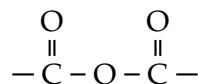


Chapitre 11

Contrôle par les réactifs

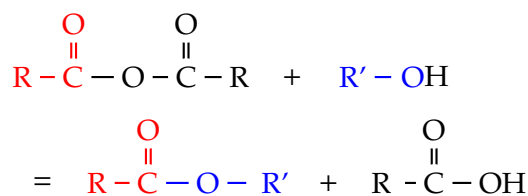
RÉVISION ET RÉSUMÉ

Anhydride d'acide Les anhydrides d'acide sont une nouvelle famille de composés, dont le groupe caractéristique est $-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-$, de formule développée :



Nomenclature Vous devez savoir nommer tous les esters comportant un maximum de cinq atomes de carbone.

Estérification La réaction entre un anhydride d'acide et un alcool est rapide, elle donne un ester et l'avancement maximal est atteint.



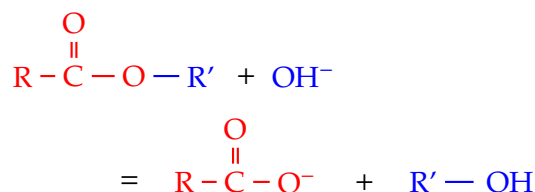
Vous devez savoir écrire l'équation de cette réaction, à partir de la donnée des formules de l'anhydride d'acide et de l'alcool.

Inversement, vous devez savoir retrouver les formules semi-développées de l'anhydride d'acide et l'alcool, à partir de la donnée de la formule semi-développée de l'ester.

Expérimental Vous devez savoir mener, en justifiant le matériel utilisé :

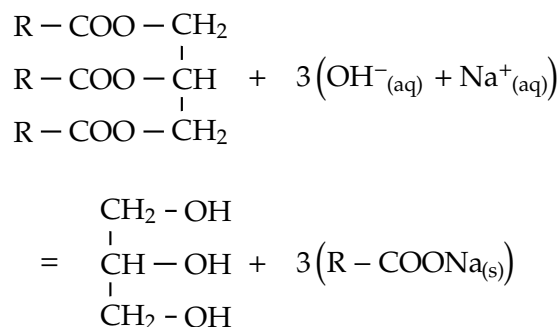
- un chauffage à reflux ;
- une distillation fractionnée ;
- une recristallisation ;
- une filtration sous vide ;
- une chromatographie sur couche mince.

Hydrolyse basique La réaction d'hydrolyse basique d'un ester, ou saponification, est rapide, exothermique, et l'avancement maximal est atteint. Cette réaction conduit à un alcool et un ion carboxylate (base conjuguée de l'acide carboxylique) :



Savon Un savon est un mélange d'ion carboxylates de sodium ou de potassium. Ces ions carboxylate sont les bases conjuguées d'acides gras.

Ils sont issus de la saponification des triglycérides selon la réaction :



Acides gras Les acides gras sont des acides carboxyliques à longue chaîne carbonée non ramifiée.

Ions carboxylate Les ions carboxylate à longue chaîne $\text{R}-\text{COO}^-$ qui constituent le savon sont des molécules *amphiphiles*, qui possèdent :

- une longue chaîne carbonée hydrophobe ;
- une tête polaire hydrophile.



MOTS CLÉS

Anhydride

Filtration sous vide

Saponification

Acides gras

Recristallisation

Hydrolyse basique

Savon

Ions carboxylates

QUESTIONS

Q1 Donnez les formules semi-développées et nommer tous les esters comportant un maximum de cinq atomes de carbone. Pour chaque, indiquer l'anhydride carboxylique et l'alcool utilisés pour leur synthèse.

Q2 N°1 p. 271

Q5 N°5 p. 271

Q3 N°2 p. 271

Q6 N°6 p. 271

Q4 N°3 p. 271

Q7 N°7 p. 271

N'oubliez pas l'exercice résolu page 270.

