Etude d'une esterification

Bac S 2003 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 2 **6 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.a Écrire, en formules semi-développées, l'équation de la réaction d'estérification et nommer l'ester formé.

L'acide éthanoïque réagit avec le propan-1-ol pour donner un ester et de l'eau :

$$CH_3-COOH + CH_3-CH_2-CH_2-OH \rightleftharpoons CH_3-COO-CH_2-CH_2-CH_3 + H_2O$$

L'ester formé est l'**éthanoate de propyle**.

PIÈGE
Oublier la molécule d'eau, ou écrire une flèche simple : la transformation est limitée, on écrit une double flèche (ou le signe « = »).

MÉTHODE
Nom d'un ester : la partie issue de l'acide prend la terminaison « -oate » (éthanoate), suivie du nom du groupe alkyle apporté par l'alcool (propyle).

1.b Quel volume de propan-1-ol pur doit-on verser dans chacun des sept erlenmeyers ?

Données utiles $n = 0{,}500$ mol ; $\rho = 0{,}80\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; $M(\text{H}) = 1$, $M(\text{C}) = 12$, $M(\text{O}) = 16\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le propan-1-ol a pour formule brute C_3H_8O : $M = 3\times 12 + 8\times 1 + 16 = 60\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

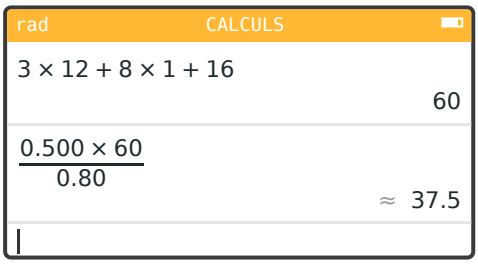
Masse à prélever : $m = n\,M$; volume correspondant : $V = \dfrac{m}{\rho} = \dfrac{n\,M}{\rho}$

$$V = \frac{0{,}500\times 60}{0{,}80} = 37{,}5\ \text{cm}^3$$

$V \approx 38$ mL de propan-1-ol (soit 37,5 mL avant arrondi)

COMPRENDRE
La masse volumique n'est donnée qu'avec deux chiffres significatifs : le résultat n'en mérite pas plus, d'où 38 mL. On rappelle que $1\ \text{cm}^3 = 1$ mL.

À LA CALCULATRICE



1.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.

D'après l'équation, la formation d'une mole d'ester consomme une mole d'acide. À la date t, la quantité d'acide consommé est donc égale à la quantité d'ester formé :

$n_{\text{acide initial}} - n_{\text{acide restant}}(t) = n_{\text{ester}}(t)$, avec $n_{\text{acide initial}} = 0{,}500$ mol.

$n_{\text{ester}}(t) = 0{,}500 - n_{\text{acide restant}}(t)$ (en mol)

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

L'acide éthanoïque restant réagit avec les ions hydroxyde de la solution d'hydroxyde de sodium :

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

PIÈGE
Faire figurer Na^+ dans l'équation : cet ion est spectateur. L'espèce titrante est l'ion hydroxyde HO^-.

2.b Rappeler la définition de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque. En déduire l'expression de la constante d'équilibre K de la réaction de titrage, calculer K et dire si cette réaction peut être considérée comme totale.

Données utiles $\mathrm{p}K_A = 4{,}8$; $\mathrm{p}K_e = 14$

La constante d'acidité K_A est la constante d'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau :

$$\mathrm{CH_3COOH} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{CH_3COO^-} + \mathrm{H_3O^+}$$

$$K_A = \frac{[\mathrm{CH_3COO^-}]_{éq}\,[\mathrm{H_3O^+}]_{éq}}{[\mathrm{CH_3COOH}]_{éq}}$$

Pour la réaction de titrage (2.a) :

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

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

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

On reconnaît K_A et le produit ionique de l'eau $K_e = [\mathrm{H_3O^+}]_{éq}\,[\mathrm{HO^-}]_{éq}$:

$$K = \frac{K_A}{K_e} = \frac{10^{-\mathrm{p}K_A}}{10^{-\mathrm{p}K_e}} = 10^{\mathrm{p}K_e - \mathrm{p}K_A} = 10^{14-4{,}8} = 10^{9{,}2}$$

$K = 1{,}6 \times 10^9$: K est très grande ($K > 10^4$), la réaction de titrage peut être considérée comme **totale**.

