mole d'acide ; à l'équivalence :

$$n_A = c_B\,V_E$$

La quantité d'acide restant dans un tube est égale au produit de la concentration du titrant par le volume équivalent.

6. 0,75 pts

Dresser le tableau d'avancement de l'estérification dans un tube et exprimer l'avancement x à la date t en fonction de n_1, c_B et V_E.

INDICE

La quantité d'acide restant vaut la quantité initiale diminuée de l'avancement.

CORRIGÉ

État	acide	alcool	ester	eau
initial	n_1	n_2	0	0
date t	$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x

L'acide restant vaut $n_1 - x = c_B\,V_E$, d'où :

$$x = n_1 - c_B\,V_E$$

L'avancement à chaque date se déduit donc directement du volume équivalent mesuré.

7. 0,5 pts

Calculer l'avancement à la date $t = 30\,\text{min}$ et la composition du tube à cette date.

INDICE

Lisez dans le document 2 le volume équivalent qui correspond à cette date.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} n_A &= c_B\,V_E \\ &= 1{,}00\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ &\quad \times 13{,}0\times10^{-3}\,\text{L} \\ &= 1{,}30\times10^{-2}\,\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} x &= n_1 - n_A \\ &= 1{,}70\times10^{-2}\,\text{mol} \end{aligned}$$

À $30\,\text{min}$, le tube contient $1{,}30\times10^{-2}\,\text{mol}$ d'acide, $3{,}30\times10^{-2}\,\text{mol}$ d'éthanol, et $1{,}70\times10^{-2}\,\text{mol}$ d'ester et d'eau.

8. 1 pts

Déterminer l'avancement final x_f et le taux d'avancement final τ, puis calculer la valeur de K qui s'en déduit et la confronter à la valeur donnée.

INDICE

Quelle propriété des dernières mesures du document 2 signale l'état final ?

CORRIGÉ

Avancement final. Aux dernières dates, V_E tend vers $5{,}7\,\text{mL}$, soit $n_A = 5{,}7 \times 10^{-3}\,\text{mol}$:

$$\begin{aligned} x_f &= n_1 - n_A \\ &= 2{,}43 \times 10^{-2}\,\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{2{,}43 \times 10^{-2}\,\text{mol}}{3{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}} \\ &= 0{,}81 \end{aligned}$$

Constante. Il reste $2{,}57 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ d'éthanol ; les puissances de dix se simplifient :

$$\begin{aligned} K_{\text{mes}} &= \frac{x_f^2}{(n_1 - x_f)(n_2 - x_f)} \\ &= \frac{2{,}43^2}{0{,}57 \times 2{,}57} \\ &= 4{,}0 \end{aligned}$$

La constante déduite des mesures, $4{,}0$, est égale à $K = 4$: les derniers tubes étaient à l'équilibre.

9. 0,75 pts

Calculer, à l'aide de K, le taux d'avancement final qu'atteindrait un tube contenant $3{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ de chaque réactif. Le comparer au taux mesuré et expliquer l'écart.

INDICE

Repérez le réactif introduit en plus grande quantité et son effet sur le quotient de réaction.

CORRIGÉ

Tube équimolaire. À l'équilibre, $\dfrac{x_f'^2}{(n_1 - x_f')^2} = 4$; avec $0 < x_f' < n_1$, $\dfrac{x_f'}{n_1 - x_f'} = 2$, d'où $3\,x_f' = 2\,n_1$:

$$\begin{aligned} \tau' &= \frac{x_f'}{n_1} \\ &= \frac{2}{3} \\ &= 0{,}667 \end{aligned}$$

Écart. Le taux mesuré, $0{,}81$, dépasse $0{,}667$. Chaque tube étudié contient plus d'éthanol que d'acide : pour un même avancement, cet excès abaisse le quotient de réaction, qui n'atteint K que pour un avancement plus grand.

L'excès d'éthanol déplace donc l'équilibre dans le sens direct, ce qui explique le taux d'avancement final plus élevé.

Exercice 3 — 5,5 pts

Hydrolyse de l'éthanoate de méthyle, solvant des vernis

L'éthanoate de méthyle est un solvant employé dans certains vernis et dissolvants. Au contact de l'eau, en présence d'un acide, il s'hydrolyse lentement. On étudie l'équation de cette hydrolyse, puis son suivi au laboratoire. Les deux parties sont indépendantes.

