



L'équilibre d'estérification-hydrolyse

Correction

Sujet 1

Bac STL SPCL --- Métropole juin 2013

COMPARAISON DES PROTOCOLES

1. Concernant la synthèse par chauffage à reflux.

1.1. D'après les coefficients de l'équation de la réaction d'estérification, 1 mole d'acide réagit avec 1 mole d'alcool : donc 0,14 mol d'alcool réagit avec 0,14 mol d'acide éthanoïque ; **l'acide éthanoïque est donc en excès** de $0,35 - 0,14 = 0,21$ mol.

1.2. Si la réaction était totale, on devrait obtenir 0,14 mol d'ester :

$$m_{\text{ester}} = n_{\text{ester}} \times M_{\text{ester}} = 0,14 \times 130 = 18,2 \text{ g}$$

$$\rho_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{V_{\text{ester}}} \rightarrow V_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{\rho_{\text{ester}}} = \frac{18,2}{0,87} = 21 \text{ mL} ; \text{ Le volume théorique d'ester est de } \boxed{21 \text{ mL}}$$

$$\text{Rendement de la réaction : } \text{rend} = \frac{V_{\text{expérimentale}}}{V_{\text{théorique}}} = \frac{15,5}{21} = 0,74 = \boxed{74\%}$$

Dans le cas d'un mélange équimolaire, le rendement est de 67% : en utilisant un réactif en excès, on augmente le rendement.

2. Concernant la synthèse par micro-ondes.

2.1. Dans le montage à reflux, la température du milieu réactionnel atteint 120 °C ; dans le micro-onde cette température atteint 180°C, **soit 60°C de plus.**

2.2. Le document 5 indique qu'une augmentation de dix degrés permet de diviser par deux le temps de réaction. Donc une augmentation de 60°C permet de diviser le temps par 2

$$\text{A } 120^\circ \text{ C, la synthèse dure } 45 \text{ min} = 2700 \text{ s} \quad \text{A } 130^\circ \text{ C, la synthèse dure } \frac{2700}{2} = 1350 \text{ s}$$

$$\text{A } 140^\circ \text{ C, la synthèse dure } \frac{1350}{2} = 675 \text{ s} \quad \text{A } 150^\circ \text{ C, la synthèse dure } \frac{675}{2} = 337,5 \text{ s}$$

$$\text{A } 160^\circ \text{ C, la synthèse dure } \frac{337,5}{2} = 168,75 \text{ s} \quad \text{A } 170^\circ \text{ C, la synthèse dure } \frac{168,75}{2} = 84,375 \text{ s}$$

$$\text{A } 180^\circ \text{ C, la synthèse dure } \frac{84,375}{2} = \boxed{42,2 \text{ s}}$$

2.3. Moyenne des résultats : R = 92 %

$$UR = t \times \frac{\sigma}{\sqrt{n}} = 2,3 \times \frac{2,9}{\sqrt{10}} = 2 \% ; \boxed{R = (92 \pm 2) \%} \rightarrow \boxed{90 \% \leq R \leq 94 \%}$$

3. Consommation d'énergie.

3.1. Énergie consommée lors du chauffage à reflux (puissance de 250 W pendant 45 min)

$$E = P \times t = 250 \times 45 \times 60 = 675\,000 \text{ J} = \boxed{6,8 \cdot 10^5 \text{ J}}$$

3.2. Énergie consommée lors du chauffage à reflux (puissance de 1000 W pendant 42 s)

$$E = P \times t = 1000 \times 40 = 40\,000 \text{ J} = \boxed{4,0 \cdot 10^4 \text{ J}}$$

4. En partant d'un mélange équimolaire, le rendement de la réaction avec four à micro-onde est très supérieur à celui de la réaction avec montage à reflux. De plus il n'est pas nécessaire d'utiliser un réactif en excès.

La synthèse par micro-ondes, permet d'économiser l'énergie.