PIÈGE
Inverser le rapport et écrire $K = K_e/K_A$: on trouverait $6{,}3 \times 10^{-10}$, valeur absurde pour une réaction qui sert de support à un titrage.

MÉTHODE
Autre voie : la réaction de titrage est la somme de la réaction de l'acide avec l'eau (K_A) et de l'inverse de l'autoprotolyse de l'eau ($1/K_e$) ; les constantes se multiplient.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS
$10^{14-4.8}$
$\approx 1.584893 \times 10^9$

2.c Pour l'erlenmeyer n°1 ($t = 1$ h), déduire du volume de soude versé à l'équivalence la quantité de matière d'acide restant dans l'erlenmeyer et la quantité de matière d'ester formé.

Données utiles $c_b = 1{,}0\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_{éq} = 14{,}2$ mL ; prise d'essai de 5 mL prélevée dans 100 mL de solution ; relation de la question 1.c

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage (une mole d'acide pour une mole de $\mathrm{HO^-}$). Dans le bécher :

$$n_{\text{acide, bécher}} = c_b\,V_{éq} = 1{,}0 \times 14{,}2 \times 10^{-3} = 1{,}42 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$$

Le bécher contient 5 mL des 100 mL de solution, soit une fraction $\frac{5}{100} = \frac{1}{20}$ du contenu de l'erlenmeyer. La dilution ne change pas la quantité d'acide, donc :

$$n_{\text{acide restant}} = 20 \times 1{,}42 \times 10^{-2} = 0{,}284\ \mathrm{mol}$$

D'après 1.c : $n_{\text{ester}} = 0{,}500 - 0{,}284 = 0{,}216\ \mathrm{mol}$

À $t = 1$ h : $n_{\text{acide restant}} = 0{,}284$ mol et $n_{\text{ester}} = 0{,}216$ mol

PIÈGE
S'arrêter à la quantité d'acide dans le bécher. La prise d'essai ne représente qu'un vingtième de la solution : il faut multiplier par 20 pour revenir à l'erlenmeyer.

COMPRENDRE
On garde trois chiffres, comme $V_{éq}$, pour retrouver le premier point de la courbe de l'annexe (0,216 mol à 1 h). En toute rigueur, c_b donnée à deux chiffres conduirait à 0,28 mol et 0,22 mol.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS
$1.0 \times 14.2 \times 10^{-3}$
≈ 0.0142
$20 \times 1.0 \times 14.2 \times 10^{-3}$
≈ 0.284
$0.500 - 0.284$
≈ 0.216

3.a Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminer l'avancement maximal x_{max} et l'avancement à l'équilibre $x_{éq}$, les comparer et déterminer le rendement ρ de la réaction.

Données utiles 0,500 mol d'acide et 0,500 mol d'alcool au départ ; courbe $x = f(t)$ de l'annexe 1

Quantités de matière en mol :

État	acide	+ alcool	⇌ ester	+ eau
initial ($x = 0$)	0,500	0,500	0	0
en cours (x)	$0{,}500 - x$	$0{,}500 - x$	x	x
équilibre ($x_{éq}$)	$0{,}500 - x_{éq}$	$0{,}500 - x_{éq}$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

Avancement maximal : si la transformation était totale, les deux réactifs, introduits en proportions stœchiométriques, seraient entièrement consommés : $0{,}500 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 0{,}500$ mol.

Avancement à l'équilibre : la courbe de l'annexe atteint un palier, sur lequel on lit $x_{éq} = 0{,}335$ mol.

Comparaison : $x_{éq} < x_{max}$, la transformation est **limitée** (non totale).

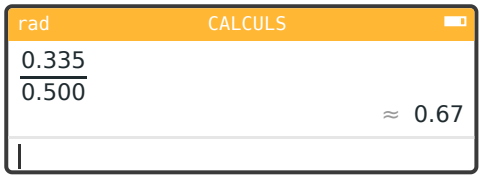
Rendement : $\rho = \dfrac{x_{éq}}{x_{max}} = \dfrac{0{,}335}{0{,}500} = 0{,}67$