Synthèse d'esters

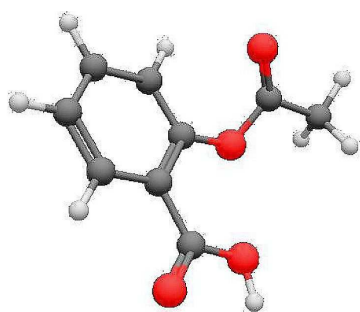
11.1 N°15 p. 271 : Acétate de géranyle

11.2 N°21 p. 273 : Essence de lavande

Dosages

11.3 Dosage de l'aspirine

Après l'avoir finement broyé dans un mortier, on dissout totalement un comprimé d'aspirine *Aspro 320* dans de l'eau distillée, en utilisant une fiole jaugée de volume $V_0 = 250$ mL. Le modèle moléculaire de l'aspirine, ou l'acide acétylsalicylique, est représenté ci-dessous.



- Pourquoi ne chauffe-t-on pas la solution pour favoriser la dissolution ?
- On dose un volume $V = 20,0$ mL de la solution S à l'aide d'une solution de soude de concentration $c_B = 1,00 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹. Le volume versé à

l'équivalence vaut $V_{BE} = 14,1$ mL. En déduire la masse d'acide acétylsalicylique contenu dans un comprimé d'aspirine utilisé. Conclure.

- Pourquoi n'utilise-t-on pas des solutions plus concentrées pour ce titrage ?

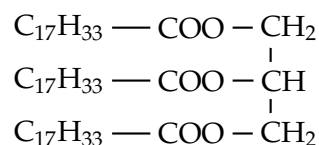
Hydrolyse basique

11.4 N°17 p. 272 : Cire de cachalot

Savons

11.5 Saponification de l'oléine

On réalise, à l'aide d'une solution concentrée de soude utilisée en excès, la saponification d'une masse $m(ol) = 25,0$ g d'huile d'olive assimilée à de l'oléine de formule :



Quelles masses de savon et de glycérol peut-on espérer obtenir ?

Donnée : masse molaire de l'oléine $M(ol) = 884$ g.mol⁻¹.

11.6 N°18 p. 272 : La butyrine

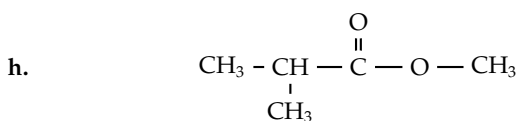
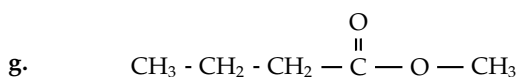
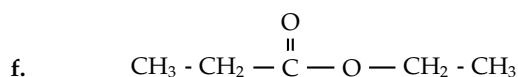
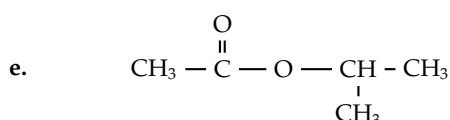
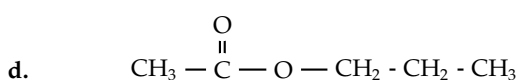
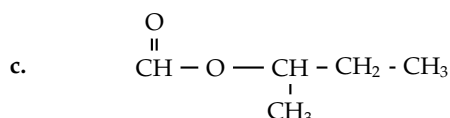
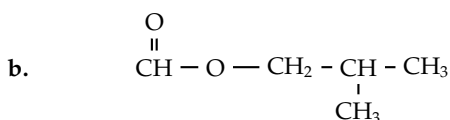
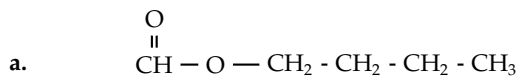
11.7 N°19 p. 272 : Obtention d'un savon

