Hydrolyses des esters

Bac S 2011 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 Écrire, avec les formules semi-développées, l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate de benzyle. Nommer les produits formés.

L'hydrolyse coupe l'ester en un acide carboxylique et un alcool :

$$CH_3-COO-CH_2-C_6H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3-COOH + C_6H_5-CH_2-OH$$

Produits : l'**acide éthanoïque** CH_3-COOH et l'**alcool benzylique** $C_6H_5-CH_2-OH$.

MÉTHODE
Dans le nom d'un ester, « éthanoate » désigne la partie venue de l'acide (acide éthanoïque) et « de benzyle » la partie venue de l'alcool (alcool benzylique, donné dans l'énoncé).

1.1.2 Donner deux caractéristiques de cette réaction.

L'hydrolyse d'un ester est une réaction **lente** et **limitée** (non totale : elle aboutit à un état d'équilibre).

COMPRENDRE
Elle est limitée par la réaction inverse, l'estérification : l'acide et l'alcool formés redonnent de l'ester et de l'eau. Dans l'état final, les quatre espèces coexistent.

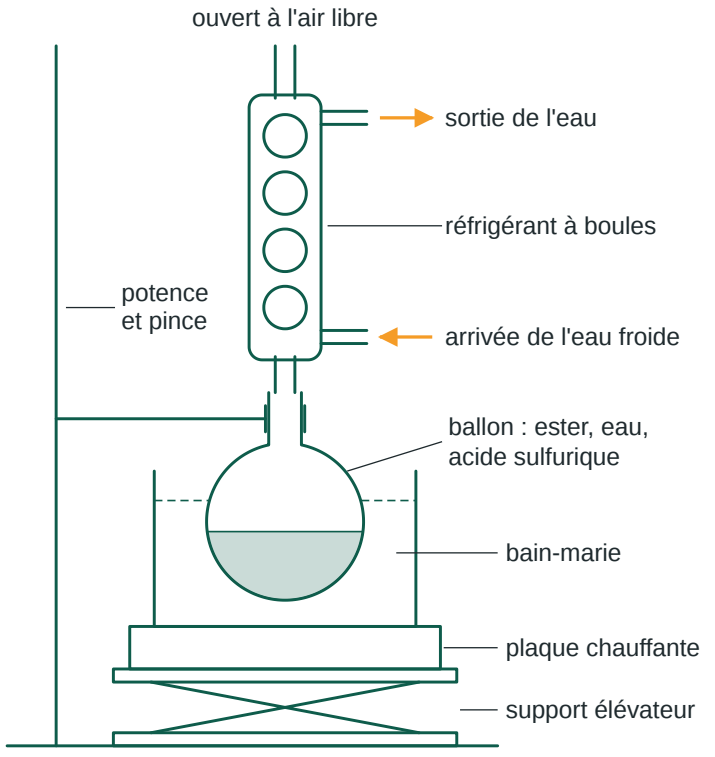
1.2.1 Schématiser le montage utilisé. Quel est l'intérêt de ce montage ?

Le montage est un chauffage à reflux (schéma ci-dessous).

Chauffer accélère la réaction, car la température est un facteur cinétique. Les vapeurs qui s'élèvent se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon.

Le chauffage à reflux accélère la réaction **sans perte de matière**.

PIÈGE
Sur le schéma, l'eau entre par le bas du réfrigérant et sort par le haut, et le sommet du réfrigérant reste ouvert : un montage bouché serait dangereux (surpression).



1.2.1 · Montage de chauffage à reflux

1.2.2 Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

L'acide sulfurique est un **catalyseur** : il augmente la vitesse de la réaction sans figurer dans son équation.

COMPRENDRE
Un catalyseur ne modifie pas l'état final : l'équilibre est atteint plus vite, mais le rendement reste le même.

1.3.1 Compléter littéralement le tableau d'avancement de l'annexe I.

Les deux réactifs sont introduits en même quantité n_0 et tous les nombres stœchiométriques valent 1.

Dans l'état final : $n_0 - x_f$ pour l'ester et pour l'eau, x_f pour l'acide et pour l'alcool.

Équation chimique		Ester + H_2O = CH_3COOH + $C_6H_5CH_2OH$			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	n_0	n_0	0	0
État intermédiaire	x	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x
État final	x_f	$n_0 - x_f$	$n_0 - x_f$	x_f	x_f

1.3.1 · Annexe I complétée (ce que l'élève écrit est en orange)

1.3.2 Définir le taux d'avancement τ de la réaction.

Le taux d'avancement final est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}}$.

Si la réaction était totale, les réactifs seraient entièrement consommés : $n_0 - x_{max} = 0$, donc $x_{max} = n_0$.

