L'estérification

Bac S 2013 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 2 **8 points** **Durée conseillée 1 h 20**

1.1 Nommer et donner la formule semi-développée des deux réactifs conduisant à la formation de l'éthanoate de butyle.

L'éthanoate de butyle s'écrit $CH_3-COO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$: par comparaison avec $R_1-COO-R_2$, R_1 est un groupe méthyle et R_2 un groupe butyle.

- Acide carboxylique R_1-COOH : **acide éthanoïque**, CH_3-COOH.
- Alcool R_2-OH : **butan-1-ol**, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$.

Réactifs : acide éthanoïque CH_3-COOH et butan-1-ol $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$.

PIÈGE
Inverser les deux chaînes et proposer l'acide butanoïque avec l'éthanol : on obtiendrait le butanoate d'éthyle, l'ester à odeur d'ananas cité dans l'introduction.

MÉTHODE
Dans le nom d'un ester, le premier terme (« éthanoate ») vient de l'acide et le second (« de butyle ») vient de l'alcool. On retrouve chaque réactif en coupant la molécule au niveau de la liaison $C-O$ simple.

1.2 Indiquer si la réaction d'estérification est une substitution, une addition ou une élimination. Justifier.

Les deux réactifs donnent deux produits, et aucune liaison multiple n'apparaît ni ne disparaît au bilan : la liaison double $C=O$ de l'acide se retrouve dans l'ester.

Sur l'atome de carbone du groupe carboxyle, le groupe $-OH$ de l'acide a été remplacé par le groupe $-O^*-R_2$ provenant de l'alcool.

L'estérification est une réaction de **substitution**.

MÉTHODE
Addition : deux réactifs, un seul produit, une liaison multiple disparaît. Élimination : un réactif, deux produits, une liaison multiple se forme. Substitution : un atome ou un groupe en remplace un autre.

1.3 Identifier pour chacun des réactifs un site donneur ou un site accepteur de doublet d'électrons, puis proposer une première étape pour le mécanisme de formation de l'ester.

Acide éthanoïque. L'oxygène est beaucoup plus électronégatif que le carbone : les liaisons $C=O$ et $C-O$ sont polarisées. L'atome de carbone du groupe carboxyle porte une charge partielle δ^+ : il constitue un **site accepteur** de doublet d'électrons.

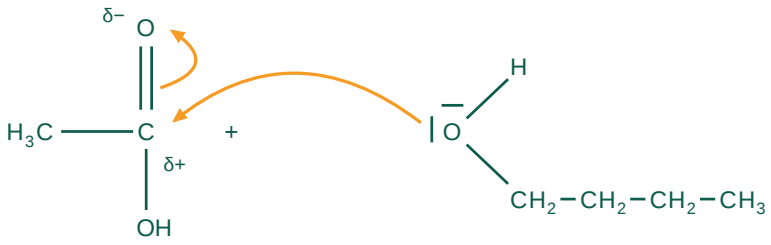
Butan-1-ol. L'atome d'oxygène O^* porte deux doublets non liants et une charge partielle δ^- : c'est un **site donneur** de doublet d'électrons.

Première étape. Un doublet non liant de O^* attaque l'atome de carbone δ^+ : une liaison $C-O^*$ se forme. Pour que le carbone garde quatre liaisons, un doublet de la liaison double $C=O$ bascule sur l'atome d'oxygène.

Flèche courbe partant d'un doublet non liant de O^* (site donneur) et pointant vers le carbone du groupe carboxyle (site accepteur) : formation de la liaison $C-O^*$.

PIÈGE
Tracer la flèche courbe du carbone vers l'oxygène. Une flèche représente le déplacement d'un doublet : elle part toujours du site donneur (doublet non liant ou liaison) et arrive sur le site accepteur.

COMPRENDRE
Cette étape est cohérente avec le marquage : la liaison $C-O^*$ créée ici est celle que l'on retrouve dans l'ester, et l'eau emporte l'oxygène du groupe $-OH$ de l'acide.



C : site accepteur — O : site donneur (doublets non liants)

1.3 · Première étape proposée : le doublet non liant de l'oxygène de l'alcool attaque le carbone du groupe carboxyle

2.1 Justifier la constitution du montage utilisé pour réaliser l'estérification.

Il s'agit d'un montage de **chauffage à reflux**.

