

## Chimie organique : exercices

### Les réactions d'estérification et d'hydrolyse

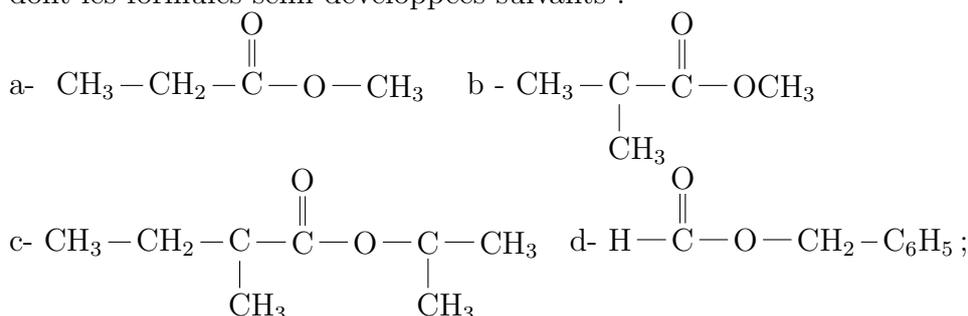
#### Exercice 1 : QCM

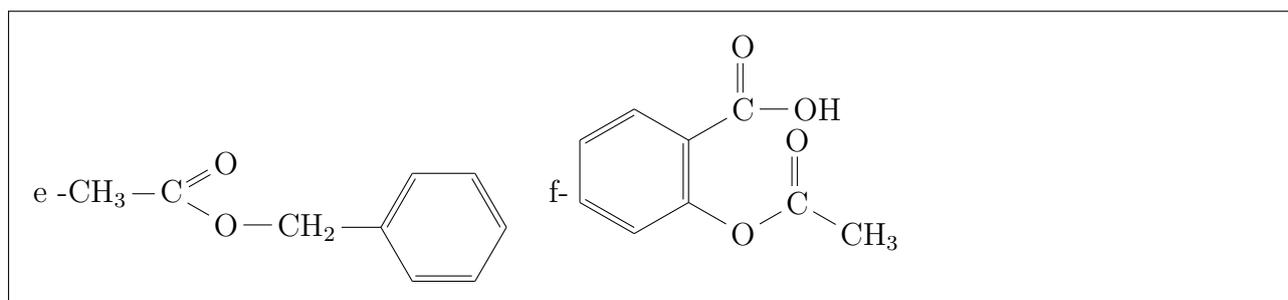
Répondre vrai ou faux . À chaque question peuvent correspondre aucune, une ou plusieurs propositions correctes .

1. Pour augmenter le rendement lors de la synthèse d'un ester :
  - a. on utilise un catalyseur
  - b. on ajoute de la pierre ponce ;
  - c. On peut travailler avec un excès d'alcool
  - d. on chauffe à reflux ;
  - e. on distille l'ester au fur et à mesure de sa formation .
2. On réalise l'hydrolyse du butanoate de méthyle . les produits de l'hydrolyse sont :
  - a. Le butan-1-ol et l'acide méthanoïque
  - b. le butan-2-ol et l'acide méthanoïque ;
  - c. Le méthanol et l'acide butanoïque
3. En chauffe à reflux le mélange de l'exercice précédent :
  - a. On augmente les quantités de matière d'acide et d'alcool obtenues ;
  - b. on atteint plus rapidement l'état d'équilibre ;
  - c. on approche à l'avancement maximal ;
  - d. les quantités d'acide et d'alcool formées sont plus importantes qu'en opérant à température ambiante et la transformation est plus rapide ; Les quantités d'acide et d'alcool formées sont les mêmes qu'en opérant à température ambiante mais la transformation est plus rapide .
4. Au cours d'une estérification , en éliminant l'eau au fur et à mesure :
  - a. On déplace l'équilibre dans le sens de l'estérification ;
  - b. le quotient de réaction  $Q_r$  devient égale à la constante d'équilibre K
  - c. le quotient de réaction  $Q_r$  reste inférieur à la constante d'équilibre K