Sujet 2	Bac STL SPCL --- Métropole juin 2014
----------------	---

Synthèse d'un arôme

1. Pour réaliser une synthèse, on utilise un montage à reflux (Montage 1). Le chauffage permet d'accélérer la réaction.

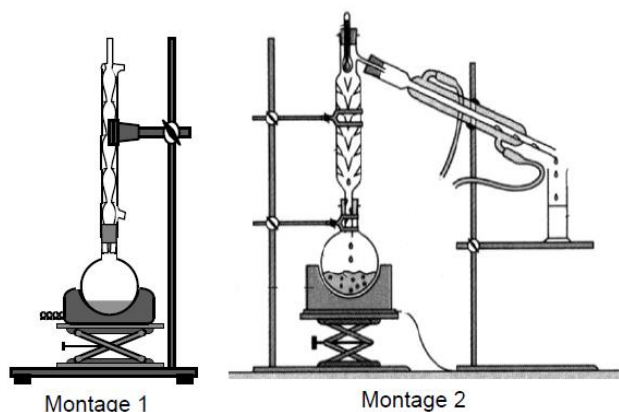
2. Quantité de matière initiale d'éthanol :

$$n_{\text{éthanol}} = \frac{m_{\text{éthanol}}}{M_{\text{éthanol}}} = \frac{\rho_{\text{éthanol}} \times V_{\text{éthanol}}}{M_{\text{éthanol}}} = \frac{50 \times 0,805}{46} =$$

$$\boxed{0,88 \text{ mol}}$$

Quantité de matière initiale d'acide benzoïque :

$$n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{3,00}{122} = \boxed{2,46 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$



La réaction se faisant mole à mole, on constate que l'éthanol est en excès :

2,46.10⁻² mol d'acide benzoïque réagit avec 2,46.10⁻² mol d'éthanol

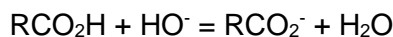
3. L'excès d'un réactif permet de déplacer l'équilibre dans le sens de la formation du réactif voulu : on augmente le rendement de la synthèse.

4. Rendement de la réaction :

Il se forme 2,46.10⁻² mol d'ester soit une masse :

$$m_{\text{ester}} = n_{\text{ester}} \times M_{\text{ester}} = 2,46 \cdot 10^{-2} \times 150 = \boxed{3,69 \text{ g}}$$

$$\text{rend} = \frac{\text{masse expérimentale}}{\text{masse théorique}} = \frac{2,25}{3,69} = 0,61 = \boxed{61\%}$$

1. Equation du dosage :

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques

$$n_{\text{acide}} = n_{\text{HO}^-} = C_b \times V_{bE} = 1,0 \times 16,2 \cdot 10^{-3} = \boxed{1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

2. Un volume de 5,0 mL du mélange réactionnel contient $1,6 \cdot 10^{-2}$ mol. Le mélange réactionnel de 100 mL contient donc, une quantité d'acide de :

$$n_{\text{AC}} = \frac{1,6 \cdot 10^{-2} \times 100}{5} = \boxed{0,32 \text{ mol}}$$

$$3. \text{Un}_{\text{AC}} = n_{\text{AC}} \times \sqrt{\left(\frac{\text{UV}}{V}\right)^2 + \left(\frac{\text{UV}_{bE}}{V_{bE}}\right)^2 + \left(\frac{\text{UC}_b}{C_b}\right)^2}$$

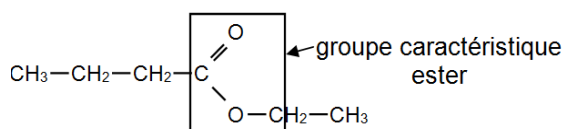
$$\text{Un}_{\text{AC}} = 0,32 \times \sqrt{(3 \cdot 10^{-3})^2 + (6 \cdot 10^{-3})^2 + (3 \cdot 10^{-2})^2} = \boxed{1,37 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}$$

$$\boxed{n_{\text{AC}} = (0,32 \pm 0,01) \text{ mol}} \rightarrow \boxed{0,31 \text{ mol} \leq n_{\text{AC}} \leq 0,33 \text{ mol}}$$

4. La valeur donnée dans le tableau du document 2 (0,33 mol) est incluse dans l'intervalle trouvé dans la question 2.1.3. : les deux sont donc compatibles.

1) L'arôme ananas du commerce.**1.1. butanoate d'éthyle**

4 C du « coté du = O »



2 C du « coté du - O »

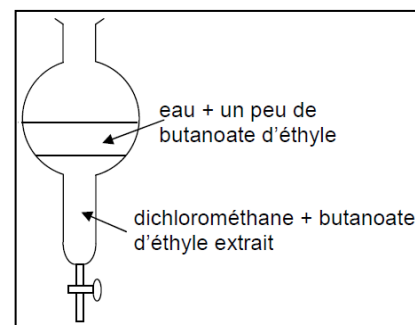
1.2.a. Le butanoate d'éthyle à extraire est en solution aqueuse, il faut un solvant non miscible avec l'eau (donc pas l'éthanol).