- Le chauffe-ballon impose la température du mélange, facteur cinétique : chauffer accélère la transformation.
- Le réfrigérant à boules condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : on chauffe sans perdre de matière, et les vapeurs inflammables ou nocives ne sont pas rejetées dans la salle.
- Le ballon bicol offre un second col, bouché, par lequel on effectue les prélèvements sans démonter le montage.
- La pierre ponce régularise l'ébullition.
- Le support élévateur permet de retirer rapidement le chauffe-ballon en cas d'emballement.

Chauffage à reflux : accélérer la réaction sans perte de matière, le second col servant aux prélèvements.

PIÈGE
Écrire que le réfrigérant « refroidit le mélange ». Il liquéfie seulement les vapeurs qui s'échappent ; le contenu du ballon reste à la température imposée par le chauffe-ballon.

2.2 Proposer une explication justifiant l'utilisation de bains d'eau froide et d'eau glacée.

La température est un facteur cinétique : plus elle est basse, plus la transformation est lente.

- **Bain d'eau froide (étape 1)** : les réactifs sont refroidis avant et pendant le mélange, si bien que la réaction n'avance pratiquement pas tant que le chronomètre n'est pas déclenché. La date $t = 0$ est ainsi bien définie.
- **Bain d'eau glacée (béchers)** : chaque prélèvement est brutalement refroidi et dilué dans l'eau distillée froide. L'estérification y est stoppée : c'est une trempe. La composition dosée est celle du mélange à la date du prélèvement, même si le titrage prend du temps.

Le froid bloque la réaction : avant $t = 0$ dans le ballon, puis dans chaque prélèvement pendant son titrage.

COMPRENDRE
La dilution dans les 30 mL d'eau agit dans le même sens que le froid : la concentration des réactifs est aussi un facteur cinétique.

2.3 À partir du mélange initial, déterminer la quantité maximale d'ester que l'on pourrait obtenir si la réaction était totale.

Données utiles acide : $V_1 = 28$ mL, $\rho_1 = 1{,}05\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $M_1 = 60\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; alcool : $V_2 = 44{,}8$ mL, $\rho_2 = 0{,}81\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $M_2 = 74\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Pour un liquide pur : $m = \rho V$ et $n = \dfrac{m}{M}$, donc $n = \dfrac{\rho V}{M}$.

Acide éthanoïque : $n_1 = \dfrac{\rho_1 V_1}{M_1} = \dfrac{1{,}05 \times 28}{60} = 0{,}49\ \text{mol}$

Butan-1-ol : $n_2 = \dfrac{\rho_2 V_2}{M_2} = \dfrac{0{,}81 \times 44{,}8}{74} = 0{,}49\ \text{mol}$

L'équation indique qu'une mole d'acide réagit avec une mole d'alcool : le mélange initial est stœchiométrique, les deux réactifs seraient entièrement consommés en même temps.

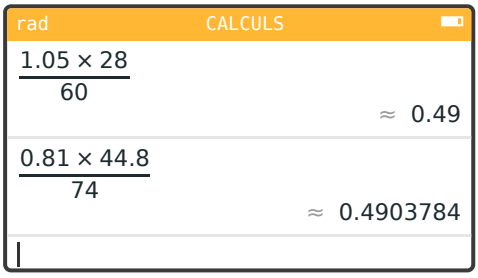
Une mole d'acide consommée donne une mole d'ester, donc $n_{\max} = x_{\max} = n_1 = n_2$.

$$\boxed{n_{\max}(\text{ester}) = 0{,}49\ \text{mol}}$$

PIÈGE
Calculer une seule quantité de matière et conclure. Il faut les deux pour identifier le réactif limitant, ou constater comme ici que le mélange est stœchiométrique.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme V_1, ρ_2 et les masses molaires. Sur le graphique, aucune courbe ne dépasse 0,41 mol : l'estérification n'est pas totale, c'est une transformation limitée.

À LA CALCULATRICE



2.4 Expliquer brièvement pourquoi l'acide éthanoïque peut être dosé par la soude, et pourquoi ce titrage donne accès à la quantité d'ester formée.

Première affirmation. L'ion hydroxyde HO^- est une base : il réagit avec l'acide éthanoïque selon une réaction acido-basique rapide et totale, donc utilisable pour un titrage :

$$\text{CH}_3\text{COOH}\,(\text{aq}) + \text{HO}^-\,(\text{aq}) \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-\,(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}\,(\text{l})$$

L'acide éthanoïque est la seule espèce dosée : l'alcool et l'ester n'ont pas de caractère acide, et l'acide sulfurique est en quantité négligeable. Le virage de la phénolphtaléine repère l'équivalence, où $n(\text{HO}^-)_{\text{versé}} = n(\text{acide})_{\text{restant}}$ dans le prélèvement.