#### Exercice 2 :

Écrire la formule de l'acide carboxylique et de l'alcool nécessaires à la préparation des esters dont les formules semi-développées suivants :



**Exercice 3 :**

On réalise le chauffage à reflux d'un mélange de 0,40 mol d'acide méthanoïque et de 0,40 mol de propan-2-ol . On ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique concentré . Au bout d'une heure , on arrête la réaction et l'on détermine par titrage acido-basique la quantité restante d'acide méthanoïque , soit  $n = 0,18 \text{ mol}$ .

1. Quel ester obtient-on ?
2. Établir le tableau d'avancement de la réaction étudiée .
3.
  3. 1. Quelle est la valeur de l'avancement à l'équilibre  $x_{eq}$  ?
  3. 2. Exprimer la constante d'équilibre K en fonction de  $x_{eq}$  et la calculer .
4. Calculer le rendement de cette transformation .

**Exercice 4 :**

Dans une séance de TP , chaque binôme dispose de 8 tube à essai , surmontés d'un réfrigérant à air , et contenant chacun  $5,9 \times 10^{-3} \text{ mol}$  de méthanoate d'éthyle et 10ml d'eau . Les tubes sont placés dans un bain-marie thermostaté à  $40^\circ\text{C}$ . Toutes les 10 minutes , les élèves placent un des tube à essai dans un bain d'eau glacée , puis titrent l'acide formé par une solution aqueuse de soude de concentration  $c_b = 0,50 \text{ mol/l}$ , en présence de phénolphthaléine .

Les résultats obtenus sont les suivants ( $V_{equiv}$  est la valeur du volume de soude versé à l'équivalence )

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	90	100
$V_{equiv}$ (mL)	0	2.1	3.7	5.0	6.1	7.0	7.7	8.9	9.4

1. Écrire la formule semi-développée du méthanoate d'éthyle. On écrit en vert le groupe caractéristique. À quelle famille cette espèce chimique appartient-elle ?
  2.
    2. 1. Donner le nom de la réaction chimique en jeu dans les tubes à essai et les caractéristique de la transformation associée .
    2. 2. Écrire l'équation chimique correspondante
  3.
    3. 1. À l'aide d'un tableau d'avancement , déterminer la quantité de matière  $n_a$  d'acide présent à l'instant t, en fonction de  $V_{equiv}$
    3. 2. En déduire la valeur de l'avancement  $x$  de la réaction à chaque instant t.
  4.
    4. 1. Tracer le graphe de la fonction  $x = f(t)$
    4. 2. Quelle est la valeur du rendement de la transformation et pourquoi est-il élevé ?
- Donner : Masse volumique de l'eau  $\rho(H_2O) = 1,0 \text{ g/m}^3$  ; masse molaire de l'eau  $18 \text{ mol/l}$

**Exercice 5 :**

On réalise la synthèse d'un ester E , à odeur de rhum, en faisant réagir en présence de quelque goutte d'acide sulfurique , 9,20 g d'acide méthanoïque A avec 11,5 g d'éthanol B . Après distillation , on recueille une masse  $m_{exp} = 6,95g$  de E.

1. Écrire les formules semi-développées des espèces A, B et E . En déduire l'équation de la réaction mise en jeu .

2. Déterminer le réactif limitant de cette synthèse .

3. Définir, puis calculer, le rendement de cette synthèse .

**Données :** masses molaires en g/mol ;  $M(A) = 46$ ;  $M(B) = 46$ ;  $M(E) = 74$

**Exercice 6 :**

On hydrolyse une masse  $m_i = 22,5g$  d'un ester E . En fin de réaction , on obtient un mélange d'acide éthanoïque noté A et de propan-1-ol, noté P .

Après séparation, on obtient une masse  $m' = 2,70g$  d'acide éthanoïque .

1. Écrire les formules semi-développées des espèces A et P . En déduire celle de E .

