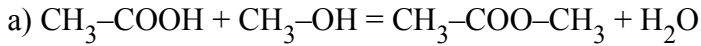


Corrigés des exercices – L'état d'équilibre commun à l'estérification et l'hydrolyse (livre NATHAN)

ex 6 p 277



b) $K = ([\text{CH}_3\text{-COO-CH}_3]_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}) / ([\text{CH}_3\text{-COOH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{CH}_3\text{-OH}]_{\text{éq}})$

$$K = (n(\text{CH}_3\text{-COO-CH}_3)_{\text{éq}} \cdot n(\text{H}_2\text{O})_{\text{éq}}) / (n(\text{CH}_3\text{-COOH})_{\text{éq}} \cdot n(\text{CH}_3\text{-OH})_{\text{éq}})$$

D'après les conditions initiales et l'équation, $n(\text{CH}_3\text{-COO-CH}_3)_{\text{éq}} = n(\text{H}_2\text{O})_{\text{éq}} = 2/3 \text{ mol}$

$$n(\text{CH}_3\text{-COOH})_{\text{éq}} = n(\text{CH}_3\text{-OH})_{\text{éq}} = 1 - 2/3 = 1/3 \text{ mol}$$

$$K = (2/3)^2 / (1 - 2/3)^2 = (4/9) / (1/9) = 4$$

c) La constante d'équilibre K est indépendante des conditions initiales, $K = 4$

| | | | | | |
|-------------------|-----------------|--|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| Equation chimique | | $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{CH}_3\text{-OH} = \text{CH}_3\text{-COO-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ | | | |
| Etat du système | Avancement | Quantité de | matière | En mol | |
| Etat initial | 0 | 1,0 | 2,0 | 0,0 | 4,0 |
| Etat final | $x_{\text{éq}}$ | $1,0 - x_{\text{éq}}$ | $2,0 - x_{\text{éq}}$ | $x_{\text{éq}}$ | $4,0 + x_{\text{éq}}$ |

$$K = (x_{\text{éq}} \cdot (4 + x_{\text{éq}})) / ((1 - x_{\text{éq}}) \cdot (2 - x_{\text{éq}})) = 4 \Rightarrow 4x_{\text{éq}} + x_{\text{éq}}^2 = 4((1 - x_{\text{éq}}) \cdot (2 - x_{\text{éq}}))$$

$$4x_{\text{éq}} + x_{\text{éq}}^2 = 8 - 12x_{\text{éq}} + 4x_{\text{éq}}^2 \Rightarrow 0 = 8 - 16x_{\text{éq}} + 3x_{\text{éq}}^2 \Rightarrow 0 = 1 - 2x_{\text{éq}} + (3/8)x_{\text{éq}}^2$$

$$\Delta = 1^2 - 1 \times 3/8 = 0,625 ; \text{ racine } \Delta = 0,79 ; x_{\text{éq}1} = (1 - 0,79) / (3/8) = 0,56 ;$$

$$x_{\text{éq}2} = (1 + 0,79) / (3/8) = 4,77 ; x_{\text{éq}2} \text{ est impossible car } x_{\text{éq}} < 1,0 \text{ (} n_{0 \text{ acide}} \text{)} \Rightarrow$$

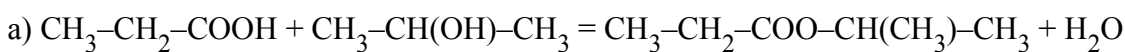
$$x_{\text{éq}} = 0,56 \text{ mol}$$

Composition du mélange à l'équilibre : $n_{\text{acide}} = 1,0 - 0,56 = 0,44 \text{ mol} ;$

$$n_{\text{alcool}} = 2,0 - 0,56 = 1,44 \text{ mol}$$

$$n_{\text{ester}} = 0,56 \text{ mol} ; n_{\text{eau}} = 4,0 + 0,56 = 4,56 \text{ mol}$$

