

Exercices du chapitre Chimie 12 : Synthèse et hydrolyse des esters

Applications directes

Identifier les espèces utilisées pour la synthèse des espèces

(§ 1 du cours)

3. Passer du nom d'un alcool à sa formule et inversement

1. Donner les formules semi-développées et topologiques des alcools suivants :

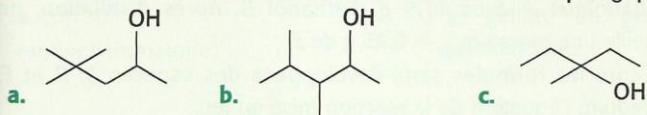
a. propan-2-ol ; b. 2-méthylpropan-2-ol ; c. 2-méthylpentan-1-ol.

2. Donner le nom et la classe des alcools de formules semi-développées :

a. $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$ b. $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$

c. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$

3. Donner le nom et la classe des alcools de formules topologiques :



6. Passer du nom d'un acide à sa formule et inversement

1. Donner les formules semi-développées et topologiques des acides suivants :

a. acide propanoïque ;

b. acide 2,2-diméthylpropanoïque ;

c. acide 2-méthylbutanoïque.

2. Donner le nom des acides de formules semi-développées :

a. $\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$ b. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$ c. $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}_2\text{H}$

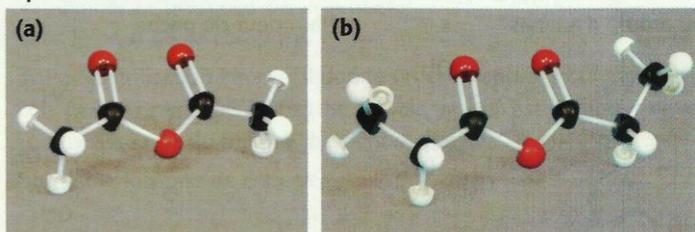
7. Passer du nom d'un anhydride d'acide à sa formule et inversement

1. Donner les formules semi-développées et topologiques des anhydrides d'acides suivants :

a. anhydride butanoïque ;

b. anhydride 2-méthylpropanoïque.

2. Donner le nom des anhydrides d'acide dont les modèles sont représentés ci-dessous :



8. Trouver l'acide et l'anhydride d'acide associé et inversement

1. Donner la formule développée et le nom de l'acide ou des acides qui, par élimination d'une molécule d'eau, ont donné les anhydrides d'acide suivants :



2. Donner les formules semi-développées et topologiques des anhydrides obtenus à partir des acides suivants :

a. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$ b. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$

Connaître les esters

(§ 2 du cours)

(voir les difficultés du chapitre)

9. Passer du nom d'un ester à sa formule

Donner les formules semi-développées et topologiques des esters suivants :

a. méthanoate d'éthyle ; b. éthanoate de propyle ;

c. 2-méthylpropanoate de méthyle.

10. Déterminer le nom d'un ester à partir de sa formule

1. Donner le nom des esters de formules semi-développées :

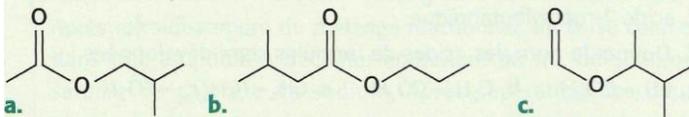
a. $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}_2-\text{CH}_3$

b. $\text{H}-\text{CO}_2-(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$

c. $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CO}_2-\text{CH}_3$

d. $\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$

2. Donner le nom des esters de formules topologiques :



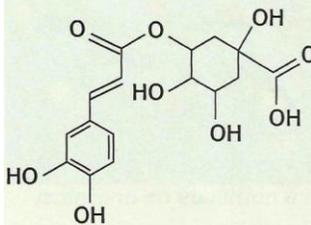
11. Reconnaître des groupes caractéristiques oxygénés

Les molécules suivantes se rencontrent dans certains produits alimentaires ; reconnaître, dans leurs formules, les groupes esters, alcools et phénols :

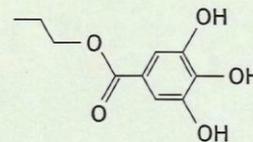


a. arôme d'ananas

b. odeur de pêche



c. tanin du café



d. antioxydant

Synthétiser un ester

(§ 3 du cours)

(pour les exercices 12,13 et 14, voir les difficultés du chapitre)

12. Déterminer l'ester obtenu dans une synthèse

Donner la formule semi-développée et le nom de l'ester obtenu par réaction, en milieu acide de :

a. acide méthanoïque et propan-1-ol ;

b. acide propanoïque et méthanol ;

c. acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2\text{H}$ et méthanol ;

d. acide éthanoïque et butan-2-ol.