2. Écrire l'équation de cette hydrolyse .

3. Calculer le pourcentage d'ester hydrolysé.

**Exercice 7 :**

À  $25^{\circ}C$  et en présence des ions  $H^+$  , on fait réagir un volume  $V_A = 20,0ml$  d'acide éthanoïque et un volume  $V_M = 15,0ml$  de méthanol .

Quelle quantité d'ester obtient-on lorsque la réaction atteint l'état d'équilibre ?

Données : à  $25^{\circ}C$

\* La constante d'équilibre de la réaction d'estérification est  $K = 4,00$

\* La masse volumique de l'acide éthanoïque  $\rho_A = 1,044g/ml$

\* La masse volumique du méthanol  $\rho_M = 0,79g/ml$

**Exercice 8 :**

Afin d'identifier un ester E de formule brute  $C_xH_yO_2$  on réalise son analyse ; celle-ci fournit les pourcentages massiques suivants : 58,8% de carbone , 31,4% d'oxygène et 9,8% d'hydrogène.

1. Déterminer x et y

2. On réalise l'hydrolyse de E et on isole l'acide A issu de cette hydrolyse . On prépare une solution à  $5,00g/l$  de l'acide carboxylique A ainsi obtenu. On dose  $10,0ml$  de cette solution par une solution de soude de concentration  $6,00 \times 10^{-2}mol/l$ . En déduire :

2. 1. La masse molaire de A puis sa formule et son nom

2. 2. La formule et le nom de E

**Exercice 9 :**

Le but de cet exercice est d'étudier l'estérification de l'acide éthanoïque avec l'éthanol et de quantifier le rôle des proportions en réactifs sur le rendement .

1.

1. 1. Écrire à l'aide des formules semi-développées, l'équation de la réaction d'estérification étudiée.

1. 2. nommer l'ester obtenu

2. On considère dans un premier temps un mélange équimolaire de  $n_1 = 1,0\text{mol}$  d'acide et  $n_2 = 1,0\text{mol}$  d'alcool. À la fin de la réaction, on montre par dosage qu'il reste une quantité de matière de  $0,33\text{mol}$  d'acide.

2. 1. En utilisant la loi d'équilibre, exprimer la constante d'équilibre  $K$ , associée à l'équation de la réaction.

2. 2. Montrer que sa valeur est proche de  $4,0$ .

2. 3. Calculer le rendement de la réaction d'estérification dans ces conditions

3. On suppose à présent que le mélange n'est pas stœchiométrique. On fait alors réagir  $n_1 = 1,0\text{mol}$  d'acide et  $n_2 = 2,0\text{mol}$  d'alcool.

3. 1. La réaction d'estérification est athermique. Que signifie ce terme? Quelle est la conséquence sur la valeur de la constante d'équilibre  $K$ ?

3. 2. Montrer que l'avancement à l'équilibre  $x_{eq}$  obéit à l'équation :

$$(K - 1)x_{eq}^2 - K(n_1 + n_2)x_{eq} + n_1n_2K = 0$$

3. 3. Déterminer la valeur de  $x_{eq}$

3. 4. En déduire le rendement de l'estérification.

4. comparer les deux rendements calculés. Conclure.

### Exercice 10 :

On mélange dans les proportions stœchiométriques  $2,00\text{ mol}$  de méthanol  $CH_3 - OH$  et  $2,00\text{ mol}$  d'acide méthanoïque  $HCOOH$  dans un ballon dans lequel on ajoute de l'acide sulfurique concentré et des billes de verre.

On réalise une distillation du mélange réactionnel pendant  $t = 30\text{ min}$ . Le distillat recueilli a une masse  $m = 116\text{ g}$  et une odeur de fruits.

1. Écrire la formule de l'ester formé. Le nommer.

2. Écrire l'équation de l'estérification. Donner ses caractéristiques.

