2003 Pondichéry I. Étude d'une estérification (6 points)

Données :

- pK_A (CH_3COOH / CH_3COO^-) = 4,8 ; pKe = 14 .
- Masses atomiques molaires: H = 1 $g.mol^{-1}$; C = 12 $g.mol^{-1}$; O = 16 $g.mol^{-1}$.
- Masse volumique du propan-1-ol : 0,80 $g.cm^{-3}$.

On étudie la cinétique de la formation d'un ester à partir d'acide éthanoïque et de propan-1-ol.
On maintient, à la température constante θ, sept erlenmeyers numérotés 1, 2 ,3...7, contenant chacun un mélange de 0,500 mol d'acide éthanoïque et de 0,500 mol de propan-1-ol.
Ces erlenmeyers sont tous préparés à l'instant t = 0 et on dose d'heure en heure l'acide restant dans le mélange. On peut ainsi en déduire la quantité de matière d'ester formé:

à t = 1 h , dosage de l'erlenmeyer n°1,

à t = 2 h , dosage de l'erlenmeyer n°2 , etc.

1) La réaction d'estérification

a) En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction d'estérification et nommer l'ester formé.

b) On dispose d'un flacon de propan-1-ol pur. Quel volume de cet alcool doit-on verser dans chacun des sept erlenmeyers ?

c) Exprimer la quantité de matière d'ester formé dans un erlenmeyer à une date t en fonction de la quantité de matière d'acide restant.

2) Titrage de l'acide restant :

Mode opératoire :

A la date t considérée, le contenu de l'erlenmeyer est versé dans une fiole jaugée puis dilué avec de l'eau distillée pour obtenir 100 mL de solution. On en prélève 5 mL que l'on verse dans un becher. On titre cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration c_b = 1,0 $mol.L^{-1}$. On en déduit la quantité de matière d'acide restant dans le bécher puis dans les 100 mL de départ, ce qui permet de déterminer la quantité d'ester au temps t dans les 100 mL de départ.

a) Écrire l'équation chimique de la réaction de titrage.

b) Rappeler la définition de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque.
En déduire l'expression de la constante d'équilibre K associée à la réaction de titrage. Calculer la valeur numérique de K.
Cette réaction de titrage peut-elle être considérée comme totale ?

c) Pour l'erlenmeyer n°1 (t = 1 h), le volume de solution de soude versé pour atteindre l'équivalence est de 14,2 mL. En déduire la quantité de matière d'acide restant dans l'erlenmeyer et la quantité de matière d'ester formé.

3) Cinétique de la réaction d'estérification:

Le titrage des solutions contenues dans les sept erlenmeyers précédents a permis le tracé de la courbe donnée en annexe 1.
L'avancement de la réaction est défini par la quantité de matière x d'ester formé.

a) Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système.
Déterminer l'avancement maximal x_{max} ainsi que l'avancement à l'équilibre x_{eq} .Comparer ces deux valeurs et déterminer le rendement ρ de la réaction.

b) Rappeler l'expression de la vitesse volumique v d'une réaction.
Quelle interprétation géométrique ou graphique peut-on en donner ?
Comment cette vitesse évolue-t-elle au cours de la transformation ? Justifier.

c) Calculer la constante d'équilibre K' de cette réaction d'estérification.

d) Pour déplacer l'équilibre, on ajoute une mole d'acide supplémentaire. Calculer le quotient de réaction Qr et déterminer le sens de l'évolution du système.
Déterminer les nouvelles valeurs de l'avancement à l'équilibre et du rendement de la réaction.

ANNEXE 1

(Cinétique de la réaction d'estérification).

x ester = f(t)