13. Déterminer les réactifs d'une réaction d'estérification

Donner la formule semi-développée et le nom de l'acide carboxylique et de l'alcool qui par réaction en milieu acide donnent :

a. le butanoate de méthyle ;

b. le méthanoate de 2-méthylpropyle ;

c. le 2-méthylpropanoate de méthyle.

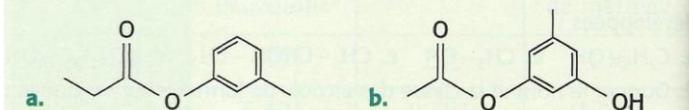
14. Réaliser des synthèses d'esters à l'aide de phénols

1. Donner les formules semi-développées et topologiques des esters obtenus par réaction entre :

a. l'acide éthanoïque et le phénol $\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$

b. l'acide éthanoïque et le 4-méthylphénol $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$

2. Donner la formule semi-développée des acides carboxyliques et des phénols dont dérivent les esters suivants :



16. Déterminer un rendement d'estérification à partir de pesées

On réalise la synthèse d'un ester E , à odeur de rhum, en faisant réagir, en présence de quelques gouttes d'acide sulfurique, 9,20 g d'acide méthanoïque A avec 11,5 g d'éthanol B . Après distillation, on recueille une masse $m_{\text{exp}} = 6,95$ g 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 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: A : 46 ; B : 46 ; E : 74.

Hydrolyser un ester

(§ 4 du cours)

17. Déterminer les produits d'une hydrolyse

1. Donner les formules semi-développées et topologiques et les noms des produits obtenus lors de l'hydrolyse en milieu acide des esters suivants :

- a. éthanoate de propyle ; b. 2-méthylpropanoate de méthyle ;
c. butanoate de 2-méthylpropyle.

2. Donner les formules topologiques et semi-développées et les noms des produits obtenus lors de l'hydrolyse en milieu acide des esters suivants :

- a. $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{CH}_3$ b. $\text{H} - \text{CO}_2 - (\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$
c. $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CO}_2 - \text{CH}_3$.

Utilisation des acquis

20. Une odeur de muguet

L'éthanoate de 3-phénylpropyle est un ester qui a odeur de muguet ; il s'obtient par réaction d'un acide A et d'un alcool B qui lui-même sent le réséda.

SOS

1. Écrire la formule semi-développée de l'éthanoate de propyle ; en déduire celle de l'éthanoate de 3-phénylpropyle.

2. Identifier l'acide A et l'alcool B .



21. Une odeur de foin fraîchement coupé*

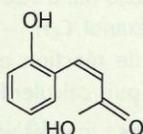
La formule topologique de l'acide (Z)-2-hydroxycinnamique est la suivante :

1. Indiquer les groupes caractéristiques oxygénés qu'il présente.

2. Justifier la présence de la lettre Z dans le nom de ce composé. **SOS**

3. Par estérification *interne*, il donne un ester appelé *coumarine* que l'on peut extraire des trèfles et du foin et qui est responsable de l'odeur agréable du foin fraîchement coupé.

Donner la formule de cet ester.



22. Hydrolyse d'un ester

On hydrolyse une masse $m_i = 22,5$ g 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 $m' = 2,70$ g d'acide éthanoïque.

1. Écrire les formules semi-développées de A et P ; en déduire celle de E .

2. Écrire l'équation de cette hydrolyse.

3. Calculer le pourcentage d'ester hydrolysé.

26. Arôme de poires*

On considère deux alcools A et B ; A est le 2-méthylbutan-1-ol et B est le 3-méthylbutan-1-ol. On réalise la synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle noté E en faisant réagir l'acide éthanoïque C avec l'un des alcools A ou B en présence de quelques gouttes d'acide sulfu-

rique concentré. La réaction de 53,0 g de C et 33,0 g de l'alcool adéquat permet, après purification, d'obtenir 37,0 mL d'ester de masse volumique $\mu = 0,870$ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

1. Donner les formules semi-développées, puis les formules brutes de A et B . Que peut-on dire de ces alcools ?
2. Donner la formule semi-développée de E .
3. Quel alcool faut-il faire réagir avec C pour obtenir E ?
4. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
5. Calculer le rendement de cette synthèse.