3. Schématiser et légènder l'opération de distillation. À quoi sert le réfrigérant à eau?

4. Calculer le rendement de la réaction.

5. Expliquer la valeur élevée de ce rendement. Cela est-il en contradiction avec la question 2.?

Données :

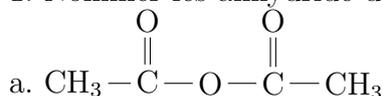
$$M(C) = 12,0\text{g/mol}; M(O) = 16,0\text{g/mol}; M(H) = 1,00\text{g/mol}$$

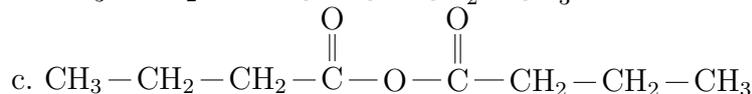
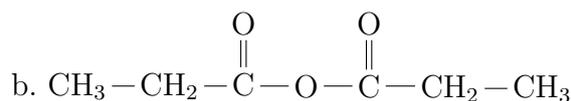
	Méthanol	Acide méthanoïque	Eau	Ester
T ébullition ( $^{\circ}C$ )	65	100,7	100	31,5

### Contrôle de l'évolution d'une synthèse

#### Exercice 1

1. Nommer les anhydride d'acide suivants :





2. Donner l'équation de réaction et nommer les produits obtenus lorsqu'on fait réagir : a. le propan-2-ol et l'anhydride éthanoïque  
 b. l'anhydride propanoïque et l'éthanol  
 c. le 2-méthylpropan-2-ol et l'anhydride éthanoïque .

### Exercice 2

On met le propanoate de méthyle en présence d'une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium .

1. Écrire l'équation de la réaction proposée
2. Nommer les composés obtenus .
3. Rappeller les caractéristiques de cette réaction .

### Exercice 3

L'oléine est le triester de l'acide oléique  $C_{17}H_{33}COOH$  et le glycérol (propane-1,2,3-triol) ; on la rencontre dans l'huile d'olive .

1. Écrire la formule semi-développée de l'oléine .
2. Écrire l'équation de réaction de l'oléine avec une solution d'hydroxyde de sodium et nommer les produits obtenus . Identifier le savon .

### Exercice 4 : Saponification du beurre

La butyrine est un corps gras présent dans le beurre . C'est un triglycéride provenant de la réaction entre le glycérol et l'acide butanoïque (ou butyrique) .

- 1.a Donner la formule semi-développée de la butyrine .
  - b. Calculer sa masse molaire .
2. On réalise un montage à reflux en plaçant dans un ballon une masse  $m = 10g$  de butyrine en présence d'un excès d'hydroxyde de sodium .  
 Écrire l'équation de la réaction . comment se nomme(nt) le(s) produit(s) obtenu(s) .
3. Après refroidissement, on verse le mélange réactionnel dans une solution saturée de chlorure de sodium. On recueille après séchage un solide pâteux de masse  $m = 8,3g$  . Quel est l'intérêt d'utiliser une solution saturée de chlorure de sodium? Comment se nomme cette opération ?
4. déterminer le rendement de la réaction .

**Données** : les masses molaires atomiques en g/mol :

$$M(H) = 1,0; M(C) = 12,0; M(O) = 16; M(Na) = 23$$

Glycérol : propane-1,2,3-triol .

**Exercice 5 : Préparation d'un ester par deux méthodes**

Au laboratoire , on prépare un ester, éthanoate de butyle , par deux méthodes , afin de comparer les rendements obtenus

Méthode 1 : un mélange stœchiométrique de butan-1-ol et d'acide éthanoïque est chauffé à reflux durant 20 minutes, en présence d'un catalyseur et de quelques grains de pierre ponce. La masse d'ester formé est de 42g .

Méthode 2 : un mélange stœchiométrique de butan-1-ol et d'anhydride éthanoïque est chauffé à reflux durant 10 minutes en présence de quelques grains de pierre ponce. La masse d'ester formé est de 59 g.

