Etude d'une réaction d'estérification

Bac S 2006 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Donner la formule semi-développée de l'alcool (B).

L'ester $CH_3-COO-CH_2-CH_2-CH_3$ porte, après le groupe $-COO-$, la chaîne à trois carbones apportée par l'alcool : (B) est le propan-1-ol.

(B) : $CH_3-CH_2-CH_2-OH$

MÉTHODE
Dans un ester $R-COO-R'$, le groupe $R-CO$ vient de l'acide $R-COOH$ et le groupe $O-R'$ vient de l'alcool $R'-OH$.

1.2 Donner le nom de l'ester (E).

Partie issue de l'acide éthanoïque : « éthanoate » ; groupe alkyle issu de l'alcool, à trois carbones : « propyle ».

(E) est l'éthanoate de propyle.

PIÈGE
Inverser les deux parties du nom : le propanoate d'éthyle $CH_3-CH_2-COO-CH_2-CH_3$ est un autre ester.

1.3 Rappeler les principales caractéristiques d'une réaction d'estérification.

L'estérification est une transformation **lente** et **limitée** (non totale : elle conduit à un état d'équilibre).

COMPRENDRE
Elle est limitée par la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester, qui a lieu en même temps. Elle est aussi athermique : la température modifie la vitesse, pratiquement pas l'état final.

2.1 Quel est le rôle joué par l'acide introduit dans le mélange initial ?

L'acide sulfurique est un **catalyseur** : il accélère la réaction sans figurer dans son équation et sans modifier l'état final.

PIÈGE
L'acide dont il s'agit ici est l'acide sulfurique (quelques gouttes), pas l'acide éthanoïque (A), qui est un réactif.

2.2 Pourquoi les tubes 1 à 9 sont-ils placés dans un bain thermostaté à une température supérieure à celle du laboratoire ?

La température est un facteur cinétique : plus elle est élevée, plus la transformation est rapide.

À 60 °C, l'estérification est accélérée : l'état final est atteint en une durée compatible avec une séance.

COMPRENDRE
Le bain thermostaté maintient aussi la même température dans tous les tubes : ils évoluent de façon identique et ne diffèrent que par la durée de chauffage.

2.3 Expliquer pourquoi la quantité de soude nécessaire au dosage du tube n°1 est supérieure à celle nécessaire au dosage du tube n°9.

La soude dose les ions H_3O^+ du catalyseur, en quantité identique dans tous les tubes, et l'acide éthanoïque restant.

L'acide éthanoïque est consommé par l'estérification : au bout de 2 min (tube n°1) la réaction a peu avancé, il en reste beaucoup ; au bout de 90 min (tube n°9) il en reste nettement moins.

Moins il reste d'acide éthanoïque, moins il faut de soude : le tube n°1 en demande plus que le tube n°9.

COMPRENDRE
Plonger le tube dans la glace est une trempe : la réaction est pratiquement stoppée, la quantité d'acide dosée est bien celle présente à la date du prélèvement.

2.4.1 À chaud, l'ester (E) pourrait réagir avec les ions hydroxyde. Quelle serait l'équation chimique associée à cette transformation ?

L'ion hydroxyde transforme l'ester en ion carboxylate et en alcool :

$$\mathrm{CH_3COOCH_2CH_2CH_3 + HO^- \longrightarrow CH_3COO^- + CH_3CH_2CH_2OH}$$

PIÈGE
En milieu basique, on n'obtient pas l'acide éthanoïque mais sa base conjuguée, l'ion éthanoate $\mathrm{CH_3-COO^-}$. Vérifier la conservation de la charge : une charge négative de chaque côté.

2.4.2 Rappeler les principales caractéristiques d'une réaction d'hydrolyse basique d'un ester.

L'hydrolyse basique d'un ester (saponification) est, à chaud, une transformation **rapide** et **totale**.