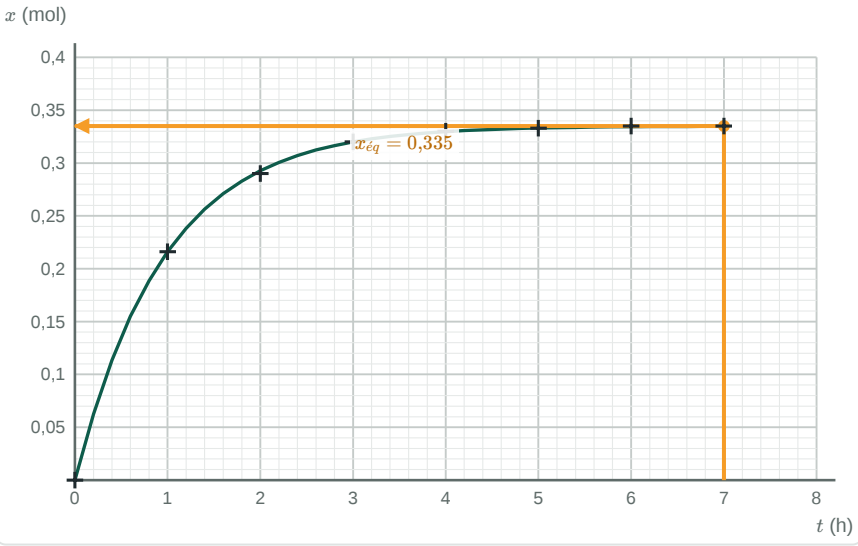
$x_{max} = 0{,}500$ mol ; $x_{éq} = 0{,}335$ mol ; $\rho = 67\ \%$

PIÈGE
Lire $x_{éq}$ au dernier point sans vérifier que la courbe est devenue horizontale. Ici les points à 6 h et 7 h sont à la même ordonnée : l'équilibre est bien atteint.

COMPRENDRE
Un rendement de 67 % est la valeur classique pour un mélange équimolaire d'un acide carboxylique et d'un alcool primaire : c'est un bon moyen de contrôler la lecture du palier.

À LA CALCULATRICE





3.a · Annexe 1 : lecture du palier, $x_{éq} = 0{,}335$ mol

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

Expression : $v = \dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, où V est le volume du mélange réactionnel et x l'avancement.

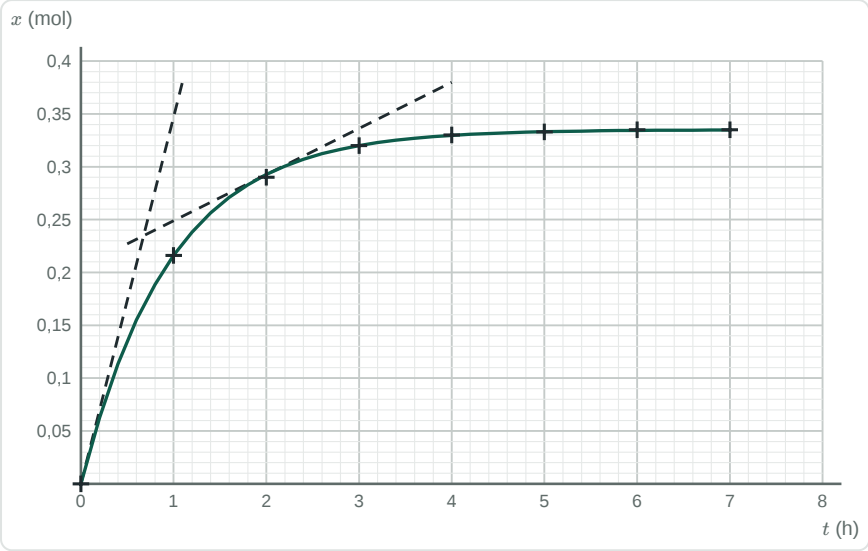
Interprétation graphique : $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ à la date t est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ en ce point. La vitesse volumique est donc proportionnelle à la pente de cette tangente.

Évolution : la tangente est de moins en moins inclinée quand t augmente, puis devient horizontale sur le palier.

La vitesse volumique est maximale à $t = 0$, **diminue** au cours du temps et s'annule quand l'équilibre est atteint (vers 6 h).

PIÈGE
Confondre « la vitesse diminue » et « x diminue ». L'avancement augmente sans cesse jusqu'au palier ; c'est sa pente qui décroît.

COMPRENDRE
Cause de cette diminution : les concentrations des réactifs baissent au fil de la transformation, et la concentration des réactifs est un facteur cinétique.