Dans les deux méthodes utilisées , le mélange initial contient la même quantité de matière de butan-1-ol.

- 1.a Donner la formule semi-développées de tous les réactifs présents dans le texte.
  - b. Entourer les groupes caractéristiques sur les formules et donner le nom des familles de composés correspondantes.
  - 2.a Écrire l'équation chimique de la réaction mise en jeu dans la méthode 1 .
  - b. Quel est le nom de cette réaction et quelles sont les caractéristiques de la transformation associée ?
  - c. Représenter le montage utilisé pour réaliser le chauffage à reflux .
  3. Écrire l'équation chimique de la réaction mis en jeu dans la méthode 2 .
  4. Donner la différence fondamentale existant entre les deux transformations. On justifiera cette différence.
  - 5.a Dresser les tableaux d'avancements relatifs aux deux transformations réalisées et montrer que l'avancement à l'équilibre est plus important dans le cas (2) que dans le cas (1)
  - b. Conclure quant à la meilleure méthode de préparation de l'ester .
  6. On cherche à améliorer le rendement de la transformation mis en jeu dans la méthode (1) . Un distillation de l'ester s'avère impossible à réaliser : on n'obtient pas l'ester pur, mais avec des traces de butan-1-ol et d'acide éthanoïque .
- Expliquer ce résultat en utilisant le tableau ci-dessous et proposer une autre méthode , en la justifiant sans calcul .

**Données :**

	butan-1-ol	Éthanoate de butyle	acide éthanoïque
T ébullition ( $^{\circ}C$ )	117,5	126,0	118
masse molaire (g/mol)	74,0	116,0	60,0

**Exercice 6 : identification d'un ester**

On a préparé à partir d'un alcool et d'un acide à chaîne carbonée saturée, un ester E de masse molaire 88 g/mol .

1. Quelle est sa formule brute ? En déduire toutes les formules semi-développées possibles .
  2. Pour identifier cet ester , on en saponifie 4,40 g; on obtient , après acidification de la solution , deux composés A et B . Par distillation du mélange ainsi obtenu , on récupère une masse  $m(B) = 2,98g$ .
- B peut facilement être oxydé en cétone par une solution acide de permanganate de potassium .
- a. Quelle est la nature chimique de B?

- b. En admettant que toutes les étapes de la synthèse ont un rendement de 100%, quelle quantité de B obtient-on ? En déduire sa masse molaire, sa formule brute et sa formule semi-développée.
- c. identifier alors l'ester E et écrit l'équation de sa saponification.

### Exercice 7 : Dosage par excès de l'aspirine

On introduit trois comprimés identiques d'aspirine dans un ballon de 250 mL, on ajoute un volume  $V_0 = 50,0\text{ml}$  d'une solution de soude à  $C_0 = 0,500\text{mol/l}$ , on chauffe ce mélange à reflux pendant une dizaine de minutes et on laisse refroidir, toujours sous reflux.

On verse la solution obtenue dans une fiole jaugée de 250ml, on ajoute les eau de rinçage du ballon utilisé, puis on complète à 250ml avec de l'eau distillé. On bouche et on homogénéise : soit (S) la solution obtenue. On rince, puis on remplit, une burette graduée avec (S).

On prélève un volume  $V_A 10,0\text{ml}$  d'une solution d'acide chlorhydrique à  $C_A = 0,100\text{mol/l}$  et on l'introduit, avec quelques gouttes de phénolphtaléine et un barreau aimanté, dans un erlenmeyer placé sur un agitateur magnétique. on ajoute alors progressivement et en agitant, la solution (S) contenue dans la burette jusqu'au virage de l'indicateur coloré. Soit  $V_1 = 17,4\text{ml}$  le volume alors versé.