Corrigé 11

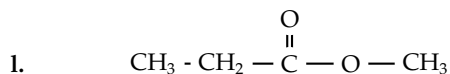
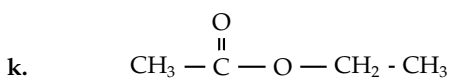
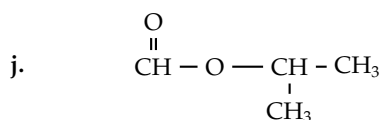
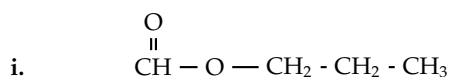
Contrôle par les réactifs

QUESTIONS

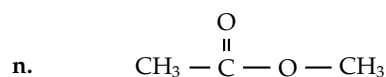
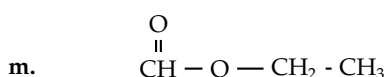
Q1 Esters à cinq atomes de carbone :



Esters à quatre atomes de carbone :



Esters à trois atomes de carbone :



Noms, dans l'ordre d'apparition :

a. méthanoate de butyle ;

b. méthanoate de 2-méthylpropyle ;

c. méthanoate de 1-méthylpropyle ;

d. éthanoate de propyle ;

e. éthanoate de 1-méthylpropyle ;

f. propanoate d'éthyle ;

g. butanoate de méthyle ;

h. 2-méthylpropanoate de méthyle ;

i. méthanoate de propyle ;

j. méthanoate de 1-méthyléthyle ;

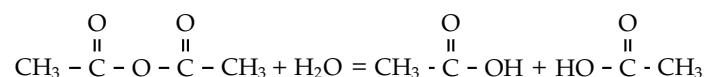
k. éthanoate d'éthyle ;

l. propanoate de méthyle ;

m. méthanoate d'éthyle ;

n. éthanoate de méthyle.

Q2 N°1 p. 271 L'anhydride acétique réagit violemment avec l'eau, pour former deux molécules d'acide acétique :



Sa formule brute est $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$ et il dérive de l'acide éthanoinique selon une réaction inverse de la précédente. Avec l'éthanol, il donne l'acétate d'éthyle. Ainsi, seule la réponse c. est correcte.

Q3 N°2 p. 271 Voir le TP de Chimie n°11 pour cet exercice. L'aspirine comporte une fonction ester et une fonction acide carboxylique, l'affirmation a. est correcte ; il peut être obtenu à partir d'acide salicylique et d'anhydride acétique, donc b. est incorrecte ; c. est correcte, et d. est incorrecte, car par hydrolyse basique on obtient l'ion salicylate, base conjuguée de l'acide salicylique.

Q4 N°3 p. 271 Les réponses c. et d. sont les plus pertinentes. Dans le cas de l'élimination de l'eau (par exemple par distillation ou par utilisation d'un desséchant), on parle de déplacement d'équilibre. Dans le cas de l'utilisation de l'anhydride d'acide, on parle de contrôle par changement de réactif.

Q5 N°5 p. 271 Cette hydrolyse basique est certes lente et totale (réponses a. et b. correctes), mais elle ne permet pas d'obtenir un savon puisque l'on obtient un ion carboxylate qui n'est pas à longue chaîne : l'ion propanoate, base conjuguée de l'acide propanoïque. L'alcool obtenu est le méthanol (réponses c. et d. incorrectes).

Q6 N°6 p. 271 a. et b. correctes.

Q7 N°7 p. 271 a., c. et d. correctes.

11.1 N°15 p. 271 : Acétate de géranyle**11.2** N°21 p. 273 : Essence de lavande

b. Quantité de matière de linalol utilisée :

$$n = \frac{m}{M} ; \quad \mu = \frac{m}{V} ; \quad d = \frac{\mu}{\mu_{\text{eau}}}$$

$$n = \frac{d\mu_{\text{eau}}V}{M} = \frac{0,87 \times 1 \times 5,0}{154} = 28 \text{ mmol}$$

Il faut donc 28 mmol d'acide éthanoïque, donc un volume de :

$$V = \frac{nM}{d\mu_{\text{eau}}} = \frac{28 \cdot 10^{-3} \times 60}{1,18 \times 1} = 1,4 \text{ mL}$$

et une masse $m = nM = 28 \cdot 10^{-3} \times 60 = 1,7 \text{ g}$.c. On a $x_{\text{max}} = 28 \text{ mmol}$. Calculons la quantité de matière d'éthanoate de linalyle obtenu :