COMPRENDRE
C'est pour éviter cette réaction parasite, qui consommerait de la soude en plus, que le dosage se fait à froid, tubes refroidis dans la glace.

3.1 Déterminer l'avancement maximal x_{max} de la réaction d'estérification étudiée.

Données utiles $n_i(\mathrm{A}) = n_i(\mathrm{B}) = 0{,}38$ mol

D'après l'équation $\mathrm{A + B = E + H_2O}$, à l'avancement x il reste $0{,}38 - x$ mol de A et $0{,}38 - x$ mol de B.

Le mélange initial est stœchiométrique : si la transformation était totale, les deux réactifs seraient épuisés ensemble, $0{,}38 - x_{max} = 0$.

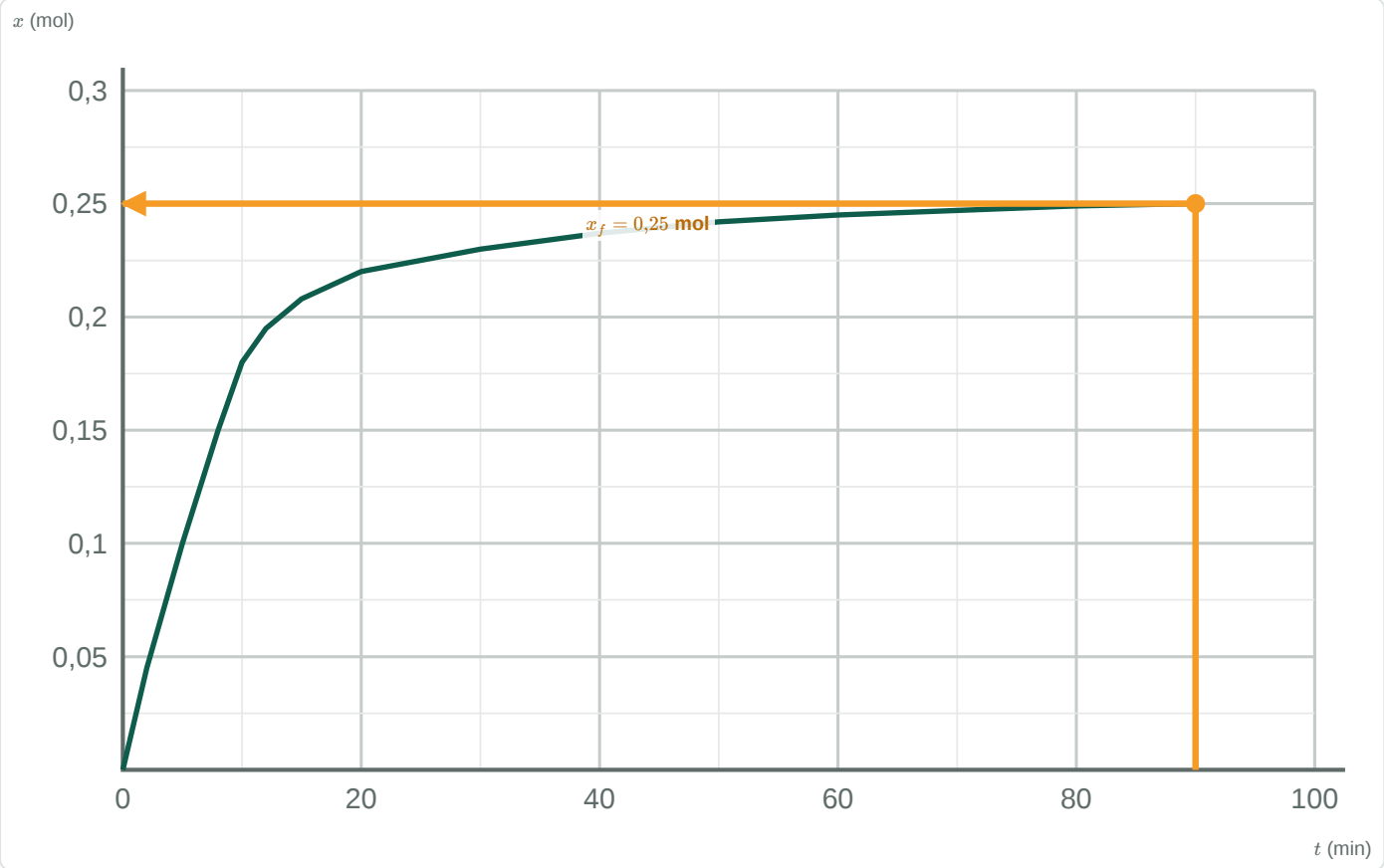
$x_{max} = 0{,}38$ mol

COMPRENDRE
La courbe de la question 3.2 tend vers 0,25 mol avec ce même x_{max} : elle décrit donc le mélange entier (50 mL), et non un seul tube de 5 mL.

3.2.1 Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final x_f de la réaction.

Au-delà de 80 min environ, la courbe ne monte plus : elle se confond avec le palier horizontal d'ordonnée 0,25 mol.

$x_f = 0{,}25$ mol



3.2.1 · Courbe du sujet : l'avancement final se lit sur le palier

3.2.2 Définir et calculer le taux d'avancement de cette réaction.

Données utiles $x_{max} = 0{,}38$ mol (3.1) ; $x_f = 0{,}25$ mol (3.2.1)

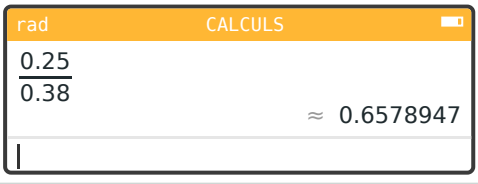
Le taux d'avancement final est le rapport de l'avancement final à l'avancement maximal :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{0{,}25}{0{,}38} = 0{,}66$$

