De Marcellin Berthelot à Yves Chauvin

Bac S 2008 Polynésie rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Citer au moins un « phénomène » sur les trois « phénomènes essentiels » cités par Berthelot.

La réaction entre un acide carboxylique et un alcool (estérification) est :

- **lente** : il faut des mois à température ambiante pour que le système cesse d'évoluer ;
- **limitée** : elle s'arrête avant que les réactifs soient entièrement consommés ;
- **athermique** : elle ne dégage ni n'absorbe d'énergie thermique.

L'estérification est lente, limitée et athermique (une seule de ces caractéristiques suffit).

COMPRENDRE
Le tableau de la partie 2 illustre les deux premières : il faut 368 jours pour atteindre 55 %, et le pourcentage n'approche jamais 100 %.

1.2 Quel nom donne-t-on à la réaction d'un ester et de l'eau ?

La réaction d'un ester avec l'eau forme un acide carboxylique et un alcool : c'est la réaction inverse de l'estérification.

Cette réaction est une **hydrolyse** (hydrolyse de l'ester).

PIÈGE
Ne pas répondre « saponification » : celle-ci met en jeu l'ion hydroxyde HO^-, pas l'eau, et elle est totale.

1.3 Quel est l'intérêt d'un catalyseur ?

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans son équation : il est régénéré en fin de transformation.

Un catalyseur permet d'atteindre plus vite l'état final, sans le modifier.

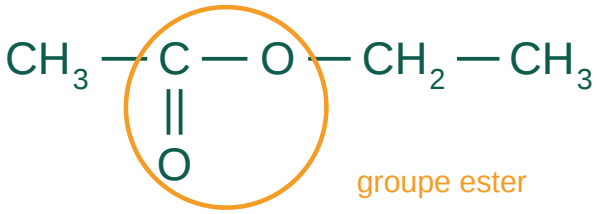
PIÈGE
Un catalyseur ne change ni la constante d'équilibre ni le rendement : écrire qu'il « améliore la réaction » ou « augmente la quantité de produit » est faux.

2.1 Reproduire la formule semi-développée du produit, entourer le groupe caractéristique et donner le nom de ce groupe.

Le groupe caractéristique est formé de l'atome de carbone doublement lié à un atome d'oxygène et lié par une liaison simple à un second atome d'oxygène : $-COO-$.

Le groupe entouré est le groupe **ester**.

PIÈGE
Entourer seulement $C{=}O$ (groupe carbonyle) ou seulement l'atome d'oxygène de la chaîne ne suffit pas : le groupe ester comprend les deux atomes d'oxygène et l'atome de carbone qui les porte.



2.1 · Formule semi-développée du produit : le groupe ester est entouré

2.2 Nommer le produit obtenu.

La partie CH_3-COO^- provient de l'acide éthanoïque (deux atomes de carbone) : elle donne « éthanoate ». La partie $-CH_2-CH_3$ provient de l'éthanol : c'est un groupe éthyle.

Le produit est l'**éthanoate d'éthyle** (ou acétate d'éthyle).

MÉTHODE
Nom d'un ester : la chaîne qui contient le carbone du groupe $-COO-$ donne le premier mot en « -oate » ; la chaîne portée par l'atome d'oxygène donne le second en « -yle ».

2.3 Écrire l'équation de la réaction d'estérification et sa constante d'équilibre K.

L'acide éthanoïque réagit avec l'éthanol pour former l'ester et de l'eau :

$$CH_3COOH\,(l) + CH_3CH_2OH\,(l) = CH_3COOCH_2CH_3\,(l) + H_2O\,(l)$$

L'eau n'est pas ici le solvant : elle figure dans la constante d'équilibre comme les autres espèces.

$$K = \frac{[CH_3COOCH_2CH_3]_{éq} \times [H_2O]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq} \times [CH_3CH_2OH]_{éq}}$$

PIÈGE
Retirer l'eau de l'expression de K par habitude des solutions aqueuses. Ici l'eau est un produit comme un autre, en quantité comparable à celle de l'ester.

COMPRENDRE
Toutes les espèces occupent le même volume V, qui se simplifie : K s'écrit aussi avec les quantités de matière à l'équilibre.

2.4.1 La quantité initiale d'acide acétique est de 1,00 mol. Dresser le tableau d'avancement du système.

Données utiles mélange équimolaire : $n_0 = 1{,}00$ mol d'acide et $n_0 = 1{,}00$ mol d'éthanol

Le mélange est équimolaire : il contient aussi 1,00 mol d'éthanol.
Quantités de matière en mol :

État (avancement)	acide	alcool	ester	eau
initial ($x = 0$)	1,00	1,00	0	0
en cours (x)	$1{,}00 - x$	$1{,}00 - x$	x	x
final (x_f)	$1{,}00 - x_f$	$1{,}00 - x_f$	x_f	x_f

À chaque instant : $n(\text{acide}) = n(\text{alcool}) = 1{,}00 - x$ et $n(\text{ester}) = n(\text{eau}) = x$, en mol.

COMPRENDRE
Si la transformation était totale, les deux réactifs disparaîtraient ensemble : $1{,}00 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 1{,}00$ mol. Cette valeur sert au calcul du rendement.