La solubilité du butanoate d'éthyle doit être plus grande dans le solvant extracteur que dans l'eau, et elle doit être la plus élevée possible. On choisit le **dichlorométhane**.

1.2.b. Le dichlorométhane est plus dense que l'eau, il constitue la phase inférieure (phase organique).

Après agitation, le butanoate d'éthyle est passé en grande partie dans le dichlorométhane.

Il peut en rester un peu dans la phase aqueuse.

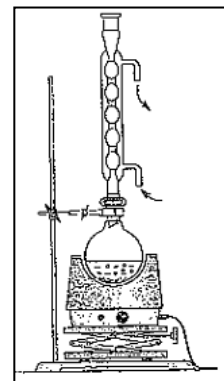
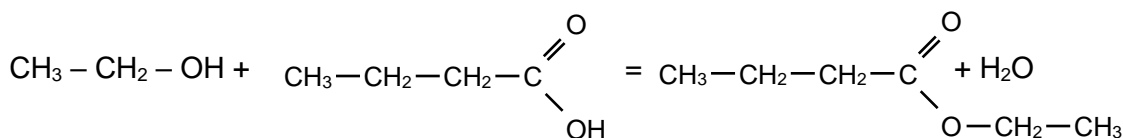


2) Synthèse du butanoate d'éthyle au laboratoire.

2.1. Le montage de chauffage à reflux est le **montage b**. Il permet de chauffer le mélange réactionnel tout en évitant les pertes de matière.

2.2.

éthanol + acide butanoïque = butanoate d'éthyle + eau



2.3. Cette réaction d'estérification est **lente** et **limitée**.

2.4. Rendement $\eta(\%) = \frac{n(\text{ester})_{\text{expérimentale}}}{n(\text{ester})_{\text{maximale}}} \times 100$

$$\eta(\%) = \frac{0,133}{0,20} \times 100 = 66,5 = \mathbf{67\%}$$
 avec deux chiffres significatifs.

2.5. Avec 0,50 mol d'acide et 0,20 mol d'alcool, le mélange n'est plus stœchiométrique. L'acide est dorénavant en excès, ce qui favorise la réaction en sens direct. On obtient davantage d'ester, le **rendement va augmenter**.

3) Chromatographie sur couche mince

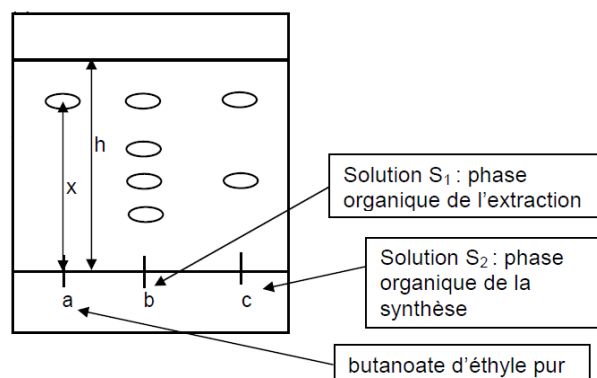
3.1. Une chromatographie sur couche mince permet de **séparer** les constituants d'un mélange et de les **identifier**.

3.2. Le solvant utilisé dans la cuve est appelé **éluant**.

3.3. Les solutions S₁ et S₂ ont conduit à l'apparition d'une tache à la même hauteur que celle du butanoate d'éthyle. Elles contiennent cet ester.

La chromatographie montre deux taches pour la solution S₂. Celle-ci contient une autre espèce chimique que l'ester

La solution S₁ contient quatre espèces chimiques dont l'ester.



3.4. $R_f = \frac{x}{h}$

Pour le butanoate d'éthyle $R_f = \frac{3,3}{4,1} = \mathbf{0,80}$.

A.1. L'estérification est réalisée avec un montage de chauffage à reflux. Le chauffe-ballon permet d'agir sur le facteur cinétique qu'est la température et ainsi de modifier la durée de la réaction.

Le réfrigérant à boules condense d'éventuelles vapeurs nocives, maintenant constant le volume du milieu réactionnel.

A.2. Le protocole proposé a pour objectif d'étudier la cinétique de la réaction d'estérification.

La diminution de la température augmente fortement la durée de réaction.