1. — 0,5 pts

Partie 1 : équation et constante de l'hydrolyse

L'éthanoate de méthyle a pour formule $\mathrm{CH_3-COO-CH_3}$. Nommer l'acide carboxylique et l'alcool dont il dérive et écrire leurs formules semi-développées.

INDICE

Le nom de l'ester se lit en deux termes : le premier renvoie à l'acide, le second à l'alcool.

CORRIGÉ

« Éthanoate » : acide à deux carbones, l'acide éthanoïque $\mathrm{CH_3-COOH}$. « Méthyle » : alcool à un carbone, le méthanol $\mathrm{CH_3-OH}$.

L'éthanoate de méthyle dérive de l'acide éthanoïque et du méthanol.

2. — 0,75 pts

Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate de méthyle.

INDICE

L'ester et l'eau sont les réactifs ; les produits sont les deux espèces dont il dérive.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}\mathrm{CH_3-COO-CH_{3(\ell)} + H_2O_{(\ell)}} \\ \rightleftharpoons \mathrm{CH_3-COOH_{(\ell)}} \\ + \mathrm{CH_3-OH_{(\ell)}}\end{aligned}$$

Lue dans le sens direct, cette équation décrit l'hydrolyse ; la double flèche indique que la réaction est limitée.

3. — 0,5 pts

La constante d'équilibre associée à l'estérification de l'acide éthanoïque par le méthanol vaut $K = 4$. En déduire la constante d'équilibre K' associée à l'hydrolyse.

INDICE

Les deux équations échangent leurs réactifs et leurs produits.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}K' &= \frac{1}{K} \\ &= 0{,}25\end{aligned}$$

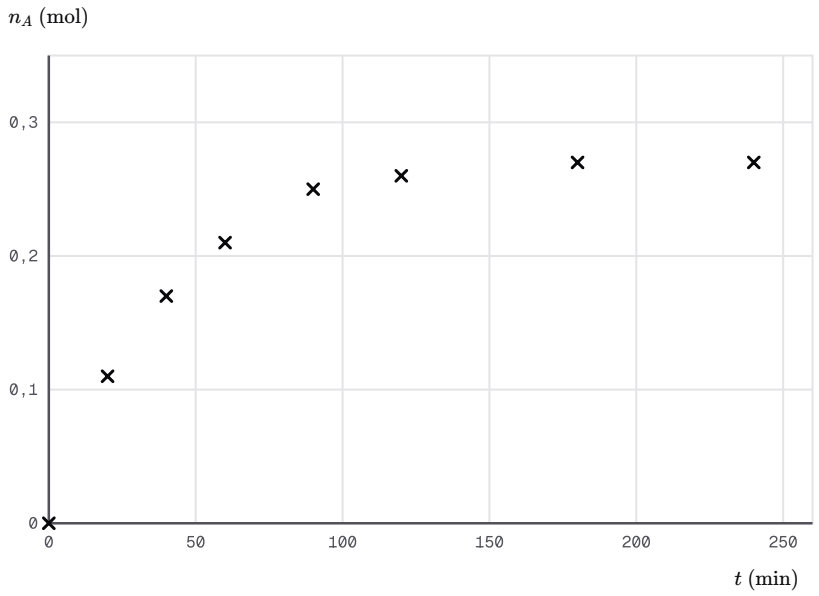
La constante d'équilibre de l'hydrolyse de l'éthanoate de méthyle vaut $K' = 0{,}25$.

4. 0,5 pts

Partie 2 : suivi de l'hydrolyse avec de l'eau en excès

On mélange $V_1 = 47{,}6\,\text{mL}$ d'éthanoate de méthyle ($\rho_1 = 0{,}932\,\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M_1 = 74{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et $V_2 = 21{,}6\,\text{mL}$ d'eau ($\rho_2 = 1{,}00\,\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M_2 = 18{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), avec quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on répartit le mélange dans des tubes placés au bain-marie. À différentes dates, le contenu d'un tube est refroidi dans l'eau glacée et l'acide éthanoïque formé est titré, déduction faite de l'acide sulfurique ; le document donne la quantité d'acide formé n_A, rapportée au mélange entier. La constante d'équilibre de l'hydrolyse vaut $K' = 0{,}25$.

Expliquer pourquoi le contenu de chaque tube est refroidi dans l'eau glacée avant le titrage.