$\tau = 0{,}66$, soit 66 % : $\tau < 1$, la transformation est limitée.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les deux données. On retrouve environ 2/3, valeur habituelle pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire.

À LA CALCULATRICE



4.1 À la réaction $\mathrm{A}(\ell) + \mathrm{B}(\ell) = \mathrm{E}(\ell) + \mathrm{H_2O}(\ell)$ on associe la constante $K = 3{,}7$. Donner l'expression de K.

K est la valeur du quotient de réaction dans l'état d'équilibre :

$$K = \frac{[\mathrm{E}]_f\,[\mathrm{H_2O}]_f}{[\mathrm{A}]_f\,[\mathrm{B}]_f}$$

PIÈGE
L'eau n'est pas ici le solvant mais un produit parmi d'autres dans un mélange de liquides : sa concentration figure dans l'expression, contrairement au cas des solutions aqueuses.

4.2.1 À l'instant $t_1 = 4$ min, l'avancement vaut $x = 0{,}125$ mol. Quelle est la composition du mélange à cet instant ?

Données utiles $n_i(\text{A}) = n_i(\text{B}) = 0{,}38$ mol

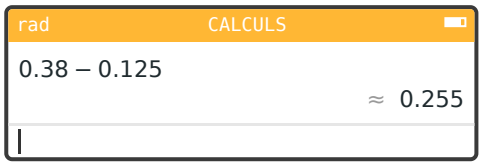
(mol)	A	B	E	H_2O
état initial	0,38	0,38	0	0
date t_1	$0{,}38 - x$	$0{,}38 - x$	x	x

$n(\text{A}) = n(\text{B}) = 0{,}38 - 0{,}125 = 0{,}255$ mol et $n(\text{E}) = n(H_2O) = 0{,}125$ mol.

À t_1 : 0,255 mol d'acide (A), 0,255 mol d'alcool (B), 0,125 mol d'ester (E), 0,125 mol d'eau, et le catalyseur.