ex 7 p 277



b) $n_{0 \text{ acide}} = n_{0 \text{ alcool}} = n_0 ; \tau = x_{\text{éq}}/x_{\text{max}} = 0,6 ; x_{\text{max}} = n_0 \Rightarrow x_{\text{éq}} = 0,6 n_0$

$$K = \frac{(n(\text{ester})_{\text{éq}} \cdot n(\text{eau})_{\text{éq}})}{(n(\text{acide})_{\text{éq}} \cdot (n(\text{alcool})_{\text{éq}}))} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(n_0 - x_{\text{éq}})^2} = \frac{(0,6 n_0)^2}{(n_0 - 0,6 n_0)^2}$$

$$K = 0,6^2 / 0,4^2 = 9 / 4 = 2,25$$

c) $Q_r = 1^2 / 1^2 = 1 < K \Rightarrow$ La réaction évolue dans le sens direct de l'équation, il y a formation d'ester et d'eau.

$$d) K = \frac{(1 + x_{\text{éq}})^2}{(1 - x_{\text{éq}})^2} = 2,25 \Rightarrow 1 + 2 x_{\text{éq}} + x_{\text{éq}}^2 = 2,25 - 4,5 x_{\text{éq}} + 2,25 x_{\text{éq}}^2$$

$$1,25 - 6,5 x_{\text{éq}} + 1,25 x_{\text{éq}}^2 = 0 \Rightarrow 1 - 5,2 x_{\text{éq}} + x_{\text{éq}}^2 = 0 \Rightarrow \Delta = 5,2^2 - 4 = 23,04 ; \text{ racine } \Delta = 4,8$$

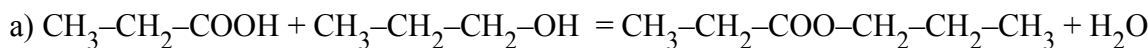
$$x_{\text{éq}1} = (5,2 - 4,8) / 2 = 0,2 \text{ mol} ; x_{\text{éq}2} = (5,2 + 4,8) / 2 = 5 \text{ (impossible car } x_{\text{éq}} < 1,0 \text{)} ;$$

$$x_{\text{éq}} = 0,2 \text{ mol}$$

$$\text{Composition du mélange à l'équilibre : } n_{\text{acide}} = 1,0 - 0,2 = 0,8 \text{ mol} = n_{\text{alcool}}$$

$$n_{\text{ester}} = 1,0 + 0,2 = 1,2 \text{ mol} = n_{\text{eau}}$$

ex 8 p 277



$$b) Q_{rA} = \frac{(n(\text{ester}) \cdot n(\text{eau}))}{(n(\text{acide}) \cdot (n(\text{alcool})))} = 0,5 \times 0,5 / (0,4 \times 0,4) = 1,56$$

$$Q_{rB} = \frac{(n(\text{ester}) \cdot n(\text{eau}))}{(n(\text{acide}) \cdot (n(\text{alcool})))} = 0,8 \times 0,9 / (0,3 \times 0,6) = 4$$

Le mélange B est déjà à l'équilibre.

c) $Q_{rA} < K \Rightarrow$ La réaction évolue dans le sens direct de l'équation.

$$d) K = \frac{(0,5 + x_{\text{éq}})^2}{(0,4 - x_{\text{éq}})^2} = 4 \Rightarrow 0,25 + x_{\text{éq}} + x_{\text{éq}}^2 = 0,64 - 3,2 x_{\text{éq}} + 4 x_{\text{éq}}^2$$