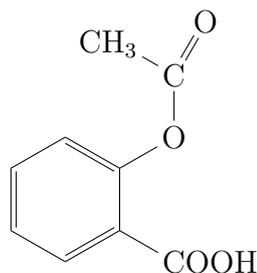
1. Faire un schéma annoté du dispositif expérimental utilisé pour le chauffage à reflux.
2. Comment alors peut-on prélever le volume  $V_0$  ?
3. À l'aide de la formule de l'aspirine donnée, déterminer les deux réactions qui se produisent lors du chauffage à reflux. Écrire l'équation de la réaction globale.
- 4.a Quelles sont les formes qui prédominent dans le mélange réactionnel lors du virage de la phénolphtaléine ?
- b. En déduire qu'à ce stade l'équation de la réaction globale du titrage peut s'écrire :  $H_3O^+(aq) + HO^-(aq) \rightleftharpoons 2H_2O(l)$ . Déterminer sa constante.
5. Déterminer la concentration  $[HO^6]$  en ions hydroxydes de la solution (S) et la quantité  $n_s$  d'ions hydroxyde qu'elle contient.
6. En déduire que la masse  $m_{asp}$  d'acide acétylsalicylique contenue dans un des comprimés d'aspirine vaut :

$$m_{asp} = (n_0(HO^-) - n_s) \cdot \frac{M(asp)}{6}$$

et faire l'application numérique.

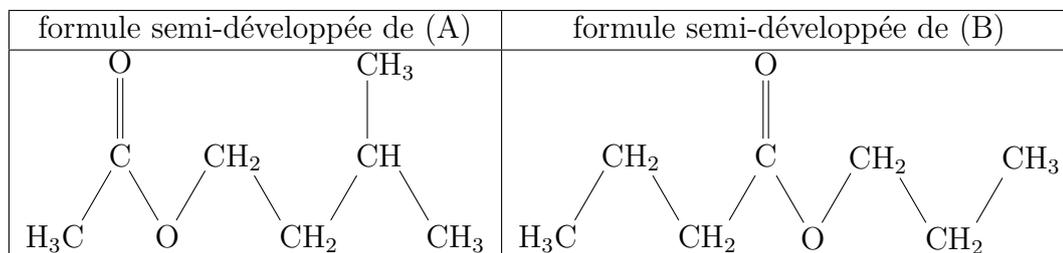
#### Données :

Zone de virage de la phénolphtaléine : incolore pour  $pH = 8,2$  ; rose violacée pour  $pH = 10,0$   
 $pK_A(HO - C_6H_4COOH / HO - C_6H_4COO^-) = 3$  et  $pK_A(CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,8$   
 la formule développée de l'aspirine :



**Exercice 8 : Sujet bac 2010 juin****Partie I : Étude de l'hydrolyse d'un ester .**

Deux composés organiques (A) éthanoate de 3-méthylbutyle et (B) butanoate de propyle ont même formule chimique globale  $C_7H_{14}O_2$ , et ils partagent le même groupement caractéristique ; mais non pas la même formule développée .



Le composé (A) se caractérise par le goût et l'odeur du banane et utilisé comme composé additif dans l'industrie alimentaire, mais pour le composé (B) est utilisé dans la synthèse des parfums .

**Données :**

Masses molaires moléculaires :  $M(A) = M(B) = 130g/mol$  et  $M(H_2O) = 18,0g/mol$  ;  
 masse volumique de l'eau :  $\rho_{eau} = 1,00g/ml$  ; la masse volumique du composé (A)  
 $\rho(A) = 0,870g/ml$  ;

Constante d'acidité du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  à  $25^\circ C$  :  $K_A = 1,80 \times 10^{-5}$

Produit ionique de l'eau à  $25^\circ C$  :  $K_e = 1,00 \times 10^{-14}$ .

**I. Le groupement caractéristique :**

1. Quel groupement caractéristique mis en commun entre les deux composés (A) et (B) .
2. Donner la formule semi-développée de l'acide et de l'alcool qui peuvent nous permettre de synthétiser le composé (A) .