Exercices expérimentaux ou documentaires

31. Synthèse du benzoate de propyle*

(voir résoudre un exercice)

Dans un ballon introduire $V_1 = 20,0$ mL de propan-1-ol, $m_2 = 10,0$ g d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2\text{H}$, une pointe de spatule d'acide paratoluènesulfonique (APTS), source d'ions H^+ , et quelques grains de pierre ponce. Chauffer ce mélange à reflux pendant 2 heures puis le laisser refroidir à température ambiante.

Ajouter alors environ 30 mL d'éther éthylique et 150 mL d'eau, agiter et transvaser le mélange dans une ampoule à décanter en retenant la pierre ponce. Évacuer la phase aqueuse et le léger précipité blanc qui s'y trouve en suspension.

Laver la phase organique restante à l'aide d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ jusqu'à ce que le pH de la phase aqueuse soit voisin de 7.

Évacuer cette phase, puis sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre. Filtrer l'ensemble sur un peu de laine de verre. Distiller le filtrat ainsi recueilli : une première fraction passe dès 34 °C puis quelques gouttes passent à 97 °C. Le résidu est alors récupéré et pesé ; on trouve $m = 10,7$ g.

1. a. Faire un schéma légendé du montage à reflux utilisé. **SOS**
- b. Quel intérêt présente un tel montage ? À quoi sert la pierre ponce ?
2. Dessiner l'ampoule à décanter en précisant la position des phases. Quelle est la nature du solide blanc en suspension dans la phase aqueuse ? **SOS**
3. Lors du lavage à l'aide de la solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium il se produit un important dégagement gazeux. Quelle est sa nature ? Écrire l'équation de sa formation.
4. Que signifie *sécher la phase organique* ?
5. Quelle est la nature des deux fractions qui distillent ? Quelle est celle du résidu ?
6. Déterminer le rendement de cette synthèse.
7. Citer deux techniques permettant d'identifier le produit obtenu et de vérifier sa pureté.
8. Quelles précautions doit-on prendre pour réaliser cette manipulation, au vu des pictogrammes ?

Données :

Substance	μ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	θ_{eb} (°C)	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'éther	Pictogramme
propan-1-ol	0,80	97	grande	grande	
acide benzoïque	-	249	faible	bonne	
benzoate de propyle	1,02	231	très faible	bonne	
APTS	-	-	très bonne	bonne	
éther éthylique	0,71	34	faible	-	

pK_A :

- du couple $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2\text{H} / \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2^-$: 4,2
- du couple $\text{CO}_2(\text{aq}), \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$: 6,4

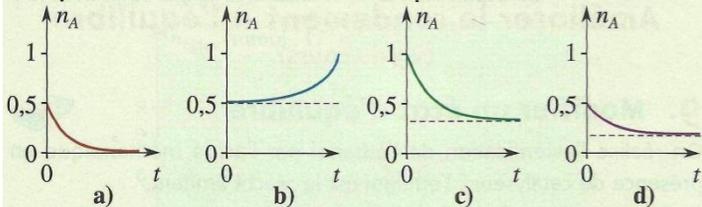
Applications directes

Connaître les caractéristiques des réactions d'estérification et d'hydrolyse

(§ 1 du cours)

1. Identifier des graphes $n(\text{acide}) = f(t)$

On réalise une estérification en faisant réagir 0,50 mol d'alcool et 0,50 mol d'acide carboxylique. L'analyse de la composition du mélange au cours du temps permet de tracer $n(\text{acide}) = n(A) = f(t)$. Parmi les courbes proposées ci-dessous, laquelle peut correspondre à l'expérience réalisée ? Justifier votre réponse.



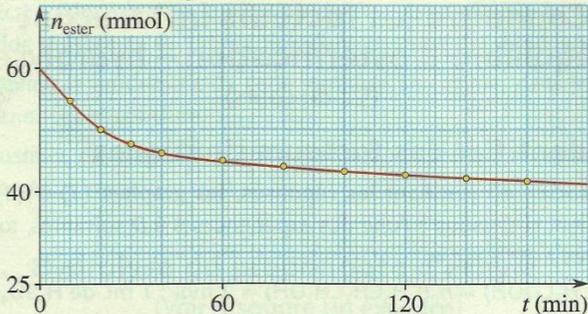
3. Exploiter un graphe $n_{\text{ester}} = f(t)$

On réalise un mélange équimolaire de méthanoate d'éthyle et d'eau et on le répartit entre diverses ampoules identiques scellées que l'on porte à 150 °C.