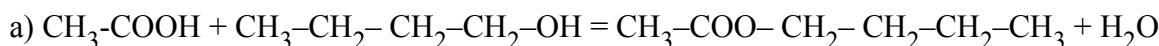
$$0,39 - 4,2 x_{\text{éq}} + 3 x_{\text{éq}}^2 = 0 \quad \Delta = 4,2^2 - 4 \times 3 \times 0,39 = 12,96 ; \text{ racine } \Delta = 3,6$$

$$x_{\text{éq}1} = (4,2 - 3,6) / (2 \times 3) = 0,1 \text{ mol} ; x_{\text{éq}2} = (4,2 + 3,6) / (2 \times 3) = 1,3 \text{ mol (impossible car } x_{\text{éq}} < 0,4 \text{)}$$

$$x_{\text{éq}} = 0,1 \text{ mol} ; \text{ Composition du mélange à l'équilibre : } n_{\text{acide}} = 0,4 - 0,1 = 0,3 \text{ mol} = n_{\text{alcool}}$$

$$n_{\text{ester}} = 0,5 + 0,1 = 0,6 \text{ mol} = n_{\text{eau}}$$

ex 9 p 277



ester : éthanoate de butyle

$$b) M_{\text{ester}} = 6 M_C + 12 M_H + 2 M_O = 6 \times 12 + 12 \times 1 + 2 \times 16 = 116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$M_{\text{acide}} = 2 M_C + 4 M_H + 2 M_O = 2 \times 12 + 4 \times 1 + 2 \times 16 = 60 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ;$$

$$M_{\text{alcool}} = 4 M_C + 10 M_H + 1 M_O = 4 \times 12 + 10 \times 1 + 16 = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n_{\text{ester}} = m_{\text{est}} / M_{\text{est}} = 49 / 116 = 0,42 \text{ mol} = x_f ; n_{\text{acide}} = m_{\text{ac}} / M_{\text{ac}} = 30 / 60 = 0,5 \text{ mol};$$

$$n_{\text{alcool}} = m_{\text{al}} / M_{\text{al}} = 74 / 74 = 1,0 \text{ mol (en excès d'après l'équation)}$$

$$x_{\text{max}} = n_{\text{acide}} = 0,5 \text{ mol} ; \tau = x_f / x_{\text{max}} = 0,42 / 0,5 = 0,84 = 84 \%$$

c) Composition du mélange final : $n_{\text{ester}} = n_{\text{eau}} = 0,42 \text{ mol} ;$

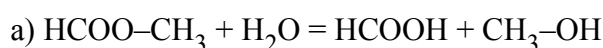
$$n_{\text{acide}} = 1,0 - 0,42 = 0,58 \text{ mol} ; n_{\text{alcool}} = 0,5 - 0,42 = 0,08 \text{ mol}$$

$$Q_{r,f} = ([\text{ester}]_f [\text{eau}]_f) / ([\text{acide}]_f [\text{alcool}]_f) = (n(\text{ester})_f n(\text{eau})_f) / (n(\text{acide})_f n(\text{alcool})_f)$$

$$Q_{r,f} = 0,42^2 / (0,58 \times 0,08) = 3,80$$

d) $Q_{r,f} < K$, on peut considérer que l'on n'a pas atteint l'équilibre. On peut aussi penser que la faible différence peut être due à des pertes de produits.

ex 10 p 278



b) $n_{\text{acide eq}} = 0,31 \text{ mol} = n_{\text{acide}} ; n_{\text{ester 0}} = 1,0 \text{ mol} = n_{\text{eau}} ; n_{\text{ester eq}} = 1,0 - 0,31 = 0,69 \text{ mol} = n_{\text{eau eq}}$

$$K = ([\text{acide}]_f [\text{alcool}]_f) / ([\text{ester}]_f [\text{eau}]_f) = (n(\text{acide})_f n(\text{alcool})_f) / (n(\text{ester})_f n(\text{eau})_f)$$

$$K = 0,31^2 / 0,69^2 = 0,20$$

c) $n_{\text{ester 0}} = 1,0 \text{ mol} ; n_{\text{eau 0}} = 3,0 \text{ mol} ; n_{\text{alcool f}} = n_{\text{acide f}} = x_f ; n_{\text{ester f}} = 1,0 - x_f ; n_{\text{eau f}} = 3,0 - x_f$