COMPRENDRE
Le sujet réutilise ici le nom t_1, avec 4 min, alors que t_1 désignait 2 min dans le protocole. On suit l'énoncé de cette question : $t_1 = 4$ min.

À LA CALCULATRICE



4.2.2 En cinétique, la date t_1 porte un nom particulier. Quel est ce nom ?

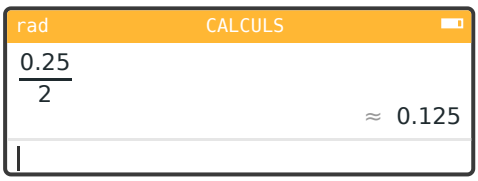
Données utiles $x_f = 0{,}25$ mol (3.2.1)

$x(t_1) = 0{,}125 \text{ mol} = \dfrac{0{,}25}{2} = \dfrac{x_f}{2}$: à t_1, l'avancement vaut la moitié de sa valeur finale.

t_1 est le **temps de demi-réaction** : $t_{1/2} = 4$ min.

PIÈGE
Le temps de demi-réaction se définit avec x_f, pas avec x_{max} : ici $x_{max}/2 = 0{,}19$ mol. Ce n'est pas non plus la moitié de la durée de la transformation.

À LA CALCULATRICE



4.2.3 Calculer le quotient de réaction Q_r pour ce mélange.

Données utiles composition à t_1 (4.2.1)

Toutes les espèces sont dans le même volume V, qui se simplifie :

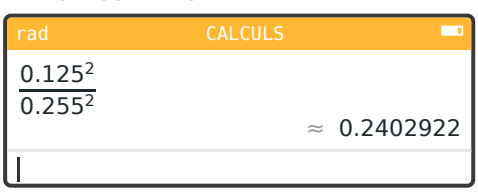
$$Q_r = \frac{[\text{E}]\,[H_2O]}{[\text{A}]\,[\text{B}]} = \frac{n(\text{E})\,n(H_2O)}{n(\text{A})\,n(\text{B})} = \frac{x^2}{(0{,}38 - x)^2}$$

$$Q_r = \frac{0{,}125^2}{0{,}255^2}$$

$Q_r = 0{,}24$

PIÈGE
Q_r est sans unité. On peut remplacer les concentrations par les quantités de matière seulement parce qu'il y a autant de facteurs au numérateur qu'au dénominateur.

À LA CALCULATRICE



4.2.4 Justifier que le mélange est encore en évolution à la date t_1.

Données utiles $Q_r = 0{,}24$ (4.2.3) ; $K = 3{,}7$

À la date t_1, $Q_r = 0{,}24 \neq K = 3{,}7$: le système n'est pas à l'équilibre.

$Q_r < K$: le système évolue encore, dans le sens direct (formation de l'ester et de l'eau).

MÉTHODE
Critère d'évolution : $Q_r < K$, sens direct ; $Q_r > K$, sens inverse ; $Q_r = K$, équilibre. L'évolution fait augmenter Q_r jusqu'à la valeur K.

4.3 Pour une date t' supérieure à 1 heure, le système chimique est en équilibre dynamique. Expliquer cette expression. Que vaut alors le quotient de réaction ?

Équilibre : à l'échelle macroscopique, la composition du système ne varie plus (les quantités de A, B, E et d'eau restent constantes).

Dynamique : à l'échelle microscopique, l'estérification et l'hydrolyse de l'ester se poursuivent, mais à la même vitesse ; chacune compense exactement l'autre.

À l'équilibre, $Q_{r,\text{éq}} = K = 3{,}7$.

COMPRENDRE

Vérification avec la courbe : pour $x_f = 0{,}25$ mol, $Q_r = \dfrac{0{,}25^2}{(0{,}38 - 0{,}25)^2} = 3{,}7$. La lecture graphique et la valeur de K sont cohérentes.

À LA CALCULATRICE

