

# Correction du DM n° 1 : Dosages

## Exercice 10 p 155 :

1.a. Calcul des quantités de matière des réactifs :

Puisque  $n = m / M = \rho \cdot V / M = d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V / M$ , on obtient  $n_{\text{A.E.}} = 1,05 \cdot 1 \cdot 22 / 60 = 3,85 \cdot 10^{-1}$  mol et  $n_{\text{M.B.}} = 0,81 \cdot 1 \cdot 30 / 88 = 2,76 \cdot 10^{-1}$  mol.

b. Puisque dans cette réaction d'estérification, les coefficients stoechiométriques sont 1,1 et 1 (**une** molécule d'acide éthanoïque (A.E.) agit avec **une** molécule de 3-méthylbutan-1-ol (M.B.) pour donner **une** molécule d'éthanoate de 3-méthylbutyle (E.M.)), il est clair que l'acide éthanoïque est en excès.

2.

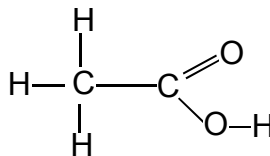
Equation chimique :		$\text{CH}_3\text{COOH} + (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \Rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement (en mol)	Quantités de matières (en mol)			
Etat initial	0	$3,85 \cdot 10^{-1}$	$2,76 \cdot 10^{-1}$	0	0
Etat au cours de la transformation	x	$3,85 \cdot 10^{-1} - x$	$2,76 \cdot 10^{-1} - x$	x	x
Etat final	$X_{\text{max}} = 2,76 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$	0	$2,76 \cdot 10^{-1}$	$2,76 \cdot 10^{-1}$

3. Puisque  $r = x_{\text{final}} / x_{\text{max}}$ , il nous faut déterminer  $x_{\text{max}}$ . On sait qu'on a obtenu 29,4 mL d'éthanoate de 3-méthylbutyle et que  $n = d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V / M$ , on a donc  $x_{\text{max}} = 0,87 \cdot 1 \cdot 29,4 / 130 = 1,96 \cdot 10^{-1}$  mol ce qui nous donne  $r = 1,96 \cdot 10^{-1} / 2,76 \cdot 10^{-1} = 0,71$  soit 71 %.

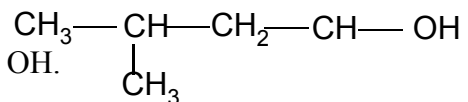
## Exercice 14 p 157 :

I. Etude de la réaction :

1. Formule développée de l'acide éthanoïque :

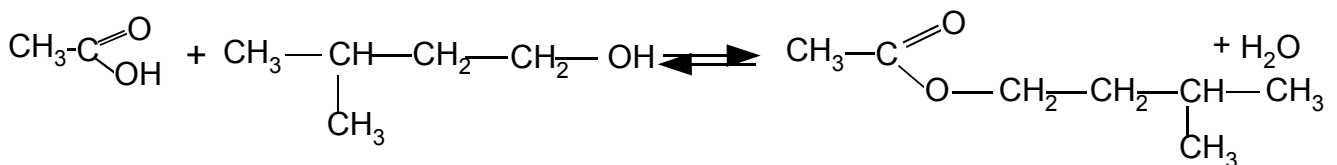


2. Formule semi-développée du 3-méthylbutan-1-ol :



Il possède la fonction alcool de par le groupement hydroxyde OH.

3. Equation de la réaction :



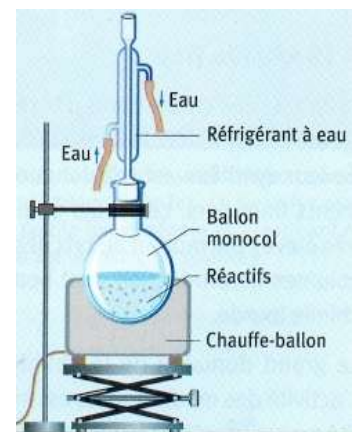
4. C'est une réaction d'estérification, elle est lente, athermique et limitée par la réaction inverse d'hydrolyse de l'ester.

II. Etude des conditions expérimentales :

1. L'excès d'acide éthanoïque permettra d'augmenter le rendement de la réaction car l'excès d'un des réactifs et/ou l'élimination de l'un des produits déplace l'état d'équilibre du système dans le sens direct.
2. L'acide sulfurique apporte des ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  qui accélèrent la vitesse de réaction. Mais il n'entre pas dans l'équation de la réaction. C'est donc un rôle de catalyseur.
3. La température est un facteur cinétique qui permet d'augmenter la vitesse de réaction.
4. Voir schéma ci-contre.
5. Le réfrigérant permet de condenser les vapeurs qui se créent dans le ballon monocol et d'éviter ainsi les pertes de réactifs et de produits tout en conservant une pression constante de l'ordre de la pression atmosphérique.