$$K = ([\text{acide}]_f [\text{alcool}]_f) / ([\text{ester}]_f [\text{eau}]_f) = (n(\text{acide})_f n(\text{alcool})_f) / (n(\text{ester})_f n(\text{eau})_f)$$

$$K = x_f^2 / ((1,0 - x_f)(3,0 - x_f)) = 0,2 \Rightarrow x_f^2 = 0,2 (3,0 - 4,0 x_f + x_f^2) \Rightarrow$$

$$0,8 x_f^2 + 0,8 x_f - 0,6 = 0$$

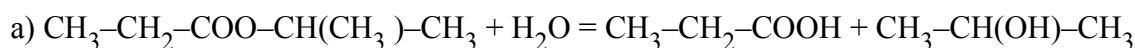
$$x_f^2 + x_f - 3/4 = 0 \Rightarrow \Delta = 1 + 3 = 4 ; \text{racine } \Delta = 2 ; x_{f1} = (-1 + 2) / 2 = 0,5 ;$$

$$x_{f2} = (-1 - 2) / 2 = -1,5$$

$$x_f = 0,5 \text{ mol} (x_f > 0) ;$$

$$n_{\text{alcool f}} = n_{\text{acide f}} = x_f = 0,50 \text{ mol} ; ; n_{\text{ester f}} = 1,0 - x_f = 0,50 \text{ mol} ; n_{\text{eau f}} = 3,0 - x_f = 2,5 \text{ mol}$$

ex 11 p 278



On obtient de l'acide propanoïque et du propan-2-ol

b) On chauffe à reflux avec de l'acide sulfurique qui catalyse la réaction

c) On peut améliorer le rendement en utilisant un excès d'eau.

d) $n_{\text{ester 0}} = m_{\text{ester}} / M_{\text{ester}} = 58,0 / (6 \times 12 + 12 \times 1 + 2 \times 32) = 58,0 / 116 = 0,5 \text{ mol}$

$$n_{\text{acide f}} = m_{\text{acide}} / M_{\text{acide}} = 33,3 / (3 \times 12 + 6 \times 1 + 2 \times 16) = 33,3 / 74 = 0,45 \text{ mol}$$

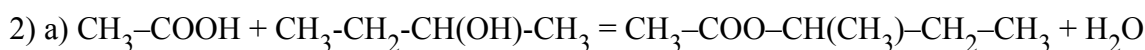
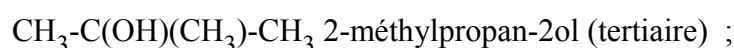
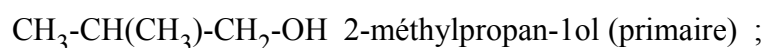
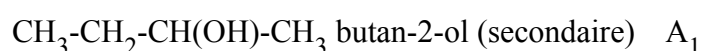
$$n_{\text{acide f}} = x_f = 0,45 \text{ mol} ; x_{\text{max}} = n_{\text{ester 0}} = 0,5 \text{ mol} ; \tau = x_f / x_{\text{max}} = 0,45 / 0,5 = 0,9 = 90 \%$$

e) On ajoute une solution d'hydrogénocarbonate de sodium pour transformer l'acide en sa base conjuguée, qui passe en solution aqueuse. On extrait les composés organiques avec un solvant organique comme l'éther et on récupère la phase aqueuse que l'on acidifie pour retrouver l'acide.