**II. Étude de l'hydrolyse du composé (A)**

On dissout  $30,0ml$  d'éthanoate de 3-méthylbutyle dans un volume d'eau pour obtenir un mélange réactionnel de volume  $100ml$ . On fait distribuer  $50,0ml$  de ce mélange à 10 bécher, de tel sorte que chaque bécher doit contenir  $5,00ml$  de ce mélange réactionnel et on conserve le reste du mélange  $50,0ml$  dans une fiole .

À l'instant  $t = 0$ , on place les dix béchers et la fiole dans un bain marie de température constante  $\theta$ .

À l'instant  $t$  on fait sortir un bécher du bain marie, on le met dans l'eau glacée et puis on dose la quantité  $n$  de l'acide formé avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B$ . On réalise ce dosage en présence d'un indicateur coloré convenable .  
 On recommence le même dosage aux restes des béchers dans des instants différents .  
 On note  $V_{BE}$  le volume de la solution d'hydroxyde de sodium ajouté à l'équivalence .

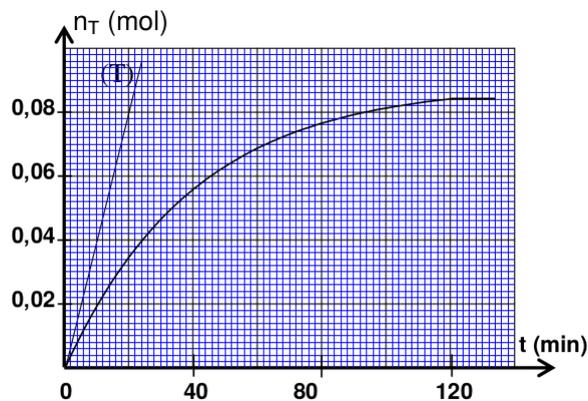


figure 1

Les résultats obtenus nous permettent de conclure la courbe d'évolution de la quantité  $n_T$  d'acide formé dans la fiole en fonction du temps  $n_T = f(t)$ . Figure 1 . **1. Réaction de dosage**

- 1.1 Écrire l'équation de la réaction de dosage ;
- 1.2 Exprimer la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction de dosage en

fonction de la constante d'acidité  $K_A$  du couple  $CH_3COOH/CH_3COO^-$  et  $K_e$  et calculer la valeur de  $K$ .

1.3 On considère que la réaction de dosage est totale.

Exprimer la quantité de matière  $n$  d'acide qui existe dans le bécher à l'instant  $t$  en fonction  $C_B$  et  $V_{BE}$ .

En déduire, en fonction de  $C_B$  et  $V_{BE}$ , la quantité  $n_T$  d'acide formé dans la fiole en même instant et même température  $\theta$ .

## 2. Réaction d'hydrolyse ;

2.1 Quelles sont les caractéristiques de la réaction d'hydrolyse? 2.2 Calculer les quantités de matière initiales,  $n(A)_i$  du composé (A) et  $n(H_2O)_i$  de l'eau dans la fiole.

2.3 En déduire, à l'équilibre, la valeur du taux d'avancement final  $\tau$  de la réaction d'hydrolyse.

2.4 La droite T représente la tangente à la courbe  $n_T = f(t)$  à l'instant  $t=0$ . (voir figure) Déterminer la valeur de la vitesse volumique de la réaction qui se produit dans la fiole à  $t = 0$ .

2.5 Expliquer comment la vitesse volumique de la réaction évolue -t-elle au cours du temps? quelle est la facteur cinétique responsable de cette évolution?

## Partie II : la synthèse d'un ester .

Pour comparer l'action de chacun des deux composés; l'acide butanoïque et anhydride butanoïque sur propan-1-ol, on réalise deux synthèses en utilisant l'appareil représenté au figure 2.