III. Rendement :

1. Puisque  $r = x_{\text{final}} / x_{\text{max}}$ , il nous faut déterminer la quantité de matière d'éthanoate de 3-méthylbutyle obtenue ainsi que celle que nous aurions obtenue si la réaction avait été totale. Commençons par cette dernière : l'acide éthanoïque étant en excès, le réactif limitant est le 3-méthylbutan-1-ol. Nous en avons 100 mmol, donc avec une réaction totale, nous aurions obtenu 100 mmol d'éthanoate de 3-méthylbutyle.



En fait nous récupérons 13 mL de cet ester de masse volumique  $0,87 \text{ g.mL}^{-1}$  et de masse molaire  $M = 7 \cdot 12 + 14 \cdot 1 + 2 \cdot 16 = 130 \text{ g.mol}^{-1}$ . Nous pouvons donc déterminer la quantité de matière réellement obtenue :  $n = m / M = \rho \cdot V / M = 0,87 \cdot 13 / 130 = 87 \text{ mmol}$ .  
Le rendement est donc  $r = 87 / 100 = 0,87$ .

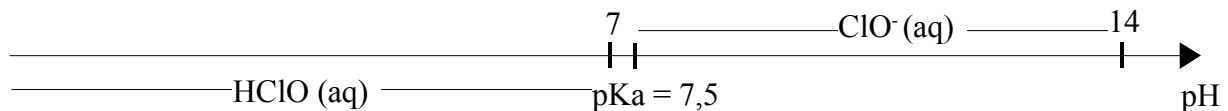
2. Pour améliorer le rendement, on a cherché à rendre la réaction inverse impossible en remplaçant un réactif. Pour l'estérification, on remplace l'acide carboxylique par un anhydride d'acide de façon à ne pas obtenir d'eau, ainsi l'hydrolyse de cet ester ne peut pas avoir lieu. (De même, pour l'hydrolyse d'un ester, on remplace l'eau par l'ion hydroxyde  $\text{HO}^-$  pour ne pas obtenir un acide carboxylique mais sa base conjuguée (l'ion carboxylate) qui ne réagit pas avec l'alcool formé). Dans le cas de notre réaction, l'anhydride d'acide en question est l'anhydride éthanoïque de formule :  $\text{CH}_3\text{—CO—O—CO—CH}_3$

### Exercice 10 p 165 :

1. L'équation de la réaction acido-basique entre l'eau et l'ion hypochloreux est :



2. a. Le diagramme de prédominance est le suivant :



- b. A  $\text{pH} = 7,2$ , l'espèce prédominante est donc  $\text{HClO(aq)}$ .

c. Puisque  $K_a = \frac{[\text{ClO}^-_{(aq)}][\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]}{[\text{HClO}_{(aq)}]}$  on peut écrire  $\frac{[\text{HClO}_{(aq)}]}{[\text{ClO}^-_{(aq)}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}]}{K_a}$ . Comme  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$  et que

$$K_a = 10^{-\text{pK}_a}, \text{ on a } \frac{[\text{HClO}_{(aq)}]}{[\text{ClO}^-_{(aq)}]} = 10^{-\text{pH} - \text{pK}_a} = 10^{-7,2 + 7,5} = 10^{0,3} = 2.$$

A  $\text{pH} = 7,2$ , il y a deux fois plus d'acide hypochloreux que d'ions d'hypochlorite.

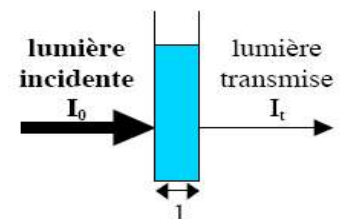
d. A  $\text{pH} = 7,5$ , le rapport des concentrations vaut  $10^0 = 1$ . Il y a donc autant d'acide hypochloreux que d'ions d'hypochlorite.

e. En se plaçant à  $\text{pH} = 7,2$  on obtient plus d'acide hypochloreux que d'ions d'hypochlorite, et comme l'acide hypochloreux est 100 fois plus bactéricide que l'ion hypochlorite la désinfection est plus efficace.

f. Si le  $\text{pH}$  était inférieur, on obtiendrait une si grande quantité d'acide hypochloreux que cela deviendrait dangereux pour la peau des baigneurs (dépassement de la limite de  $1 \text{ mg/L}$ ).

3. Ce type de dosage est un dosage colorimétrique.

4. Avant de mesurer l'absorbance des solutions, on doit pour la longueur d'onde d'étude, faire ce réglage (faire le « blanc »). Ceci permet au spectrophotomètre de mémoriser le spectre d'absorption de la lumière blanche comme ligne de référence. En effet, l'absorbance est définie par  $A = \log(I_0 / I_t)$  (voir schéma ci-contre) avec  $I_0$  intensité de référence et  $I_t$  celle que nous mesurons lorsque la cellule est remplie de la solution à étudier.



5. Voir ci-contre. La courbe est qualifiée de courbe d'étalonnage.

6. Depuis le graphique, on obtient l'équation de la droite d'étalonnage :  $y = 0,2944 \cdot x + 0,021$ . On obtient donc pour  $A = 0,642$ , une concentration massique en chlore libre de  $C = 2,1 \text{ mg/L}$  (la résolution peut également être effectuée de manière graphique).