On l'extrait alors avec de l'éther et on récupère la phase organique et on évapore le solvant pour récupérer l'acide seul.

ex 13 p 278

1) alcool A : $C_4H_{10}O$ On cherche les isomères de constitution :



$$b) n_{\text{acide 0}} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} = n_{\text{alcool 0}} \cdot \text{Titrage avec une solution de soude à } c_b = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$$



$$\text{à l'équivalence, } n_{\text{acide restant}} = n_b \text{ versé} = c_b \cdot V_{\text{éq}} = 0,10 \times 20 \cdot 10^{-3} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{\text{acide réagissant}} = n_{\text{acide 0}} - n_{\text{acide restant}} = 5,0 \cdot 10^{-3} - 2,0 \cdot 10^{-3} = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\% \text{ acide réagissant} = 3,0 \cdot 10^{-3} / 5,0 \cdot 10^{-3} = 3 / 5 = 0,6 = 60 \%$$

c) Il n'y aurait aucun changement en ajoutant de l'acide sulfurique car un catalyseur ne fait qu'accélérer la réaction sans la modifier.

ex 14 p 279



b) Cette réaction est lente et limitée

$$c) n_{\text{acide f}} = m_{\text{acide f}} / M_{\text{acide}} = 0,76 / (12 + 2 + 2 \times 16) = 0,0165 \text{ mol}$$

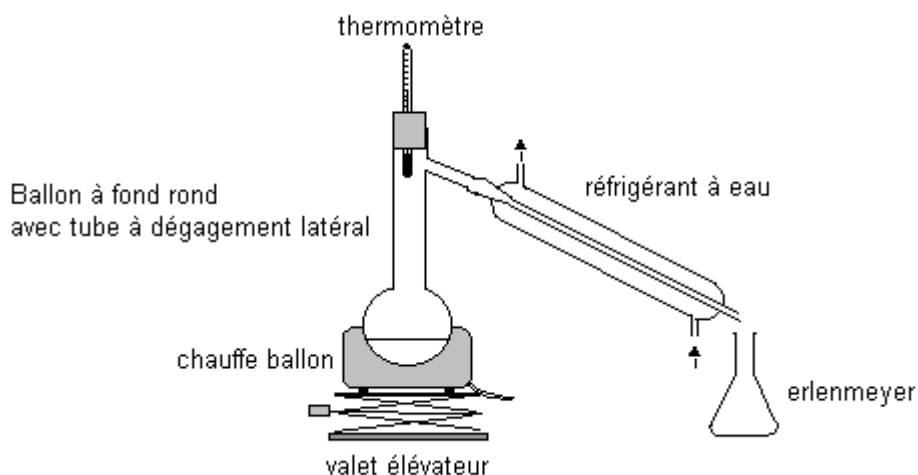
$$n_{\text{acide 0}} = m_{\text{acide 0}} / M_{\text{acide}} = 2,3 / 46 = 0,050 \text{ mol} ;$$

$$n_{\text{alcool 0}} = m_{\text{alcool 0}} / M_{\text{alcool}} = 1,6 / (12 + 4 + 16) = 0,050 \text{ mol} \text{ le mélange initial est équimolaire}$$

$$n_{\text{ester f}} = n_{\text{acide 0}} - n_{\text{acide f}} = 0,0335 \text{ mol}$$

$$\text{Pourcentage d'alcool estérifié : } n_{\text{ester f}} / n_{\text{alcool 0}} = 0,0335 / 0,05 = 0,67 = 67 \%$$

2) Pour améliorer le rendement de la réaction, on peut éliminer un produit formé au fur et à mesure, en le distillant.



On chauffe le mélange alcool-acide à une température inférieure à la température d'ébullition du méthanol (65°C). Lorsque l'ester se forme , il est distillé car sa température d'ébullition vaut 31°C et on le recueille seul dans l'erlenmeyer. En éliminant l'un des produits de la réaction, le quotient de réaction de l'estérification n'augmente pas, la constante d'équilibre n'est pas atteinte et l'estérification continue donc, on déplace l'équilibre dans le sens de l'estérification, ce qui améliore le rendement.

ex 15 p 278

1) L'acétate de 3-méthylbutyle : $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$

a) l'acide : acide acétique ou éthanoïque : $\text{CH}_3\text{-COOH}$

l'alcool : alcool isoamylique ou 3-méthylbutan-1-ol : $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3$

b) $\text{CH}_3\text{-COOH} + \text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3 = \text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Cette réaction est lente et limitée.