3.b · Annexe 1 : tangentes à $t = 0$ et à $t = 2$ h, de moins en moins inclinées

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

Données utiles $x_{éq} = 0{,}335$ mol (3.a) ; composition à l'équilibre donnée par le tableau de la question 3.a

L'eau n'est pas ici le solvant : c'est un produit, elle figure dans l'expression de K'. Toutes les espèces sont dans le même volume V, qui se simplifie :

$$K' = \frac{[\text{ester}]_{éq}\,[\text{eau}]_{éq}}{[\text{acide}]_{éq}\,[\text{alcool}]_{éq}} = \frac{n_{\text{ester}}\,n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}}\,n_{\text{alcool}}} = \frac{x_{éq}^2}{(0{,}500 - x_{éq})^2}$$

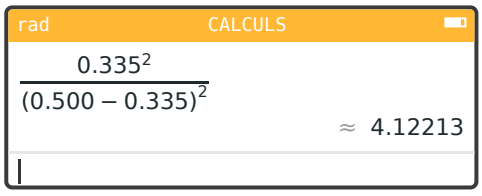
$$K' = \frac{0{,}335^2}{(0{,}500 - 0{,}335)^2} = \frac{0{,}335^2}{0{,}165^2}$$

$K' = 4{,}12$ (sans unité)

PIÈGE

Retirer l'eau de l'expression par habitude des solutions aqueuses : on obtiendrait une constante fausse et qui dépendrait du volume.

À LA CALCULATRICE



3.d On ajoute une mole d'acide au système à l'équilibre. Calculer le quotient de réaction Q_r et déterminer le sens d'évolution du système, puis les nouvelles valeurs de l'avancement à l'équilibre et du rendement.

Données utiles état d'équilibre de la question 3.a ; $K' = 4{,}12$ (3.c) ; $x_{max} = 0{,}500$ mol

Juste après l'ajout, le mélange contient 0,335 mol d'ester, 0,335 mol d'eau, 0,165 mol d'alcool et $0{,}165 + 1 = 1{,}165$ mol d'acide.

$$Q_r = \frac{n_{\text{ester}}\, n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}}\, n_{\text{alcool}}} = \frac{0{,}335^2}{1{,}165 \times 0{,}165} = 0{,}58$$

$Q_r < K'$: le système évolue dans le **sens direct**, celui de la formation de l'ester et de l'eau.

Nouvel équilibre. On garde x = quantité totale d'ester formé ; tout se passe comme si l'on était parti de 1,500 mol d'acide et 0,500 mol d'alcool :

$$K' = \frac{x_{éq}^2}{(1{,}500 - x_{éq})(0{,}500 - x_{éq})} = 4{,}12$$

$x_{éq}^2 = 4{,}12\,(0{,}750 - 2{,}000\,x_{éq} + x_{éq}^2)$, soit $3{,}12\,x_{éq}^2 - 8{,}24\,x_{éq} + 3{,}09 = 0$

$\Delta = 8{,}24^2 - 4 \times 3{,}12 \times 3{,}09 = 29{,}3$; les deux racines sont :

$x_1 = \dfrac{8{,}24 + \sqrt{29{,}3}}{2 \times 3{,}12} = 2{,}19$ mol, impossible car supérieure à $x_{max} = 0{,}500$ mol (l'alcool reste limitant) ;

$x_2 = \dfrac{8{,}24 - \sqrt{29{,}3}}{2 \times 3{,}12} = 0{,}45$ mol.

Rendement : $\rho = \dfrac{0{,}45}{0{,}500} = 0{,}90$

$Q_r = 0{,}58 < K'$: sens direct ; nouvel équilibre $x_{éq} = 0{,}45$ mol ; rendement $\rho = 90\ \%$

PIÈGE
Garder 0,500 mol d'acide dans Q_r ou dans le nouveau bilan. Après l'ajout, l'acide vaut 1,165 mol à l'instant de l'ajout, et $1{,}500 - x$ dans le tableau complet.

COMPRENDRE
Mettre un réactif en excès déplace l'équilibre dans le sens direct : le rendement, calculé par rapport au réactif limitant (l'alcool), passe de 67 % à 90 %. La constante K', elle, n'a pas changé.

MÉTHODE
Sens d'évolution : comparer Q_r à K. Si $Q_r < K$, sens direct ; si $Q_r > K$, sens inverse ; si $Q_r = K$, le système est à l'équilibre.

À LA CALCULATRICE

