Hydrolyse d'un ester

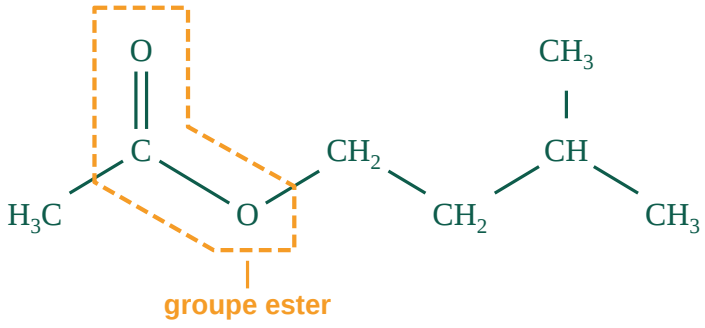
Bac S 2006 Polynésie (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1 Sur la figure 1 de l'annexe, faire apparaître le groupe caractéristique de l'éthanoate de 3-méthylbutyle et indiquer sa famille.

Le groupe caractéristique est entouré sur la figure : un carbone doublement lié à un oxygène et lié à un second oxygène, lui-même relié à une chaîne carbonée ($-COO-C$).

Groupe **ester** : la molécule appartient à la famille des **esters**.

PIÈGE
N'entourer que $C{=}O$: c'est alors un groupe carbonyle. Le groupe ester comprend aussi l'oxygène relié à la chaîne carbonée.



1 · Figure 1 de l'annexe complétée

2 Écrire l'équation de la réaction modélisant l'hydrolyse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle.

L'hydrolyse d'un ester est sa réaction avec l'eau : elle donne un acide carboxylique et un alcool.

$$CH_3COOC_5H_{11} + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_5H_{11}OH$$

COMPRENDRE
La coupure se fait entre le carbone du groupe $C{=}O$ et l'oxygène voisin : la partie « éthanoate » redonne l'acide, la partie « 3-méthylbutyle » redonne l'alcool. En formules brutes : $C_7H_{14}O_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_4O_2 + C_5H_{12}O$.

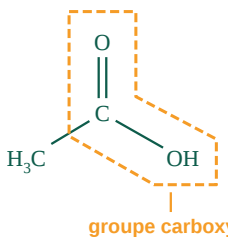
3 Nommer les espèces obtenues lors de l'hydrolyse ; pour chacune, donner la formule semi-développée, faire apparaître le groupe caractéristique et indiquer la famille.

- CH_3-COOH : **acide éthanoïque**, groupe carboxyle $-COOH$, famille des acides carboxyliques.
- $HO-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$: **3-méthylbutan-1-ol**, groupe hydroxyle $-OH$, famille des alcools.

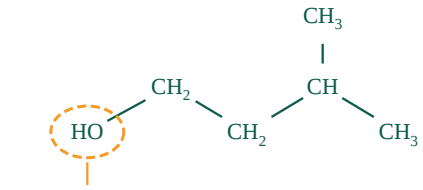
Les formules semi-développées et les groupes entourés sont sur la figure.

Produits : acide éthanoïque (acide carboxylique) et 3-méthylbutan-1-ol (alcool).

MÉTHODE
Nom d'un ester = « alcanoate d'alkyle ». Le premier mot donne l'acide (éthanoate → acide éthanoïque), le second donne l'alcool (3-méthylbutyle → 3-méthylbutan-1-ol, chaîne numérotée à partir du carbone portant OH).



acide éthanoïque
famille des acides carboxyliques



3-méthylbutan-1-ol
famille des alcools

3 · Les deux produits de l'hydrolyse

4.1 Écrire l'équation de la réaction acido-basique de titrage.

L'acide éthanoïque formé réagit avec les ions hydroxyde de la solution titrante :

$$CH_3COOH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow CH_3COO^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

PIÈGE
Faire figurer Na^+ dans l'équation : l'ion sodium est spectateur. L'espèce titrante est l'ion hydroxyde seul.