L'analyse de ces mélanges réactionnels au cours du temps permet de tracer le graphe $n_{\text{ester}} = f(t)$ ci-après.

- Écrire l'équation de la réaction.
- Tracer le graphe $n_{\text{acide}} = g(t)$.
- Quelles caractéristiques de la réaction d'hydrolyse d'un ester mettent en évidence ces deux graphes ?
- Déterminer le taux d'avancement du système pour $t = 1,00$ h, puis le taux d'avancement final.

Pourquoi n'est-il pas égal à 100 % ?



4. Connaître la réaction d'estérification

Pour chaque question, choisir la ou les bonne(s) réponse(s).

- La réaction d'estérification est une réaction :
 - instantanée ;
 - spontanée ;
 - limitée ;
 - qui conduit à un état d'équilibre.
- Lorsque l'équilibre est atteint :
 - plus aucune réaction chimique ne se déroule dans le milieu réactionnel ;
 - les vitesses d'estérification et d'hydrolyse sont égales ;
 - les vitesses d'estérification et d'hydrolyse sont nulles.

5. Calculer un rendement

Pour chaque question, choisir la ou les bonne(s) réponse(s).

- On réalise l'estérification de $n_i(\text{acide}) = 200$ mmol et de $n_i(\text{alcool}) = 100$ mmol, en présence d'ions H^+ . À l'équilibre on obtient $n_f(\text{ester}) = 84$ mmol. Le rendement ρ de cette synthèse vaut :
 - $\rho = n_f(\text{ester})/n_i(\text{acide})$;
 - $\rho = n_f(\text{ester})/n_i(\text{alcool})$;
 - $\rho = 16\%$;
 - $\rho = 84\%$.
- On réalise l'hydrolyse d'une quantité $n_i(\text{ester}) = 100$ mmol et d'une quantité $n_i(\text{eau}) = 1,00$ mol en présence d'ions H^+ ; à l'équilibre on obtient $n_f(\text{ester}) = 25$ mmol. Le rendement ρ de cette hydrolyse vaut :
 - $\rho = n_f(\text{ester})/n_i(\text{ester})$;
 - $\rho = n_f(\text{acide})/n_i(\text{ester})$;
 - $\rho = n_i(\text{alcool})/n_i(\text{ester})$;
 - $\rho > 33\%$.

6. Déterminer et utiliser une constante d'équilibre

(voir les difficultés du chapitre)

On étudie la synthèse d'un ester E en faisant réagir $n_1(0)$ mol d'acide éthanoïque et $n_2(0)$ mol de propan-1-ol ; dans son état d'équilibre le système de volume V , contient $n_{1\text{éq}} = 0,18$ mol d'acide éthanoïque et $n_{2\text{éq}} = 0,11$ mol de propan-1-ol, $n_{3\text{éq}} = 0,28$ mol d'ester et $n_{4\text{éq}} = 0,28$ mol d'eau.

- Écrire l'équation de la réaction et nommer l'ester E .
- Écrire l'expression du quotient de réaction Q_r des quantités de matière des espèces.
- Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction.
- En utilisant éventuellement un tableau d'avancement déterminer les valeurs de $n_1(0)$ et de $n_2(0)$.
- Définir, puis calculer le rendement de cette synthèse.

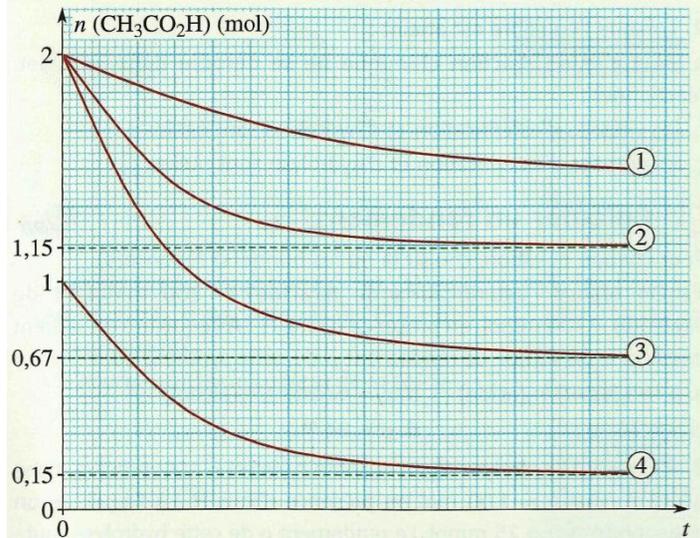
Connaître les facteurs influençant l'équilibre d'estérification – hydrolyse