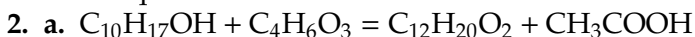
$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,52}{196} = 2,7 \text{ mmol}$$

Le rendement vaut donc :

$$\eta = \frac{n}{x_{\text{max}}} = \frac{28}{2,7} \approx 10 \%$$

Le rendement est faible car la réaction est non-totale.

d. Cette question est légèrement hors-programme. Pour y répondre, il faut savoir que le rendement d'une estérification faisant intervenir un alcool tertiaire comme dans le cas présent est limité à 10%. La réponse est donc non, après une seule heure de chauffage, le système chimique est déjà à l'équilibre.



b. Calcul de la quantité d'anhydride éthanoïque utilisée :

$$n = \frac{d\mu_{\text{eau}}V_2}{M} = \frac{1,08 \times 1 \times 10,0}{102} = 106 \text{ mmol}$$

Le linalol est donc le réactif limitant. Calcul de la quantité d'éthanoate de linalyle obtenue :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{5,32}{196} = 27 \text{ mmol}$$

Rendement :

$$\eta = \frac{n}{x_{\text{max}}} = \frac{27}{28} \approx 97 \%$$

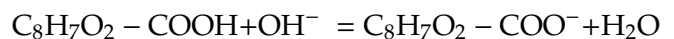
3. a. La seconde réaction est totale, il est normal que le rendement soit très proche de 100% (si ce n'était pas le cas, ce serait dû à des erreurs de manipulations).

b. Effectuer une chromatographie sur couche mince du produit, ou mesurer son point d'ébullition au banc Köfler ou à l'aide d'un tube de Thiele, et comparer avec les valeurs trouvées dans les tables numériques (un écart dans la température d'ébullition est le signe d'un produit impur).

11.3 Dosage de l'aspirine

a. D'une part, l'aspirine est détruite à haute température ; d'autre part, il faut effectuer ce dosage à froid si on veut éviter l'hydrolyse basique (ou saponification) de l'aspirine.

b. Équation de la réaction de dosage :



À l'équivalence, les coefficients stœchiométriques de l'équation valant tous un :

$$c_0V = c_B V_{BE} \Rightarrow c_0 = c_B \frac{V_{BE}}{V}$$

Application numérique :

$$c_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \times \frac{14,1}{20} = 7,05 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$$

On en déduit la quantité de matière n_0 puis la masse m_0 d'aspirine :

$$n_0 = c_0 V_0 \quad \text{et} \quad n_0 = \frac{m_0}{M(\text{Asp})}$$

$$\Rightarrow m_0 = c_0 V_0 M(\text{Asp})$$

Application numérique :

$$m_0 = 7,05 \cdot 10^{-3} \times 0,250 \times (9 \times 12 + 8 \times 1 + 4 \times 16)$$

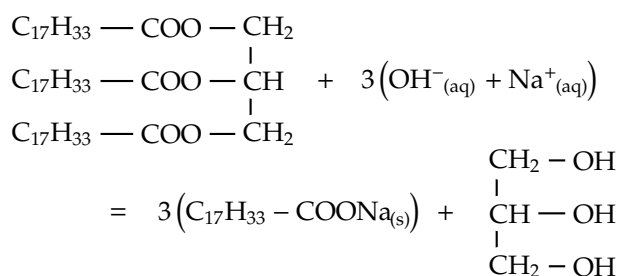
$$m_0 = 0,317 \text{ g}$$

Il y a accord avec l'indication du fabricant (0,320 g).

c. Des solutions plus concentrées notamment en soude augmenterait le risque de saponification.