4.2 Exprimer et calculer la constante d'équilibre K de la réaction de titrage.

Données utiles $K_A = 1{,}8 \times 10^{-5}$; $K_e = 1{,}0 \times 10^{-14}$ (à 25 °C)

$$K = \frac{[CH_3COO^-]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}\,[HO^-]_{éq}}$$

On multiplie le numérateur et le dénominateur par $[H_3O^+]_{éq}$:

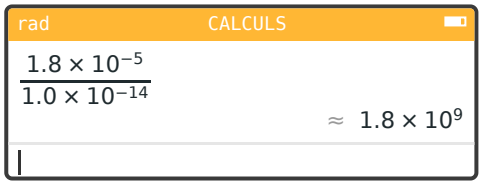
$$K = \frac{[CH_3COO^-]_{éq}\,[H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}} \times \frac{1}{[H_3O^+]_{éq}\,[HO^-]_{éq}} = \frac{K_A}{K_e}$$

$$K = \frac{1{,}8 \times 10^{-5}}{1{,}0 \times 10^{-14}}$$

$$K = \frac{K_A}{K_e} = 1{,}8 \times 10^{9}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme K_A et K_e. K est sans unité et l'eau, solvant, n'y figure pas. Une valeur aussi grande ($K > 10^4$) justifie de considérer la réaction de titrage comme totale.

À LA CALCULATRICE



4.3.1 Définir l'équivalence d'une réaction de titrage.

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage : ils sont tous deux entièrement consommés.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, le réactif limitant est l'espèce titrante ; après, c'est l'espèce titrée. L'équivalence est donc l'instant du changement de réactif limitant, ici repéré par le changement de couleur de l'indicateur.

4.3.2 À l'équivalence, exprimer la quantité de matière n_A d'acide présent à la date t dans le bécher titré en fonction de C_B et V_{BE}.

L'acide et l'ion hydroxyde réagissent mole à mole. À l'équivalence : $n_A = n(HO^-)_{\text{versé}}$.

$$n_A = C_B \times V_{BE}$$

4.3.3 En déduire la quantité de matière n d'acide qui se serait formé dans le milieu réactionnel initial à la même date, en fonction de C_B et V_{BE}.

Données utiles volume d'un bécher $V = 5{,}0$ mL ; volume du milieu réactionnel initial : 50 mL

Chaque bécher contient $V = 5{,}0$ mL du mélange, soit un dixième du volume initial : $\dfrac{50}{5{,}0} = 10$.

Le mélange entier aurait contenu, à la même date, dix fois plus d'acide : $n = 10\,n_A$.

$$n = 10\,C_B \times V_{BE}$$

PIÈGE
Dans cette relation, V_{BE} s'exprime en litres si C_B est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: les valeurs du tableau sont en millilitres.

5.1 Rappeler les caractéristiques d'une réaction d'hydrolyse d'un ester.

L'hydrolyse d'un ester est une transformation **lente** et **limitée** (non totale) : elle conduit à un état d'équilibre car la réaction inverse, l'estérification, a lieu en même temps.

COMPRENDRE
La courbe de la figure 3 le montre : il faut deux heures pour que n se stabilise presque, et la valeur atteinte reste inférieure à la quantité initiale d'ester.

5.2 Calculer les quantités de matière initiales n_{ester} et n_{eau} des réactifs mis en présence.

Données utiles $V_{\text{ester}} = 15$ mL ; volume total 50 mL ; $\rho_{\text{ester}} = 0{,}87\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}0\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $M_{\text{ester}} = 130\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{eau}} = 18{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour un liquide : $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho \times V}{M}$.

Ester : $n_{\text{ester}} = \dfrac{0{,}87 \times 15}{130} = 0{,}10$ mol.

Eau : le volume est complété à 50 mL, donc $V_{\text{eau}} = 50 - 15 = 35$ mL.

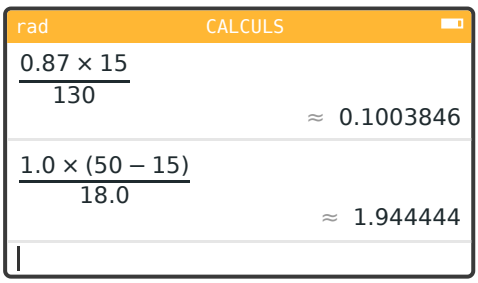
$n_{\text{eau}} = \dfrac{1{,}0 \times 35}{18{,}0} = 1{,}9$ mol.

$$n_{\text{ester}} = 0{,}10 \text{ mol} \ ; \ n_{\text{eau}} = 1{,}9 \text{ mol}$$

PIÈGE
Prendre 50 mL pour le volume d'eau : 50 mL est le volume du mélange, ester compris. Avec ρ en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, les volumes restent en millilitres.

COMPRENDRE
L'eau est en large excès, près de vingt fois plus que l'ester : l'ester est le réactif limitant.

À LA CALCULATRICE



5.3 Compléter le tableau d'avancement de la réaction d'hydrolyse (figure 2 de l'annexe), sans calculer les quantités de matière finales.