Ainsi lors de l'étape 1, les réactifs en contact ne réagissent quasiment pas. On choisit l'instant de début de réaction.

Lors de l'étape 2, la réaction d'estérification au sein du prélèvement qui pourrait se poursuivre est bloquée par le refroidissement. Le titrage reflète bien la composition du système chimique à la date du prélèvement.

A.3. Calculons les quantités de matière des réactifs, afin de déterminer le réactif limitant.

$$\rho = \frac{m}{V} \text{ soit } m = \rho \cdot V ; n = \frac{m}{M} \text{ donc } n = \frac{\rho \cdot V}{M} \quad (\text{avec } \rho \text{ en g.mL}^{-1} \text{ et } V \text{ en mL})$$

Quantité de matière d'alcool initiale : On a introduit un volume $V = 44,8$ mL d'alcool.

$$n = \frac{0,81 \times 44,8}{74} = 0,49 \text{ mol d'alcool}$$

Quantité de matière d'acide initiale : On a introduit un volume $V' = 28$ mL d'acide.

$$n' = \frac{1,05 \times 28}{60} = 0,49 \text{ mol d'acide}$$

Réactif limitant : Le mélange réactionnel est équimolaire (il contient la même quantité de chaque réactif), ainsi les proportions stœchiométriques de l'équation de la réaction sont respectées. Il n'y a pas de réactif en excès, ni en défaut.

D'après l'équation de la réaction, une mole d'acide fournit une mole d'ester.

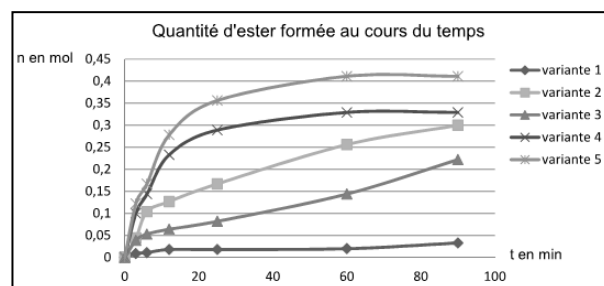
On obtiendrait **0,49 mol d'ester** si la réaction était totale.

B/

La comparaison des courbes relatives aux variantes 1 et 3, montre qu'en augmentant la température on obtient, en une même durée, une plus grande quantité d'ester.

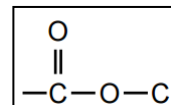
La comparaison des courbes relatives aux variantes 1 et 2, montre que le catalyseur permet d'obtenir, en une même durée, une plus grande quantité d'ester.

La comparaison des courbes relatives aux variantes 4 et 5, montre que l'excès de butan-1-ol permet d'obtenir davantage d'ester.

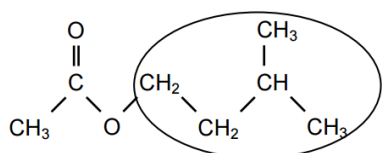


Partie A : Identification des molécules A et B**1. Propriétés des molécules A et B.**

1.1. Dans les deux molécules A et B, on reconnaît le groupe caractéristique ester, la fonction chimique ester y est donc présente.



1.2. La molécule A se nomme éthanoate de 3-méthylbutyle.



Groupe alkyle
nommé 3-méthylbutyle

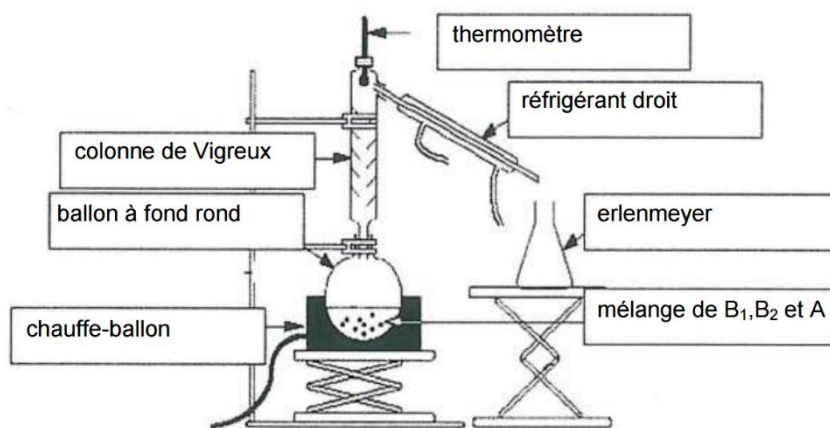
1.3. Les deux molécules ont la même formule brute : $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$, mais des formules semi-développées différentes. Les molécules A et B sont des molécules **isomères**.