(§ 2 du cours)

7. Identifier des facteurs cinétiques

1. Associer, en justifiant les réponses, les graphes (1) à (4) du document ci-dessous à l'une des expériences A à D suivantes, toutes réalisées à 70 °C.

- $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 .
 - $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 2$ mol ; $n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 1$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 .
 - $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1$ mol ; $n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 .
 - $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3) = 2$ mol ; pas de H_2SO_4 .
- On rappelle qu'à partir de mélanges stœchiométriques de réactifs, le rendement d'une estérification est de 67 % avec un alcool primaire, de 60 % avec un alcool secondaire et de 5 % avec un alcool tertiaire.



2. Rajouter sur le document, en les justifiant, les allures des graphes correspondant aux expériences suivantes :

- $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 ; 100 °C.
- $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 ; 70 °C.
- $n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = n_0(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 ; 70 °C.
- $n_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = n_0((\text{CH}_3)_3\text{CHOH}) = 2$ mol ; 1 mL de H_2SO_4 ; 70 °C.

8. Connaître l'effet de certains facteurs cinétiques

On étudie l'équilibre d'estérification – hydrolyse d'un mélange constitué d'acide éthanoïque et d'éthanol en faisant varier les conditions expérimentales.

- Rappeler l'influence d'une élévation de température sur :
 - le taux d'avancement final ;
 - la durée nécessaire pour atteindre cet équilibre.
- Mêmes questions pour l'influence d'un catalyseur.

3. Quelle est la valeur du rendement à l'équilibre lorsque le mélange initial est stœchiométrique ?

4. Sachant que lorsque $n_0(\text{alcool}) = 2n_0(\text{acide})$, le rendement est de 84 %, tracer l'allure des graphes donnant :

$$n(\text{ester}) = f(t) \text{ et } n(\text{acide}) = g(t)$$

dans les expériences A à E :

Expérience	$n_0(\text{acide})$	$n_0(\text{alcool})$	$t(^{\circ}\text{C})$	catalyseur
A	1,00	1,00	30	non
B	1,00	1,00	30	oui
C	1,00	1,00	50	oui
D	1,00	2,00	60	oui
E	2,00	2,00	80	oui

Améliorer le rendement à l'équilibre (§ 3 du cours)

9. Modifier un état d'équilibre



On réalise l'estérification de l'éthanol par l'acide méthanoïque en présence de catalyseur ; l'éthanol est le réactif limitant.

1. Écrire l'équation de la réaction.

2. Parmi les procédés suivants, quels sont ceux qui permettent d'améliorer le rendement à l'équilibre :

- augmenter la quantité de catalyseur ?
- éliminer l'eau formée ?
- élever la température ?
- introduire l'acide méthanoïque en excès ?
- mettre initialement du méthanoate d'éthyle dans le mélange ?

10. Déplacer l'équilibre d'estérification – hydrolyse

1. Expliquer pourquoi la distillation de l'ester au fur et à mesure de sa formation permet, lorsque cette opération est possible, d'améliorer le rendement de sa synthèse.

2. On synthétise les esters A, B, C et D mettant en jeu les réactifs suivants (les températures d'ébullition des esters et des réactifs étant indiquées entre parenthèses) :

A (31 °C) : méthanol (65 °C) et acide méthanoïque (101 °C) ;

B (213 °C) : éthanol (78 °C) et acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}$ (249 °C)

C (127 °C) : butan-1-ol (118 °C) et acide éthanoïque (118 °C) ;

D (54 °C) : éthanol (78 °C) et acide méthanoïque (101 °C).

- Écrire la formule des esters synthétisés et donner leur nom.
- Quelle est la température d'ébullition de l'eau à la pression atmosphérique ?
- Indiquer les esters qui pourront, a priori, être distillés lors de leur synthèse afin d'améliorer le rendement de celle-ci.