Quantité d'acide éthanoïque formé, rapportée au mélange entier, en fonction du temps : mesures du suivi par titrage.

INDICE

Quelle propriété de la réaction faut-il figer pour que la mesure corresponde à la date du prélèvement ?

CORRIGÉ

Le refroidissement et la dilution rendent l'hydrolyse extrêmement lente : la composition du tube ne change pratiquement plus pendant le titrage.

L'acide titré est donc celui présent dans le tube à la date de sa sortie du bain-marie.

5. `0,75 pts`

Calculer les quantités initiales d'ester et d'eau, puis dresser le tableau d'avancement de l'hydrolyse et identifier le réactif limitant.

INDICE

La masse de chaque liquide vaut le produit de sa masse volumique par son volume.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{\rho_1\, V_1}{M_1} \\ &= \frac{0{,}932 \times 47{,}6}{74{,}0}\,\text{mol} \\ &= 0{,}600\,\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_2 &= \frac{\rho_2\, V_2}{M_2} \\ &= \frac{1{,}00 \times 21{,}6}{18{,}0}\,\text{mol} \\ &= 1{,}20\,\text{mol} \end{aligned}$$

Quantités en mol :

État	ester	eau	acide	alcool
initial	$0{,}600$	$1{,}20$	0	0
date t	$0{,}600 - x$	$1{,}20 - x$	x	x

L'eau est en excès : l'ester est le réactif limitant, $x_{\max} = 0{,}600\,\text{mol}$, et la quantité d'acide formé à chaque date est égale à l'avancement x.

6. `0,5 pts`

À l'aide du document, déterminer la composition du mélange à la date $t = 40\,\text{min}$.

INDICE

Dans l'hydrolyse, la quantité d'acide formé est égale à l'avancement.

CORRIGÉ

Le document donne $n_A \approx 0{,}17\,\text{mol}$ à $40\,\text{min}$, donc $x \approx 0{,}17\,\text{mol}$.

À cette date, le mélange contient environ $0{,}43\,\text{mol}$ d'ester, $1{,}03\,\text{mol}$ d'eau, $0{,}17\,\text{mol}$ d'acide éthanoïque et $0{,}17\,\text{mol}$ de méthanol.

7. 1,25 pts

Établir l'équation vérifiée par l'avancement final x_f, la résoudre, puis calculer le taux d'avancement final τ et confronter le résultat aux dernières mesures du document.

INDICE

Écrivez la constante de l'hydrolyse avec les quantités de l'état final ; quelles valeurs de l'avancement le tableau autorise-t-il ?

CORRIGÉ

Équation. Notons $x = x_f$. À l'équilibre :

$$0{,}25 = \frac{x^2}{(0{,}600 - x)(1{,}20 - x)}$$

En multipliant par 4 et par le dénominateur, $4\,x^2 = 0{,}720 - 1{,}80\,x + x^2$, d'où :

$$3\,x^2 + 1{,}80\,x - 0{,}720 = 0$$

Résolution. Le discriminant vaut $1{,}80^2 + 12 \times 0{,}720 = 11{,}88$.

$$\begin{aligned} x &= \frac{-1{,}80 + \sqrt{11{,}88}}{6} \\ &= 0{,}274\,\text{mol} \end{aligned}$$

L'autre racine est négative ; seule $x_f = 0{,}274\,\text{mol}$ vérifie $0 < x_f < 0{,}600\,\text{mol}$.

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{0{,}274\,\text{mol}}{0{,}600\,\text{mol}} \\ &= 0{,}457 \end{aligned}$$

Confrontation. Les deux dernières mesures du document valent $0{,}27\,\text{mol}$.

Ces mesures se rapprochent de la valeur calculée, $0{,}274\,\text{mol}$: le suivi est cohérent avec $K' = 0{,}25$.

8. `0,75 pts`

Un second mélange contient $0{,}600\,\text{mol}$ d'éthanoate de méthyle et autant d'eau. Calculer son taux d'avancement final et le comparer à celui du mélange étudié ; quel rôle joue l'eau introduite en excès ?

INDICE

Écrivez la constante de l'hydrolyse pour ce second mélange, dont les deux réactifs ont la même quantité.

