



I. Synthèse de l'éthanoate d'éthyle

La synthèse de l'éthanoate d'éthyle est une réaction d'estérification. Cette estérification est réversible lorsqu'elle a lieu entre un acide carboxylique et un alcool.

Données :

- Réactifs chimiques disponibles : acide éthanoïque pur, solution aqueuse d'acide éthanoïque, éthanol, déshydratant P_4O_{10} : chlorure de thionyle : $SOCl_2$
- Le rendement de la synthèse de l'ester est de 67% à partir des mélanges initiaux équimolaires en acide carboxylique et en alcool primaire.

N.B. Utiliser les formules semi-développées des composés organiques en écrivant les équations des réactions.

1) Synthèse de l'éthanoate d'éthyle

On réalise, à 60°C, la synthèse de l'éthanoate d'éthyle en partant d'un mélange équimolaire d'acide éthanoïque pur et d'éthanol. Une fois l'équilibre est atteint, on détermine par dosage la quantité d'acide restant.

- Ecrire l'équation de la réaction de synthèse de l'éthanoate d'éthyle.
- Justifier l'utilisation, dans cette synthèse, de l'acide éthanoïque pur au lieu d'une solution aqueuse d'acide éthanoïque.

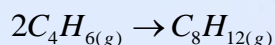
2) Rendement de la réaction de synthèse de l'éthanoate d'éthyle

On laisse réagir 0,5 mole d'éthanol et 2 moles d'acide éthanoïque pur. Le nombre de moles de l'acide éthanoïque, à l'équilibre, dans le mélange réactionnel est 1,535 mol.

- Déterminer le rendement de cette réaction. Comparer ce rendement à celui de la réaction où le mélange initial d'acide éthanoïque et d'éthanol est équimolaire. Interpréter la différence entre les deux rendements.
- Proposer un moyen permettant de rendre le rendement de la synthèse de l'éthanoate d'éthyle total :
 - En utilisant les mêmes réactifs
 - En remplaçant l'un des réactifs. Ecrire les équations des réactions correspondantes.

II-Réaction de dimérisation du but-1,3-diène

Le but-1,3-diène, C_4H_6 se dimérise en phase gazeuse selon la réaction lente représentée par l'équation suivante :



Dans un réacteur, maintenu à une température constante, $T = 550K$, on suit la variation de la pression totale, P , du mélange réactionnel. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.



t (min)	0	3	12	24	42	68
P (mm) Hg	632	618	584	546	509	474
$[C_8H_{12}]$ (mol.L ⁻¹)						

Données : Constante des gaz parfaits :

$R = 0.08 \text{ L. atm. K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$: $1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg}$

1) Etude du mélange réactionnel

- Expliquer l'abaissement de la pression totale, P , au cours de l'évolution de la réaction.
- Etablir la relation entre la pression initiale, P_0 , la pression totale, P , à un instant t , et la pression x de C_8H_{12} au même instant t .
- Vérifier si la dimérisation de C_4H_6 est totale à l'instant $t = 68 \text{ min}$.

2) Etude cinétique de la réaction de dimérisation de C_4H_6

- Montrer la relation suivante :

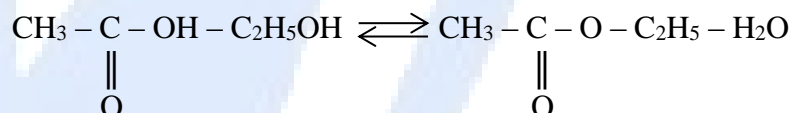
$[C_8H_{12}]_t = 3 \times 10^{-5} (P_0 - P) \text{ mol.L}^{-1}$: ou $[C_8H_{12}]_t$ est la concentration molaire du produit C_8H_{12} à un instant t , P et P_0 sont exprimés en mm Hg .

- Calculer la concentration de C_8H_{12} aux différents instants indiqués dans le tableau ci-haut.
- Tracer la courbe $[C_8H_{12}] = f(t)$. Prendre les échelles suivantes.
Abscisses : $1 \text{ cm} = 5 \text{ min}$
Ordonnées : $1 \text{ cm} = 5 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$
- Déterminer le temps de demi-réaction.



I. Synthèse de l'éthanoate d'éthyle

1) a- L'équation de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'éthanol :



b- Pourquoi utilise-t-on l'acide éthanoïque pur au lieu de sa solution aqueuse ?

L'eau contenue dans la solution aqueuse d'acide éthanoïque favorise l'hydrolyse, or notre but c'est la synthèse de l'éthanoate d'éthyle, pour cette raison on préfère utiliser l'acide éthanoïque pur.

2) a- Rendement ? Comparaison avec celui du mélange équimolaire :

- Rendement :

	alcool	acide	ester	eau
Etat initial	0,5 mol	2 mol	0	0
A l'équilibre	0,5 - x	2 - x	x	x

Or $2-x = 1,535$ d'où $x = 2 - 1,535 = 0,465$ mol.

$$\text{Rendement} = \frac{0,465}{0,5} = 0,93 \text{ soit } 93\%$$

- Comparaison : Mélange réactionnel équimolaire : rendement 67%

$$\text{Si la réaction est totale : } R_{\text{ethanol}} = \frac{0,5}{1} = 0,5 \text{ et } R_{\text{acide}} = \frac{2}{1} = 2$$

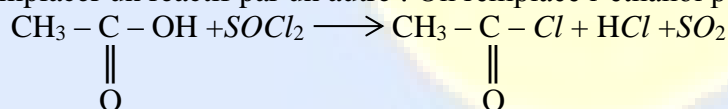
L'éthanol est le réactif limitant.