2.4.2 Déterminer l'avancement final.

Données utiles dernière mesure du tableau : 55,0 % de l'acide initial estérifié au bout de 368 jours ; $n_0 = 1{,}00$ mol

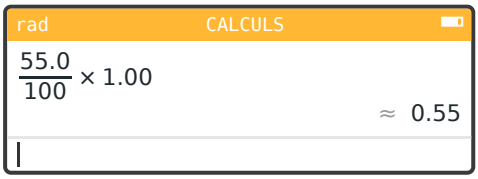
On assimile l'état final à la dernière mesure de Berthelot (368 jours).
La quantité d'acide estérifié est égale à l'avancement, donc :

$$\frac{x_f}{n_0} = \frac{55{,}0}{100} \quad \text{soit} \quad x_f = \frac{55{,}0}{100} \times 1{,}00$$

$x_f = 0{,}550$ mol

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme 55,0 % et 1,00 mol : on écrit 0,550 mol et non 0,55 mol.

À LA CALCULATRICE



2.4.3 Calculer le rendement de la transformation.

Données utiles $x_f = 0{,}550$ mol (2.4.2) ; $x_{max} = 1{,}00$ mol (2.4.1)

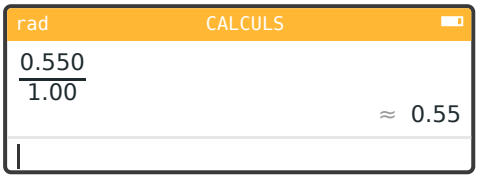
Le rendement est le rapport de la quantité d'ester obtenue à la quantité maximale que l'on obtiendrait si la transformation était totale :

$$\eta = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{0{,}550}{1{,}00} = 0{,}550$$

$\eta = 55{,}0\ \%$

COMPRENDRE
Le rendement retrouve le pourcentage d'acide estérifié : c'est normal, les deux grandeurs sont définies par le même rapport x_f/n_0 puisque $x_{max} = n_0$.

À LA CALCULATRICE



2.4.4 Actuellement on obtient, comme valeur finale, 0,67 mol d'ester. Comment interpréter la différence avec l'expérience historique ?

Dans le tableau de Berthelot, le pourcentage augmente encore entre 277 et 368 jours (de 53,7 % à 55,0 %) : le système évolue toujours. À 20 °C et sans catalyseur, la réaction est si lente que l'état d'équilibre n'était pas atteint au bout d'un an. En prolongeant l'expérience, la quantité d'ester aurait continué de croître jusqu'à 0,67 mol.

Aujourd'hui on chauffe le mélange et on ajoute un catalyseur (acide sulfurique) : l'équilibre est atteint en une durée raisonnable.

Berthelot a mesuré 0,55 mol parce que l'équilibre (0,67 mol) n'était pas encore atteint après 368 jours.

PIÈGE
Ne pas écrire que le chauffage ou le catalyseur « augmentent le rendement » : la réaction est athermique, l'état d'équilibre est le même. Seule la durée pour l'atteindre change.

COMPRENDRE
La valeur 0,67 mol correspond à $K = 4$: $\frac{x^2}{(1{,}00-x)^2} = 4$ donne $\frac{x}{1{,}00-x} = 2$, soit $x = \frac{2}{3}$ mol.

3.1 Quel est le nom de la famille qui contient des doubles liaisons carbone-carbone ?

Les hydrocarbures dont la chaîne carbonée comporte une double liaison C=C forment une famille.

Il s'agit de la famille des **alcènes**.

PIÈGE
Ne pas confondre avec les alcanes, qui ne comportent que des liaisons simples carbone-carbone.

3.2 La catalyse utilisée peut être homogène ou hétérogène. Expliquer les deux termes.

- Catalyse **homogène** : le catalyseur et les réactifs sont dans la même phase (par exemple tous dissous dans le même liquide).
- Catalyse **hétérogène** : le catalyseur est dans une phase différente de celle des réactifs (par exemple un catalyseur solide au contact de réactifs liquides ou gazeux).

Homogène : catalyseur et réactifs dans la même phase ; hétérogène : dans des phases différentes.

COMPRENDRE
Exemples : l'acide sulfurique dissous dans le mélange d'estérification (homogène) ; le platine solide d'un pot catalytique traversé par des gaz (hétérogène). Un catalyseur solide se sépare facilement des produits.

3.3 En production industrielle, l'eau formée est évacuée en continu. Quel est l'intérêt de cette élimination ?

L'eau est l'un des produits : sa concentration figure au numérateur du quotient de réaction Q_r. En l'éliminant au fur et à mesure, on maintient Q_r inférieur à la constante d'équilibre K. Le système évolue alors sans cesse dans le sens direct, celui de la formation des produits, et la réaction inverse ne peut pas se produire.

Éliminer l'eau déplace l'équilibre dans le sens direct : le rendement augmente, la transformation peut devenir totale.

COMPRENDRE
On raisonne avec l'énoncé. En réalité, une métathèse échange les groupes portés par deux doubles liaisons et forme un autre alcène, souvent gazeux (éthène), pas de l'eau ; le raisonnement reste le même.

MÉTHODE
Pour améliorer le rendement d'une transformation limitée : éliminer un produit au fur et à mesure, ou introduire un réactif en excès. Dans les deux cas, on garde $Q_r < K$.

3.4 Proposer un facteur cinétique qui peut augmenter la vitesse de réaction de métathèse.

Un facteur cinétique est un paramètre qui modifie la durée d'une transformation. Une élévation de température rend les chocs entre entités plus fréquents et plus efficaces.

On peut augmenter la **température** (ou la concentration des réactifs).

PIÈGE
Le catalyseur accélère aussi la réaction, mais le texte le cite déjà : mieux vaut proposer la température ou la concentration des réactifs.