CORRIGÉ

Pour ce mélange équimolaire, $\dfrac{x_f'^2}{(0{,}600-x_f')^2}=0{,}25$; avec $0<x_f'<0{,}600\,\text{mol}$, $\dfrac{x_f'}{0{,}600-x_f'}=0{,}5$, d'où $1{,}5\,x_f'=0{,}300$.

$$\begin{aligned} x_f' &= \frac{0{,}300\,\text{mol}}{1{,}5} \\ &= 0{,}200\,\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \tau' &= \frac{0{,}200\,\text{mol}}{0{,}600\,\text{mol}} \\ &= 0{,}333 \end{aligned}$$

Le taux $\tau'=0{,}333$ est inférieur à $\tau=0{,}457$: l'eau en excès, réactif de l'hydrolyse, déplace l'équilibre dans le sens de l'hydrolyse et augmente la part d'ester hydrolysé.

Exercice 4 6,25 pts

Propanoate d'éthyle : excès d'alcool et desséchant

Le propanoate d'éthyle, à l'odeur d'ananas, sert d'arôme et de solvant. Un laboratoire cherche à en obtenir davantage par estérification de l'acide propanoïque par l'éthanol. On étudie l'effet d'un excès d'alcool, puis celui du retrait de l'eau. Les deux parties sont indépendantes.

1. 0,5 pts

Partie 1 : mélange avec de l'éthanol en excès

Écrire l'équation de l'estérification de l'acide propanoïque $\mathrm{CH_3-CH_2-COOH}$ par l'éthanol $\mathrm{CH_3-CH_2-OH}$.

INDICE

Repérez les atomes que perd chaque réactif pour former l'eau.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}&\mathrm{CH_3-CH_2-COOH_{(\ell)}}\\&\quad+\mathrm{CH_3-CH_2-OH_{(\ell)}}\\&\rightleftharpoons\mathrm{CH_3CH_2-COO-C_2H_{5(\ell)}}\\&\quad+\mathrm{H_2O_{(\ell)}}\end{aligned}$$

Le groupe éthyle $\mathrm{-CH_2-CH_3}$ de l'ester y est noté $\mathrm{-C_2H_5}$. L'acide propanoïque et l'éthanol forment le propanoate d'éthyle et l'eau, dans une réaction limitée.

2. 0,5 pts

On mélange un volume $V_1 = 22{,}4\,\mathrm{mL}$ d'acide propanoïque et $n_2 = 0{,}750\,\mathrm{mol}$ d'éthanol, avec un catalyseur. La constante d'équilibre de l'estérification vaut $K = 4$.

Donnée	acide propanoïque
masse volumique	$0{,}990\,\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$
masse molaire	$74{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$

Calculer la quantité initiale n_1 d'acide.

INDICE

Le volume prélevé et la masse volumique donnent la masse d'acide.

CORRIGÉ

$$\begin{aligned}n_1 &= \frac{\rho_1\,V_1}{M_1}\\&= \frac{0{,}990\times 22{,}4}{74{,}0}\,\mathrm{mol}\\&= 0{,}300\,\mathrm{mol}\end{aligned}$$

Le mélange contient $0{,}300\,\mathrm{mol}$ d'acide propanoïque, face à $0{,}750\,\mathrm{mol}$ d'éthanol.

3. 0,5 pts

Dresser le tableau d'avancement, puis déterminer le réactif limitant et l'avancement maximal.

INDICE

Comparez les deux quantités initiales, l'équation consommant une mole de chaque réactif.

CORRIGÉ

Quantités en mol :

État	acide	alcool	ester	eau
initial	$0{,}300$	$0{,}750$	0	0
équilibre	$0{,}300 - x_f$	$0{,}750 - x_f$	x_f	x_f

$$x_{\max} = 0{,}300\,\mathrm{mol}$$

L'acide propanoïque, en défaut, est le réactif limitant ; l'avancement maximal vaut $0{,}300\,\mathrm{mol}$.

4. 1,25 pts

Calculer l'avancement final x_f et le taux d'avancement final τ.

INDICE

Écrivez la constante avec les quantités à l'équilibre ; l'équation obtenue est du second degré et une seule racine convient.

CORRIGÉ

Notons $x = x_f$:

$$4 = \frac{x^2}{(0{,}300 - x)(0{,}750 - x)}$$

En multipliant par le dénominateur, $4\,(0{,}225 - 1{,}05\,x + x^2) = x^2$, d'où :

$$3\,x^2 - 4{,}20\,x + 0{,}900 = 0$$

$$\begin{aligned} x &= \frac{4{,}20 - \sqrt{6{,}84}}{6} \\ &= 0{,}264\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

L'autre racine, $1{,}14\,\mathrm{mol}$, dépasse $x_{\max}$.