L'acide est en excès : l'excès d'acide favorise

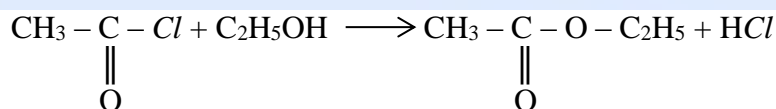
L'estérification : pour cette raison le rendement de la réaction augmente.

b- Moyen pour avoir un rendement 100%

- Mêmes réactifs : On ajoute un déshydratant puissant comme l'anhydride phosphorique P_2O_5 (son état dimère P_4O_{10}) : le déshydratant fait fixer l'eau formée.
- Remplacer un réactif par un autre : On remplace l'éthanol par le SOCl_2



On fait réagir le chlorure d'éthanoyle avec l'éthanol

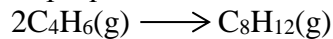




II- Réaction de dimerisation du but -1,3-diène :

1) Etude du mélange réactionnel.

a- Expliquer l'abaissement de la pression totale P.



A une mole de C_8H_{12} qui apparaît correspondant 2 moles de C_4H_6 qui disparaissent. Le nombre de moles de C_4H_6 diminue au cours de la dimerisation.

La pression est proportionnelle au nombre de moles : si n décroît alors P décroît.

b- Relation entre P_0 , P et x :

	C_4H_6	C_8H_{12}	Total
Etat initial	n_0	0	n_0
Etat final	$n_0 - 2n$	n	$n_0 - n$

D'après le tableau, on peut écrire :

$$P_0 V = n_0 RT \quad \text{et} \quad x V = n RT$$

$$PV = (n_0 - n)RT = n_0 RT - n RT = P_0 V - x V$$

On simplifie par V , alors $P = P_0 - x$

c- Vérifier si la réaction est totale à $t = 68$ min :

D'après l'équation de réaction, la pression est alors :

$$\frac{P_0}{2} = \frac{632}{2} = 316 \text{ mm Hg}$$

A $t = 68$ min, on a $P = 474 \text{ mm Hg} > 316 \text{ mm Hg}$, donc la réaction n'est pas totale.

2) a- Montrer la relation $[\text{C}_8\text{H}_{12}]_t = 3 \times 10^{-5} (P_0 - P) \text{ mol. L}^{-1}$

$$x V = n RT \quad \text{et} \quad n = \frac{x V}{RT}$$

$$[\text{C}_8\text{H}_{12}] = \frac{n}{V} = \frac{x V}{RVT} = \frac{x}{RT} \quad \text{or} \quad x = P_0 - P \quad \text{question (1-b)}$$

$$[\text{C}_8\text{H}_{12}] = \frac{P_0 - P}{RT} = \frac{P_0 - P}{(0,08 \times 760) \times 550} = 3 \times 10^{-5} (P_0 - P)$$

$$\text{b-} [\text{C}_8\text{H}_{12}] = 3 \times 10^{-5} (P_0 - P)$$

Pour $t = 0$ min : $[\text{C}_8\text{H}_{12}] = 0$

$$\text{Pour } t = 3 \text{ min : } [\text{C}_8\text{H}_{12}] = 3 \times 10^{-5} (632 - 618) = 42.10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

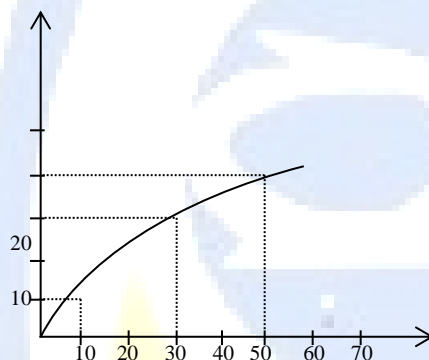


On continue de la même façon pour calculer les $[C_8H_{12}]$ aux instants 12 min, 24 min, 42 min et 68 min.

Les valeurs ainsi calculées sont dressées dans le tableau suivant :

t (min)	0	3	12	24	42	68
P (mm) Hg	632	618	584	546	509	474
$[C_8H_{12}](mol.L^{-1})10^{-5}$	0	42	144	258	369	474

c- Le graphe demandé est représenté ci-dessous :



d- Déterminer le temps de demi-réaction :

Lorsque la réaction devient totale, le nombre de moles sera divisé par 2 et la pression totale devient $x = \frac{P_0}{2}$

$$[C_8H_{12}] = 3 \times 10^{-5} (P_0 - P)$$

$$[C_8H_{12}] = 3 \times 10^{-5} \left(632 - \frac{632}{2} \right) = 948.10^{-5} mol.L^{-1}$$

A la demi-réaction on doit avoir la moitié de ce nombre c.-à-d. :

$[C_8H_{12}] = 474.10^{-5} mol.L^{-1}$ ce qui correspond d'après le tableau précédent à l'instant $t = 68$ min (voir tableau ci-haut)