

## Corrigé de l'exercice 1 ( chimie )



## Commentaires

## PARTIE I : Equilibre chimique : Etude de la réaction d'estérification

**Mise en garde préliminaire** : il n'y a aucune indication sur les réactifs utilisés ; le mélange initial n'est pas équimolaire ; il n'y a donc aucune raison de supposer que l'on puisse retrouver des résultats numériques vus en cours (comme  $K=4$  par exemple).

**-1- Mots importants : limite d'estérification**

Savoir mis en jeu : La réaction d'estérification (ou d'hydrolyse) est une réaction qui aboutit à un équilibre ; elle n'est donc pas totale et a une limite ; loi d'action de masse et constante d'équilibre.

**Composition du mélange à l'équilibre :**

Ecrire l'équation de la réaction d'abord. On adopte ensuite la disposition habituelle pour écrire les valeurs des quantités de matière à  $t=0$  et à  $t_{eq}$  en faisant intervenir la grandeur  $x$  (en mole) variable dans le temps. Tous les coefficients de la réaction étant égaux à 1, le volume n'apparaît pas dans l'expression finale de  $K$ .

Le réactif de référence est ici l'alcool A ; la limite d'estérification est donc la fraction (en %) de l'alcool qui est estérifiée. On aura donc  $x = 1.(78/100)$  mol ; ce qui permet de déterminer la composition du mélange et de calculer  $K$ .

**-2- Mots importants : proportion minimale**

Savoir mis en jeu : plus la quantité de matière de l'acide B augmente par rapport à celle de l'alcool A plus on estérifie d'alcool ;  $K$  ne dépend pas des quantités de matières initiales des réactifs.

On adopte comme plus haut la disposition habituelle et on pose que l'on a à  $t=0$  :  $a$  moles de A et  $b$  moles de B ; la variable  $x$  devient maintenant  $x = a.(95/100)$ . On détermine la composition du mélange et on remplace dans l'expression de  $K$  qui est constante.

Dans l'expression de  $K$  il faut faire apparaître le rapport  $(b/a)$  qui est la proportion cherchée, par une mise en facteur de  $(a)$  au dénominateur ; le calcul de  $(b/a)$  est alors immédiat.

On peut accepter le raisonnement qui pose dès le départ  $(a=1)$  et rechercher seulement  $b$  ; c'est toujours une proportion rapportée à une mole d'alcool.

**-3-a- Savoir mis en jeu : Loi de modération.**

**1<sup>er</sup> Procédé** : L'élimination de l'un des produits de la réaction empêche l'équilibre de s'établir et  $\Pi < K$  constamment ; le système continue donc à évoluer dans le sens 1 (estérification) jusqu'à épuisement du réactif minoritaire (l'alcool ici).

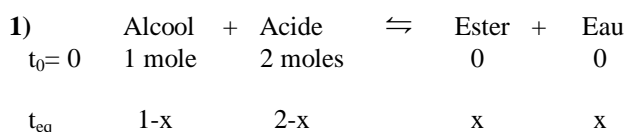
On peut aussi raisonner en utilisant la loi de modération : la diminution de la quantité d'eau favorise le sens qui en produit pour compenser la diminution.

**2<sup>ème</sup> Procédé** : La distillation élimine du mélange à la fois l'alcool qui reste et l'ester formé (un réactif et un produit à la fois) ; il devient difficile de raisonner avec la loi de modération seule ; il faut comparer les pourcentages d'acide restant à l'équilibre initial et à la fin de la distillation. Soit  $y$  ce pourcentage initial :

$\{y = 100(b - 0,95.a) / b\}$  ; le rapport  $(b/a)$  étant connu on trouvera  $y = 89,3\%$ . C'est une valeur inférieure à  $y' = 92\%$  ;  $y' > y$  la quantité d'acide a donc augmenté et le système a évolué dans le sens 2 (hydrolyse).

**-b-** La comparaison permet de choisir le premier procédé (évolution dans le sens de l'estérification).

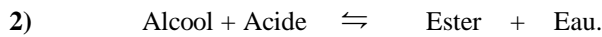
## Corrigé



$$K = \frac{[\text{Ester}][\text{Eau}]}{[\text{Alcool}][\text{Acide}]} = \frac{\frac{x}{v} \cdot \frac{x}{v}}{\frac{(1-x)}{v} \cdot \frac{(2-x)}{v}} = \frac{x^2}{(1-x)(2-x)}$$

Le réactif en défaut est l'alcool donc  $\frac{x}{1} = 78\% = 0,78$

$$\Rightarrow K = \frac{0,78^2}{0,22 \times 1,22} = 2,27$$



$$t_i = 0 \quad a \quad b \quad 0 \quad 0$$

$$t_{eq} \quad a - x' \quad b - x' \quad x' \quad x'$$

$$K = \frac{x'^2}{(a-x')(b-x')} = \frac{\frac{x'^2}{a^2}}{\left(1 - \frac{x'}{a}\right)\left(\frac{b}{a} - \frac{x'}{a}\right)}$$

Posons  $\frac{x'}{a} = y$

On obtient alors  $K(1-y)\left(\frac{b}{a} - y\right) = y^2$  ou encore  $y^2(K-1) - Ky\left(1 + \frac{b}{a}\right) + K\frac{b}{a} = 0$

Donc  $y \geq 95\%$  pour  $\frac{b}{a} \geq 8,9$

**Remarque :** On peut remplacer  $\frac{x'}{a}$  par 0,95 dans l'expression de K, calculer  $\frac{b}{a}$  et remarquer

que  $\frac{b}{a} > 2$ . Donc pour augmenter le rendement de l'estérification, il faut augmenter  $\frac{b}{a}$  et

l'amener à 8,9 au moins pour estérifier 95 % d'alcool au moins.

A l'équilibre, si on part de a moles d'alcool, on obtient :

$$n_{\text{alcool}} = a - x' = a - ay = 0,05 a \text{ mol}$$

$$n_{\text{acide}} = b - x' = 8,9a - 0,95 a = 7,95 a \text{ mol}$$

$$n_{\text{ester}} = 0,95 a \text{ mol}$$

$$n_{\text{eau}} = 0,95 a \text{ mol}$$

3)

**a-** \*L'équilibre évolue dans le sens de l'estérification, sens qui tend à s'opposer à la diminution de la concentration de l'eau (loi de modération)

\* l'équilibre évolue dans le sens de l'hydrolyse. En effet, à l'équilibre de départ on avait

$$\frac{b-x'}{b} 100 = \left(1 - \frac{x'/a}{b/a}\right) 100 = 89\% \text{ d'acide initial et à la fin ce pourcentage passe à } 92\%$$

**b-** Dans le 1<sup>er</sup> cas la quantité d'ester augmente

Dans le 2<sup>ème</sup> cas la quantité d'ester diminue