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{0{,}264\,\mathrm{mol}}{0{,}300\,\mathrm{mol}} \\ &= 0{,}880 \end{aligned}$$

L'avancement final vaut $0{,}264\,\mathrm{mol}$ et le taux d'avancement final $0{,}880$.

5. `0,5 pts`

Ce taux est-il plus grand ou plus petit que $\frac{2}{3}$, valeur obtenue pour un mélange équimolaire ? Conclure.

INDICE

Calculez la valeur décimale de la fraction donnée, puis comparez.

CORRIGÉ

Pour le mélange équimolaire, $\frac{2}{3} = 0{,}667$, valeur inférieure à $0{,}880$.

L'excès d'éthanol augmente nettement le taux d'avancement final : il déplace l'équilibre dans le sens direct.

6. `0,5 pts`

Partie 2 : retrait de l'eau pendant la synthèse

On réalise deux synthèses (A) et (B) à partir du même mélange de $0{,}240\,\text{mol}$ d'acide propanoïque et de $0{,}240\,\text{mol}$ d'éthanol, avec un catalyseur, chauffé à reflux ; la constante d'équilibre de l'estérification vaut $K = 4$. Dans la synthèse (B) seulement, un desséchant placé dans le ballon, qui ne réagit avec aucune autre espèce, fixe de l'eau à mesure qu'elle se forme. Le document donne la quantité d'ester n_E mesurée dans chaque ballon.

t (h)	n_E (A) en mol	n_E (B) en mol
0	0	0
1	$0{,}101$	$0{,}108$
2	$0{,}138$	$0{,}160$
4	$0{,}157$	$0{,}195$
6	$0{,}160$	$0{,}208$
8	$0{,}160$	$0{,}210$

À l'aide du document, donner l'avancement final de la synthèse (A) et calculer son taux d'avancement final.

INDICE

Repérez à partir de quelle date la quantité d'ester de la synthèse (A) ne change plus.

CORRIGÉ

Dans la synthèse (A), la quantité d'ester est égale à l'avancement ; elle reste à $0{,}160\,\text{mol}$ à partir de $6\,\text{h}$:

$$\begin{aligned} x_{f,A} &= 0{,}160\,\text{mol} \\ \tau_A &= \frac{0{,}160\,\text{mol}}{0{,}240\,\text{mol}} \\ &= 0{,}667 \end{aligned}$$

Sans desséchant, la synthèse (A) atteint un taux d'avancement final de $0{,}667$, celui d'un mélange équimolaire pour $K = 4$.

7. 0,5 pts

Expliquer, à l'aide du quotient de réaction, pourquoi la synthèse (B) fournit davantage d'ester que la synthèse (A).

INDICE

Quel terme du quotient de réaction le desséchant fait-il diminuer ?

CORRIGÉ

Le quotient de réaction s'écrit $Q_r = \dfrac{n_{\text{ester}}\, n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}}\, n_{\text{alcool}}}$. En fixant de l'eau, le desséchant abaisse n_{eau}, donc Q_r, qui repasse sous K.

Le système évolue alors spontanément dans le sens direct : la synthèse (B) forme de l'ester au-delà de l'état final de la synthèse (A).

8. 1,25 pts

À $t = 8\,\text{h}$, la synthèse (B) a atteint l'équilibre. Dresser son tableau d'avancement, puis calculer la quantité d'eau restée dans le ballon et la quantité d'eau fixée par le desséchant.

INDICE

Toute l'eau formée se trouve soit dans le mélange, soit dans le desséchant ; seule la première figure dans la constante.

CORRIGÉ

Tableau. Notons n_d la quantité d'eau fixée par le desséchant. Quantités en mol :

État	acide	alcool	ester	eau
initial	$0{,}240$	$0{,}240$	0	0
équilibre	$0{,}240 - x_f$	$0{,}240 - x_f$	x_f	$x_f - n_d$

Le document donne $x_f = 0{,}210\,\text{mol}$: il reste $0{,}030\,\text{mol}$ d'acide et $0{,}030\,\text{mol}$ d'éthanol.