\* La première synthèse : on introduit dans un ballon une quantité  $n_i$  de propan-1-ol et une quantité en excès d'acide butanoïque;

\* la deuxième synthèse : on introduit dans un ballon la même quantité  $n_i$  de propan-1-ol et une quantité en excès d'anhydride butanoïque;

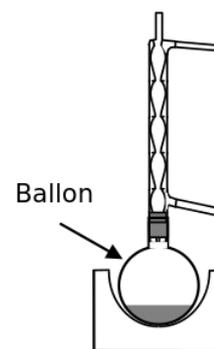


figure 2

Les deux courbes expérimentales (1) et (2) représente successivement l'évolution de l'avancement de la réaction au cours de la première synthèse et l'évolution de l'avancement de la réaction au cours de la deuxième synthèse. (figure 3)

1. Donner le nom de l'appareil utilisé et justifier le choix de cet appareil.

En utilisant les formules semi-développée, écrire l'équation de réaction qui se produit au cours de la deuxième synthèse.

Déterminer, à partir de ces deux courbes expérimentale (1) et (2) le rendement de la première analyse

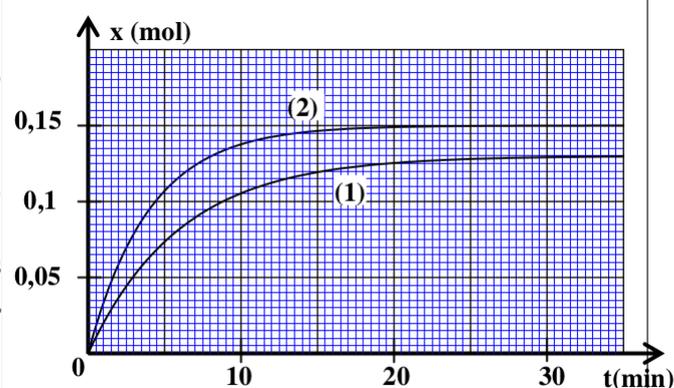


figure 3

## Exercice 9 : Sujet bac 2009 juin

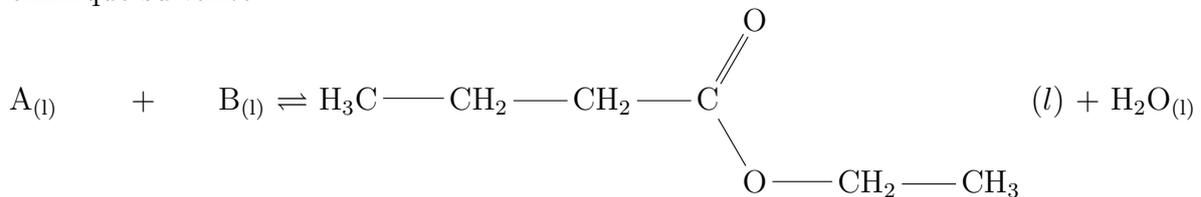
### Partie I : contrôle du pourcentage d'un élément chimique dans un produit in-



**Données :**

$$M(H) = 1g/mol; M(C) = 12g/mol; M(O) = 16g/mol$$

1. On obtient le butanoate d'éthyle par la réaction de l'acide carboxylique (A) avec un alcool (B) en présence de l'acide sulfurique, cette transformation est modélisée par l'équation chimique suivante :



1.1 quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

1.2 identifier les formules semi-développées de l'acide carboxylique (A) et de l'alcool (B)

2. On chauffe à reflux le mélange équimolaire, formé de 0,30mol d'acide carboxylique (A) et 0,30mol d'alcool (B) en présence de l'acide sulfurique.

À l'équilibre chimique on obtient 23,2g du butanoate d'éthyle.

2.1 A l'aide d'un tableau d'avancement de la réaction, déterminer :

a) la valeur de la constante d'équilibre  $K$  associée à l'équation de la réaction étudiée.

b) la valeur du rendement  $r$  de cette réaction.

2.2 On réalise la même transformation en utilisant  $n$  mol d'acide carboxylique (A) et  $n_0 = 0,30\text{mol}$  de l'alcool (B). Calculer la quantité de matière  $n$  pour avoir un rendement  $r' = 80\%$ .