11.4 N°17 p. 272 : Cire de cachalot**11.5** Saponification de l'oléine

Équation bilan de la réaction de saponification :



Quantité de matière d'oléine :

$$n_{ol} = \frac{m_{ol}}{M(ol)} = \frac{25,0}{884} = 28,3 \text{ mmol}$$

L'oléine est le réactif limitant, la soude étant en excès ; $x_{\max} = 28,3 \text{ mmol}$ et donc, d'après les coefficients stœchiométriques :

$$\begin{cases} n_{\text{savon}} = 3x_{\max} = 84,9 \text{ mmol} \\ n_{\text{glycérol}} = x_{\max} = 28,3 \text{ mmol} \end{cases}$$

Les masses molaires du savon et du glycérol sont :

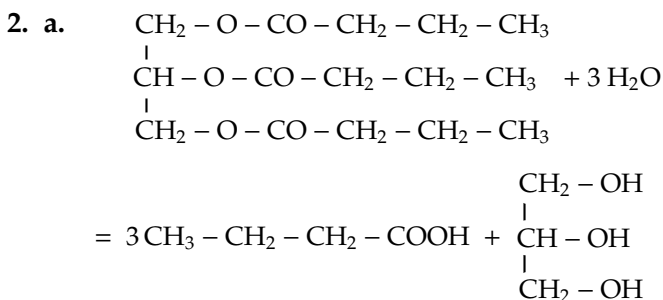
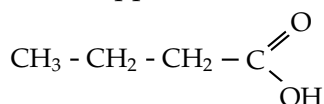
$$\begin{cases} M_{\text{savon}} = 18 \times 12 + 2 \times 16 + 33 \times 1 + 23 = 304 \text{ g.mol}^{-1} \\ M_{\text{glycérol}} = 3 \times 12 + 3 \times 16 + 8 \times 16 = 212 \text{ g.mol}^{-1} \end{cases}$$

On en déduit les masses de savon et de glycérol demandées :

$$\begin{cases} m_{\text{savon}} = n_{\text{savon}} M_{\text{savon}} = 25,8 \text{ g} \\ m_{\text{glycérol}} = n_{\text{glycérol}} M_{\text{glycérol}} = 6,00 \text{ g} \end{cases}$$

11.6 N°18 p. 272 : La butyrine

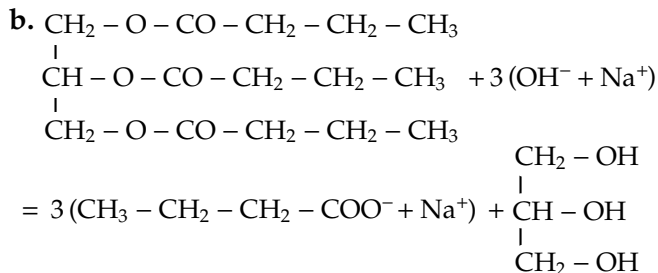
1. Formule semi-développée de l'acide butanoïque :



b. Il s'agit d'une hydrolyse d'un triester.

c. Cette réaction est lente & limitée.

3. a. Il s'agit d'une hydrolyse basique ou saponification.



Les produits obtenus sont l'ion butanoate, l'ion sodium et le glycérol (propan-1,2,3-triol).

4. a. La formule semi-développée du savon est $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COONa}_s$.

b. La butyrine est le réactif limitant, en quantités :

$$n_b = \frac{m_b}{M_b} = \frac{30,2}{15 \times 12 + 26 \times 1 + 6 \times 16}$$

$$\Rightarrow n_b = 0,100 \text{ mol}$$

La quantité de savon obtenue est :

$$n_s = \frac{m_s}{M_s} = \frac{23,7}{4 \times 12 + 7 \times 1 + 2 \times 16 + 23}$$

$$\Rightarrow n_s = 0,216 \text{ mol}$$

Rendement :

$$\eta = \frac{n_s}{3x_{\max}} = \frac{0,216}{3 \times 0,100} = 71,8 \%$$

11.7 N°19 p. 272 : Obtention d'un savon

★★