Eau restée dans le ballon. À l'équilibre, $K = \dfrac{x_f\, n_{\text{eau}}}{0{,}030^2}$, d'où :

$$\begin{aligned} n_{\text{eau}} &= \frac{4 \times 0{,}030^2}{0{,}210}\,\text{mol} \\ &= 1{,}7 \times 10^{-2}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Eau fixée.

$$\begin{aligned} n_d &= x_f - n_{\text{eau}} \\ &= 0{,}19\,\text{mol} \end{aligned}$$

Le desséchant a fixé environ $0{,}19\,\text{mol}$ d'eau, et seuls $1{,}7 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ restent dans le mélange à l'équilibre.

9. 0,75 pts

Proposer un protocole de laboratoire permettant d'obtenir davantage de propanoate d'éthyle à partir d'acide propanoïque et d'éthanol, en indiquant les précautions à prendre.

INDICE

Quelle grandeur faut-il maintenir sous la constante d'équilibre pour que la réaction se poursuive dans le sens direct ?

CORRIGÉ

1. Introduire dans un ballon l'acide propanoïque, l'éthanol, quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, manipulé avec gants et lunettes sous la hotte, et des grains de pierre ponce.
2. Maintenir le quotient de réaction sous K : introduire l'un des réactifs en excès, ou retirer un produit au fur et à mesure (eau fixée par un desséchant, ou ester distillé lorsqu'il est l'espèce la plus volatile du mélange).
3. Chauffer à reflux jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.
4. Laisser refroidir, puis séparer l'ester du mélange.

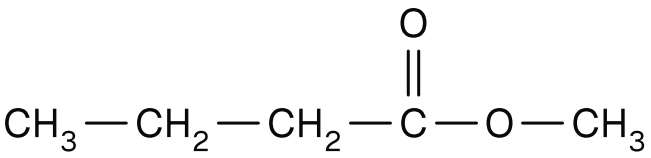
Un réactif en excès ou le retrait d'un produit déplacent l'équilibre dans le sens direct, et le catalyseur fait atteindre cet état plus tôt.

Exercice 5 6,25 pts

Arôme de pomme : le butanoate de méthyle et son catalyseur

Le butanoate de méthyle contribue à l'odeur de la pomme. Sa formule semi-développée est représentée dans le document 1. On étudie la molécule, puis sa synthèse à partir d'acide butanoïque et de méthanol. Les deux parties sont indépendantes.

Masses molaires atomiques : $M(\mathrm{H}) = 1{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{C}) = 12{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$; $M(\mathrm{O}) = 16{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.



Document 1 : formule semi-développée du butanoate de méthyle.

1. 0,5 pts

Partie 1 : la molécule

Nommer le groupe caractéristique présent dans la molécule du document 1 et justifier le nom de butanoate de méthyle.

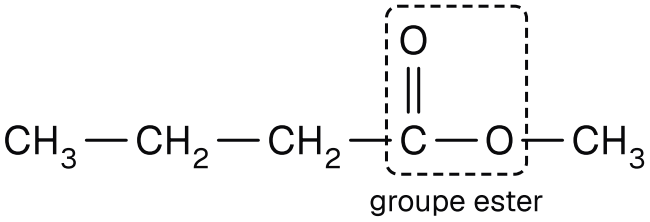
INDICE

Repérez le carbone relié à deux atomes d'oxygène, puis comptez les carbones de part et d'autre de l'oxygène simple.

CORRIGÉ

Le carbone lié à deux oxygènes, l'un par une double liaison, l'autre relié à un groupe $\mathrm{CH_3}$, forme un **groupe ester**.

La partie acide compte quatre carbones, carbone du groupe compris : « butanoate ». Le groupe fixé sur l'oxygène simple est un méthyle. L'espèce est bien le butanoate de méthyle, entouré ci-dessous.



Butanoate de méthyle : groupe ester entouré, formule brute calculée par le moteur.

Formule brute : $\mathrm{C_5H_{10}O_2}$.

2. 0,5 pts

Écrire les formules semi-développées des deux espèces dont l'estérification donne cet ester.

INDICE

Coupez la molécule entre l'oxygène simple et le groupe méthyle, puis complétez chaque partie.

CORRIGÉ

La partie $\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2-CO-}$ complétée par $\mathrm{-OH}$ donne l'acide butanoïque $\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2-COOH}$; le groupe $\mathrm{-CH_3}$ complété par $\mathrm{HO-}$ donne le méthanol $\mathrm{CH_3-OH}$.

Le butanoate de méthyle dérive de l'acide butanoïque et du méthanol.