2. Séparation des molécules A et B par distillation fractionnée.**2.1.**

2.2. La distillation fractionnée permet de séparer des espèces chimiques dont les températures d'ébullition sont différentes ; ainsi il sera possible de séparer A de B.

B se vaporise en premier à 133°C . À cette température, A reste dans le ballon.

Remarque : la faible différence entre les températures d'ébullition nécessitera d'utiliser une grande colonne de Vigreux.

**3. Identification des molécules A et B à l'aide de la spectroscopie RMN du proton ^1H .**

La multiplicité des signaux dépend du nombre n d'atomes hydrogène portés par les atomes de carbone voisins. Le nombre de pics dans un signal est égal à $n+1$.

H_A émet un signal comportant 1 pic : c'est un singulet

H_B émet un signal comportant 3 pics : c'est un triplet

H_C émet un signal comportant 6 pics : c'est un sextuplet

H_D émet un signal comportant 4 pics : c'est un quadruplet

Le spectre 1 présente un singulet or aucun atome H de la molécule B ne donne de singulet. Ce spectre 1 correspond à la molécule A.

Le spectre 2 présente un sextuplet de déplacement chimique $\delta \approx 2,4$ ppm qui correspond aux H_C et qui est en conformité avec le tableau de données ($\text{CH}-\text{COOR}$).

La molécule B correspond au spectre 2.

Partie B : Synthèse de la molécule A

1. Analyse du protocole.

1.1. Le produit manquant est de l'eau H₂O.

1.2. L'acide sulfurique est un catalyseur. Il permet de réduire la durée de réaction.

1.3. La molécule A est moins soluble dans l'eau salée que dans l'eau, et moins soluble dans l'eau froide que dans l'eau à 20°C. Ainsi l'ajout d'eau salée glacée permet d'extraire la molécule A de la phase aqueuse.

1.4. Comme expliqué précédemment la molécule A est essentiellement dans la phase organique.

L'eau est essentiellement dans la phase aqueuse.

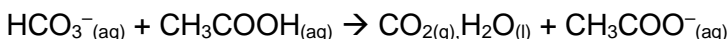
Les ions sont dans la phase aqueuse.

Le 3-méthylbutan-1-ol en excès est dans la phase organique puisqu'il possède une très faible solubilité dans l'eau salée froide.

L'acide éthanoïque, possédant une forte solubilité dans l'eau salée froide, est dans la phase aqueuse.

La phase située au-dessus est la moins dense, il s'agit de la phase organique dont tous les constituants ont des densités inférieures à 1.

1.5. L'effervescence est due à la réaction entre l'acide éthanoïque CH₃COOH_(aq) et la base hydrogénocarbonate HCO₃⁻_(aq) apportée par la solution d'hydrogénocarbonate de sodium.



Du dioxyde de carbone CO₂ gazeux est libéré.

2. Calcul du rendement :

2.1. Quantité de matière de 3-méthylbutan-1-ol :

$$n_{\text{alcool}} = \frac{m_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} = \frac{\rho_{\text{alcool}} \times V_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} = \frac{0,81 \times 1,00 \times 20,0}{88} = \mathbf{0,18 \text{ mol de 3-méthylbutan-1-ol}}$$

Quantité de matière d'acide éthanoïque :

$$n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{\rho_{\text{acide}} \times V_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{1,05 \times 1,00 \times 30,0}{60} = \mathbf{0,53 \text{ mol d'acide éthanoïque}}$$

2.2. D'après l'énoncé, rendement : $r = \frac{n_A}{n_{\text{limitant}}}$

Il se forme **0,18 mol d'ester** d'après les coefficients de l'équation (l'acide est en excès)

$$m_{\text{ester}} = n_{\text{ester}} \times M_{\text{ester}} = 0,18 \times 130 = 23,4 \text{ g d'ester}$$

$$\text{Volume d'ester : } V_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{\rho_{\text{ester}}} = \frac{23,4}{0,87} = \mathbf{26,9 \text{ mL}}$$

$$\text{Rendement : } \text{rendement} = \frac{\text{Volume d'ester expérimental}}{\text{Volume d'ester théorique}} = \frac{18,1}{26,9} = 0,67 = \mathbf{67\%}$$