3. L'éthanoate d'éthyle bout à 77 °C. Après avoir recherché les réactifs nécessaires à sa synthèse et leurs températures d'ébullition, indiquer s'il apparaît réaliste de distiller le mélange réactionnel au fur et à mesure de l'estérification pour améliorer le rendement de la synthèse.

Exercices expérimentaux ou documentaires

19. Synthèse d'un additif alimentaire à odeur de rhum

(voir exploiter un énoncé)

Le rhum est une boisson alcoolisée, fabriquée à partir de la canne à sucre. Chaque rhum a ses particularités gustatives dues à divers facteurs : variétés de cannes, lieux de cultures...

Seules certaines boissons alcoolisées, directement issues de la canne ont droit à l'appellation « rhum ».

L'industrie alimentaire met sur le marché de nombreux produits à odeur de rhum mais, pour des raisons économiques, beaucoup ne contiennent pas de « rhum ». Ces produits tiennent leur odeur d'une molécule (notée Y) que l'on peut obtenir par synthèse.

Formule développée de l'ester Y : $\text{H-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

Données :

Espèces	Masse molaire (g . mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)
A	46,0	101
B	46,0	78
Y	74	55
W	18	100

1. Transformation 1 d'un mélange d'acide carboxylique (A) et d'alcool primaire (B)

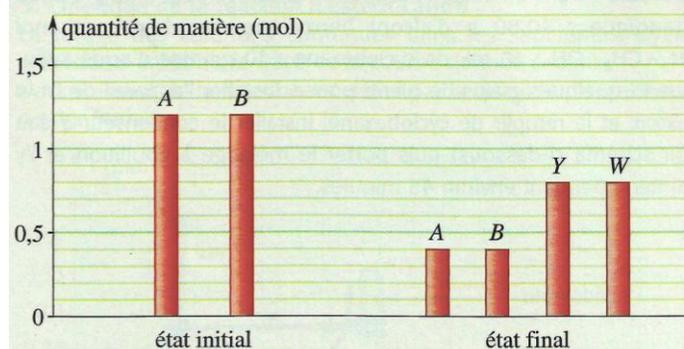
a. Donner, en formules semi-développées, l'équation de la réaction de synthèse de Y. De façon simplifiée, elle sera notée : $A + B = Y + W$.

b. Nommer Y.

Dans un ballon de 250 mL contenant 1,20 mol de B, 4 gouttes de solution d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 1,20 mol de A (système S_1).

On chauffe à reflux jusqu'à l'obtention de tout l'ester possible.

c. Le graphe ci-après représente les quantités de matière des réactifs et des produits dans l'état initial et dans l'état final.



L'état final est-il un équilibre chimique ? Justifier.

d. Calculer la constante de réaction K associée à cet équilibre. **SOS**

e. Recopier et compléter le tableau d'avancement en faisant apparaître x et x_f .

Équation de la réaction		$A + B = Y + W$			
État du système	Avancement x (mol)	$n_A(\text{mol})$	$n_B(\text{mol})$	$n_Y(\text{mol})$	$n_W(\text{mol})$
initial	0	1,20	1,20		
intermédiaire	x				
final	x_f				

f. Exprimer le quotient de réaction Q_r dans l'état intermédiaire où l'avancement est x.

g. Calculer l'avancement final x_f . Montrer que ce résultat est compatible avec les valeurs du graphe. **SOS**

h. Calculer le rendement η_1 de la transformation 1 (exprimé en pourcentage).

2. Transformation 2

On considère un nouveau système S_2 , que l'on chauffe à reflux. S_2 ne diffère de S_1 que par une donnée : on introduit 2,4 mol de A à la place de 1,2 mol. Quand l'équilibre est atteint, un dosage montre qu'il reste 1,4 mol de A.

a. Calculer le nouveau rendement η_2 . **SOS**

b. Comparer η_1 et η_2 et justifier.

3. Transformation 3

Le ballon contenant S_1 est maintenant équipé d'une colonne à distiller et d'un réfrigérant, permettant la récupération d'un distillat. En tête de colonne, un thermomètre permet de suivre la température. Celle-ci monte jusqu'à 55 °C environ et se stabilise pendant un certain temps. Lorsque la température monte à nouveau, on arrête le chauffage. On pèse alors le distillat recueilli : $m = 85,8$ g.

a. Donner, en justifiant, la nature du distillat obtenu.

b. Calculer le rendement η_3 . **SOS**

c. Comparer η_1 et η_3 et justifier.

D'après bac, Polynésie, juin 2003