3. 0,5 pts

Déterminer la formule brute du butanoate de méthyle et sa masse molaire moléculaire.

INDICE

Comptez séparément les carbones, les hydrogènes et les oxygènes, groupes condensés compris.

CORRIGÉ

La molécule compte 5 carbones, 10 hydrogènes et 2 oxygènes : $\mathrm{C_5H_{10}O_2}$.

$$\begin{aligned} M &= 5\,M(\mathrm{C}) + 10\,M(\mathrm{H}) \\ &\quad + 2\,M(\mathrm{O}) \\ &= 102\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}} \end{aligned}$$

Le butanoate de méthyle a pour formule brute $\mathrm{C_5H_{10}O_2}$ et pour masse molaire $102\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$.

4. 0,75 pts

L'acide pentanoïque $\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH}$ et le propanoate d'éthyle ont la même formule brute que le butanoate de méthyle. Écrire la formule semi-développée du propanoate d'éthyle, puis préciser ce qui distingue chacune de ces deux espèces du butanoate de méthyle.

INDICE

Comparez d'abord les groupes caractéristiques, puis, pour les deux esters, leurs parties acide et alcool.

CORRIGÉ

Le propanoate d'éthyle s'écrit $\mathrm{CH_3-CH_2-COO-CH_2-CH_3}$.

- L'acide pentanoïque porte un groupe carboxyle : c'est un acide carboxylique, d'une autre famille que l'ester.
- Le propanoate d'éthyle est un ester, mais il provient de l'acide propanoïque et de l'éthanol, et non de l'acide butanoïque et du méthanol.

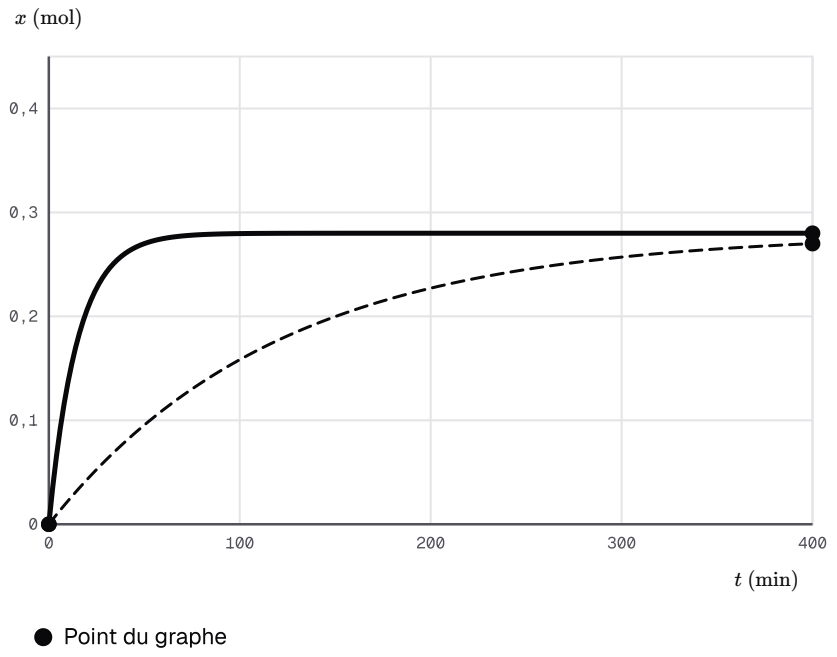
Ces trois espèces ont la même formule brute $\mathrm{C_5H_{10}O_2}$, mais des formules semi-développées différentes : ce sont trois espèces distinctes.

5. `0,5 pts`

Partie 2 : synthèse avec et sans catalyseur

On réalise deux mélanges identiques de $0{,}420\ \text{mol}$ d'acide butanoïque et de $0{,}420\ \text{mol}$ de méthanol, chauffés à la même température ; on ajoute à l'un d'eux quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le suivi de l'avancement donne les courbes (a) et (b) du document 2. La constante d'équilibre de l'estérification vaut $K = 4$.

Attribuer chaque courbe à l'une des deux expériences, en justifiant.



Document 2 : avancement de la synthèse du butanoate de méthyle en fonction du temps pour les deux expériences ; courbes modèles construites à partir des mesures.

INDICE

Comparez les pentes des deux courbes pendant les premières minutes.

CORRIGÉ

Au début, la courbe (b) monte beaucoup plus vite que la courbe (a) : la réaction y est plus rapide.