Données utiles $n_{\text{ester}} = 0{,}10$ mol et $n_{\text{eau}} = 1{,}9$ mol (5.2)

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : chaque réactif perd x, chaque produit gagne x. Le tableau complété est donné sur la figure.

État final : $0{,}10 - x_f$; $1{,}9 - x_f$; x_f ; x_f (en mol)

PIÈGE
Écrire $x_{\max}$ dans la ligne de l'état final : la transformation est limitée, l'avancement final x_f est inférieur à $x_{\max}$.

		ester	+	eau	=	acide	+	alcool
État du système	Avancement	Quantités de matière (mol)						
État initial	x = 0 mol	0,10		1,9		0		0
État intermédiaire	x (mol)	$0,10 - x$		$1,9 - x$		x		x
État final	x_f (mol)	$0,10 - x_f$		$1,9 - x_f$		x_f		x_f

5.3 · Figure 2 de l'annexe complétée

6.1 À la date $t = 120$ min, calculer le taux d'avancement final τ_1 de la réaction d'hydrolyse à l'aide de la courbe $n = f(t)$.

Données utiles $n_{ester} = 0,10$ mol (5.2) ; figure 3 de l'annexe

Par définition : $\tau_1 = \dfrac{x_f}{x_{max}}$.

Si la transformation était totale, l'ester (réactif limitant) serait entièrement consommé : $x_{max} = n_{ester} = 0,10$ mol.

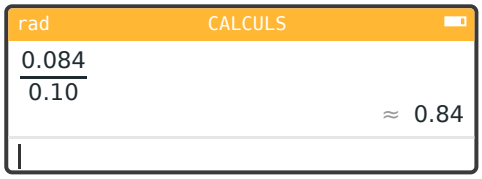
D'après le tableau d'avancement, la quantité d'acide formé est $n = x$.
Lecture sur la courbe à $t = 120$ min : $x_f = n = 0,084$ mol.

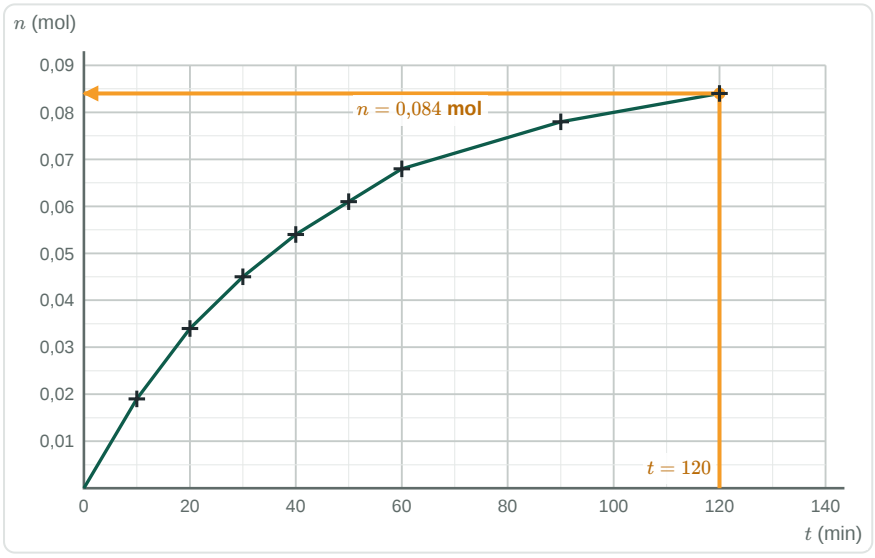
$$\tau_1 = \frac{0,084}{0,10} = 0,84$$

$\tau_1 = 0,84$, soit 84 %

COMPRENDRE
$\tau_1 < 1$ confirme que la transformation est limitée. Le taux est élevé parce que l'eau est en large excès : avec un mélange équimolaire, il serait bien plus faible.

À LA CALCULATRICE





6.1 · Figure 3 du sujet : lecture de n à $t = 120$ min

6.2 Comment peut-on augmenter le taux d'avancement final de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle ?

Il faut déplacer l'équilibre dans le sens de l'hydrolyse :

- en augmentant encore l'excès d'eau par rapport à l'ester ;
- en éliminant l'un des produits (acide ou alcool) au fur et à mesure de sa formation, par exemple par distillation si sa température d'ébullition est la plus basse du mélange.

Mettre un réactif (l'eau) en plus large excès, ou retirer un produit du milieu au cours de la transformation.

PIÈGE
Proposer de chauffer ou d'ajouter un catalyseur : l'état final est atteint plus vite, mais le taux d'avancement final de cette transformation ne change pas.