2) $n_{\text{acide } 0} = n_{\text{alcool } 0} = 0,2 \text{ mol}$; $d_{\text{acide}} = 1,05$; $d_{\text{alcool}} = 0,81$

$$V = m / \rho = (n \cdot M) / \rho ; V_{\text{acide}} = (0,2 \times 60) / 1,05 \cdot 10^3 = 0,0114 \text{ L} = 11,4 \text{ mL}$$

$$V_{\text{alcool}} = (0,2 \times 88) / 0,80 \cdot 10^3 = 0,022 \text{ L} = 22 \text{ mL}$$

3) a) équation du dosage : $\text{HA} + \text{HO}^- \rightarrow \text{A}^- + \text{H}_2\text{O}$; $n_{\text{acide restant}} = c_b \cdot V_b = 2,0 \times 33,5 \cdot 10^{-3} = 0,067 \text{ mol}$

b) rendement : $\eta = n_{\text{ester formé}} / n_{\text{alcool } 0}$; $n_{\text{ester formé}} = n_{\text{acide } 0} - n_{\text{acide dosé}} = 0,2 - 0,067 = 0,133 \text{ mol}$

$$\eta = 0,133 / 0,2 = 0,665 = 66,5 \%$$

c) $m_{\text{ester formé}} = n_{\text{ester formé}} \cdot M_{\text{ester}} = 0,133 \times (7 \times 12 + 14 \times 1 + 2 \times 16) = 0,133 \times 130 = 17,3 \text{ g}$

4) a) $n_{\text{alcool } 0} = 0,2 \text{ mol}$; $n_{\text{acide } 0} = 1,0 \text{ mol}$

Par rapport au cas précédent, on utilise l'acide, un des réactifs est en excès, ainsi on déplace

l'état d'équilibre dans le sens de l'estérification, le rendement est donc meilleur.

On peut le montrer en utilisant la constante d'équilibre K :

$$K = \frac{(n(\text{ester})_{\text{éq}} \cdot n(\text{eau})_{\text{éq}})}{(n(\text{acide})_{\text{éq}} \cdot (n(\text{alcool})_{\text{éq}}))}$$

K étant constant, si on augmente n_{acide} , la quantité de produits doivent augmenter.

$$\text{b) } K = \frac{(n(\text{ester})_{\text{éq}} \cdot n(\text{eau})_{\text{éq}})}{(n(\text{acide})_{\text{éq}} \cdot (n(\text{alcool})_{\text{éq}}))} = 0,133^2 / 0,067^2 = 3,94 \approx 4$$

$$\text{c) } K = x_f^2 / ((0,20 - x_f) \cdot (1,0 - x_f)) = 4 \Rightarrow x_f^2 = 0,8 - 4,8 x_f + 4 x_f^2 \Rightarrow 0,8 - 4,8 x_f + 3 x_f^2 = 0$$

$$\Delta = 4,8^2 - 4 \times 0,8 \times 3 = 13,44 ; \text{ racine } \Delta = 3,67 ; x_{f1} = (4,8 - 3,67) / (2 \times 3) = 0,19 \text{ mol}$$

$$x_{f2} = (4,8 + 3,67) / (2 \times 3) = 1,41 \text{ mol (impossible car } x_f < 0,2 \text{ mol)}$$

$$n_{\text{ester formé}} = 0,19 \text{ mol} ; n_{\text{alcool } 0} = 0,2 \text{ mol} ; \eta = n_{\text{ester formé}} / n_{\text{alcool } 0} = 0,19 / 0,2 = 0,95 = 95 \%$$