Un catalyseur accélère la réaction : la courbe (b) correspond au mélange additionné d'acide sulfurique, la courbe (a) au mélange sans catalyseur.

6. 0,5 pts

Dresser le tableau d'avancement de l'estérification et donner l'avancement maximal.

INDICE

Les deux réactifs sont introduits en quantités égales.

CORRIGÉ

Quantités en mol :

État	acide	alcool	ester	eau
initial	$0{,}420$	$0{,}420$	0	0
en cours	$0{,}420 - x$	$0{,}420 - x$	x	x

$$x_{\max} = 0{,}420\,\mathrm{mol}$$

Les deux réactifs seraient épuisés ensemble : l'avancement maximal vaut $0{,}420\,\mathrm{mol}$.

7. 0,5 pts

Lire sur la courbe (b) l'avancement final x_f et en déduire le taux d'avancement final τ.

INDICE

L'avancement final se lit sur le palier de la courbe ; rapportez-le à l'avancement maximal.

CORRIGÉ

Le palier de la courbe (b) donne $x_f \approx 0{,}28\,\mathrm{mol}$.

$$\begin{aligned}\tau &\approx \frac{0{,}28\,\mathrm{mol}}{0{,}420\,\mathrm{mol}}\\ &\approx 0{,}67\end{aligned}$$

Le taux d'avancement final, voisin de $0{,}67$, est inférieur à 1 : l'estérification est limitée.

8. 1 pts

Calculer, à l'aide de K, l'avancement final attendu et expliquer pourquoi la courbe (a) tend vers le même palier. Conclure sur le rôle du catalyseur.

INDICE

Les deux mélanges ont-ils la même composition initiale et la même constante d'équilibre ?

CORRIGÉ

Avec $0 < x_f < 0{,}420\,\mathrm{mol}$: $\dfrac{x_f}{0{,}420 - x_f} = \sqrt{K} = 2$, d'où $3\,x_f = 2 \times 0{,}420$.

$$\begin{aligned}x_f &= \frac{0{,}840\,\mathrm{mol}}{3}\\ &= 0{,}280\,\mathrm{mol}\end{aligned}$$

Les deux mélanges ont la même composition initiale et la même constante : ils tendent vers le même équilibre, $x_f = 0{,}280\,\mathrm{mol}$, que la courbe (a) n'a pas encore tout à fait atteint à $400\,\mathrm{min}$. Le catalyseur accélère l'estérification sans changer son état final.

9. 1,5 pts

Question de synthèse. Le laboratoire veut obtenir au moins $0{,}350\,\text{mol}$ de butanoate de méthyle à partir de $0{,}420\,\text{mol}$ d'acide butanoïque, en une heure environ. On admet que, catalysé, un mélange riche en méthanol approche son équilibre dans une durée comparable à celle de la courbe (b). En exploitant le document 2 et la constante K, proposer les conditions de la synthèse : présence ou non du catalyseur, et quantité minimale de méthanol à introduire.

INDICE

Deux exigences sont posées, une durée et une quantité d'ester : quel levier agit sur chacune ?

CORRIGÉ

Rapidité. D'après le document 2, à $60\,\text{min}$, $x \approx 0{,}27\,\text{mol}$ avec catalyseur, contre $x \approx 0{,}11\,\text{mol}$ sans : seule la courbe (b) approche son palier en une heure. Un mélange catalysé riche en méthanol se comportant de même par hypothèse, il faut ajouter le catalyseur.

Quantité. Le catalyseur ne change pas l'équilibre : un mélange équimolaire s'arrête à $0{,}280\,\text{mol}$, moins que $0{,}350\,\text{mol}$. Il faut un excès de méthanol. Avec $x_f = 0{,}350\,\text{mol}$, il reste $0{,}070\,\text{mol}$ d'acide ; notons n' la quantité de méthanol :

$$4 = \frac{0{,}350^2}{0{,}070 \times (n' - 0{,}350)}$$

$$n' = 0{,}350 + \frac{0{,}350^2}{4 \times 0{,}070}$$

$$= 0{,}79\,\text{mol}$$

Avec davantage de méthanol, l'avancement final dépasse encore $0{,}350\,\text{mol}$. Il faut donc ajouter le catalyseur et introduire au moins $0{,}79\,\text{mol}$ de méthanol, près du double de la quantité d'acide.