Seconde affirmation. D'après l'équation de l'estérification, la formation d'une mole d'ester consomme une mole d'acide. Connaissant la quantité initiale d'acide n_1 et la quantité restante donnée par le titrage :

$$n(\text{ester})_{\text{formé}} = n_1 - n(\text{acide})_{\text{restant}}$$

Le titrage donne l'acide restant ; la quantité d'ester formée est égale à la quantité d'acide disparue, $n_1 - n(\text{acide})_{\text{restant}}$.

PIÈGE
Oublier que le titrage porte sur un prélèvement de 5 mL. Pour revenir au ballon, la quantité d'acide dosée doit être rapportée au volume total du mélange réactionnel.

2.5 À la lecture du graphique, quels arguments justifient que la température et un catalyseur influencent l'évolution temporelle de la réaction, et que l'excès d'un réactif permet d'obtenir davantage d'ester ?

On compare à chaque fois deux variantes qui ne diffèrent que par un seul paramètre.

- **Température** : variantes 1 et 3 (sans acide sulfurique, 20 °C puis 50 °C). À une même date, la quantité d'ester formée est nettement plus grande à 50 °C : environ 0,22 mol contre moins de 0,04 mol à 90 min. La réaction est plus rapide à chaud. Les variantes 2 et 4 conduisent à la même conclusion.
- **Catalyseur** : variantes 1 et 2 (20 °C, sans puis avec acide sulfurique). À 90 min, environ 0,30 mol d'ester avec l'acide sulfurique contre moins de 0,04 mol sans. La réaction est plus rapide en présence du catalyseur. Les variantes 3 et 4 le confirment.
- **Excès d'un réactif** : variantes 4 et 5 (50 °C, avec acide sulfurique). Les deux courbes atteignent un palier : environ 0,33 mol pour le mélange stœchiométrique, environ 0,41 mol avec l'excès de butan-1-ol. La quantité finale d'ester est plus grande.

Température : courbes 1 et 3 ; catalyseur : courbes 1 et 2 ; excès d'alcool : paliers des courbes 4 et 5 (0,41 mol contre 0,33 mol).

COMPRENDRE
Température et catalyseur modifient la vitesse, pas l'état final. Seul l'excès d'un réactif déplace le palier ; il reste inférieur à 0,49 mol.

MÉTHODE
Pour isoler l'effet d'un paramètre, choisir deux expériences où lui seul change. Comparer les variantes 1 et 4, par exemple, ne prouve rien : la température et le catalyseur varient ensemble.

3 En analysant l'environnement chimique de chaque groupe de protons équivalents de l'éthanoate de butyle, indiquer la multiplicité des signaux des atomes d'hydrogène portés par les différents atomes de carbone.

Règle des $(n+1)$-uplets : un groupe de protons équivalents ayant n protons voisins, portés par les atomes de carbone adjacents, donne un signal à $n+1$ pics.

- Carbone 1 (CH_3) : le carbone voisin est celui du groupe ester, sans hydrogène ; $n=0$: **singulet**.
- Carbone 2 (CH_2) : voisin de l'oxygène et du carbone 3 (2 H) ; $n=2$: **triplet**.
- Carbone 3 (CH_2) : voisin des carbones 2 et 4 ; $n=2+2=4$: **quintuplet**.
- Carbone 4 (CH_2) : voisin des carbones 3 et 5 ; $n=2+3=5$: **sextuplet**.
- Carbone 5 (CH_3) : voisin du carbone 4 (2 H) ; $n=2$: **triplet**.

Carbone 1 : singulet ; carbone 2 : triplet ; carbone 3 : quintuplet ; carbone 4 : sextuplet ; carbone 5 : triplet.

PIÈGE
Compter les protons du groupe lui-même. La multiplicité dépend seulement des protons portés par les carbones voisins ; le nombre de protons du groupe fixe l'aire du signal (l'intégration).

COMPRENDRE
La spectroscopie de RMN ne figure plus au programme actuel de la spécialité de Terminale. Cette question se traite dans le cadre de l'ancien programme.