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{x_f}{n_0}$$

1.3.3 Donner l'expression de la constante d'équilibre K. Montrer que $K = \dfrac{\tau^2}{(1-\tau)^2}$.

À l'équilibre, en notant V le volume du mélange :

$$K = \frac{[CH_3COOH]_f\,[C_6H_5CH_2OH]_f}{[\text{ester}]_f\,[H_2O]_f} = \frac{\frac{x_f}{V} \times \frac{x_f}{V}}{\frac{n_0 - x_f}{V} \times \frac{n_0 - x_f}{V}} = \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2}$$

Or $x_f = \tau\, n_0$ (1.3.2) :

$$K = \frac{\tau^2 n_0^2}{(n_0 - \tau\, n_0)^2} = \frac{\tau^2 n_0^2}{n_0^2\,(1-\tau)^2}$$

$$K = \frac{\tau^2}{(1-\tau)^2}$$

PIÈGE
Ici l'eau est un réactif introduit en quantité n_0, pas le solvant : sa concentration figure dans K. L'oublier donne une expression fausse.

1.3.4 Vérifier que le rendement de la réaction est pratiquement égal à 33 %.

Données utiles $K = 0{,}25$; $K = \dfrac{\tau^2}{(1-\tau)^2}$ (1.3.3)

τ et $1-\tau$ sont positifs, on prend la racine carrée : $\sqrt{K} = \dfrac{\tau}{1-\tau}$, soit $\sqrt{K} - \sqrt{K}\,\tau = \tau$, d'où

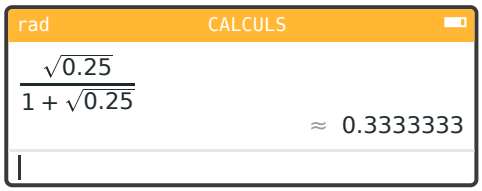
$$\tau = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}} = \frac{\sqrt{0{,}25}}{1+\sqrt{0{,}25}} = \frac{0{,}50}{1{,}50} = 0{,}33$$

Le rendement est le quotient de la quantité d'acide (ou d'alcool) obtenue par la quantité maximale attendue : $\dfrac{x_f}{x_{max}} = \tau$.

Rendement $= \tau = 0{,}33$, soit $33\ \%$: valeur attendue retrouvée.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $K = 0{,}25$. Un mélange équimolaire d'ester et d'eau ne s'hydrolyse qu'au tiers : c'est pour cela qu'on cherche à déplacer l'équilibre (question 1.4).

À LA CALCULATRICE



1.4 Comment évolue le rendement de la réaction lorsqu'on extrait l'alcool du milieu réactionnel ?

Retirer l'alcool diminue sa concentration, donc le quotient de réaction $Q_r = \dfrac{[\text{acide}]\,[\text{alcool}]}{[\text{ester}]\,[\text{eau}]}$ devient inférieur à K.

Le système évolue alors dans le sens direct, celui de l'hydrolyse : il se forme davantage de produits et x_f augmente.

Extraire l'alcool **augmente le rendement** de l'hydrolyse.

MÉTHODE
Pour prévoir un sens d'évolution, comparer Q_r à K : si $Q_r < K$, sens direct ; si $Q_r > K$, sens inverse. Éliminer un produit ou mettre un réactif en excès améliore le rendement.

2.1 En exploitant le texte, donner l'intérêt d'une hydrolyse en milieu basique.

D'après le texte, l'ion carboxylate formé ne réagit pas avec l'alcool : la réaction inverse (estérification) n'a pas lieu.

L'hydrolyse basique est **totale** : tout l'ester est consommé, alors que l'hydrolyse par l'eau est limitée (33 % ici).

2.2.1 Écrire la relation entre $n(\text{HO}^-)_{restant}$ et l'avancement x de la réaction à la date t.

Données utiles tableau de l'annexe : $n(\text{HO}^-)_{restant} = 10 \times 10^{-3}$ mol à $t = 0$

Équation :
$\text{CH}_3\text{–COO–CH}_2\text{–C}_6\text{H}_5 + \text{HO}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{–COO}^- + \text{C}_6\text{H}_5\text{–CH}_2\text{–OH}$

Un ion hydroxyde est consommé chaque fois que la réaction avance d'une mole. En notant $n_i(\text{HO}^-)$ la quantité initiale :

$n(\text{HO}^-)_{restant} = n_i(\text{HO}^-) - x$, avec $n_i(\text{HO}^-) = 10 \times 10^{-3}$ mol

COMPRENDRE
Les quantités du tableau sont celles d'un prélèvement de 20,0 mL, puisque ce sont les prélèvements qui sont dosés. L'avancement x est donc lui aussi rapporté à 20,0 mL.

2.2.2 En déduire les valeurs manquantes de x dans le tableau de l'annexe I, aux dates $t = 4$ min et $t = 6$ min.

Données utiles $n(\text{HO}^-)_{restant} = 7{,}3 \times 10^{-3}$ mol à 4 min et $5{,}8 \times 10^{-3}$ mol à 6 min ; relation de la question 2.2.1

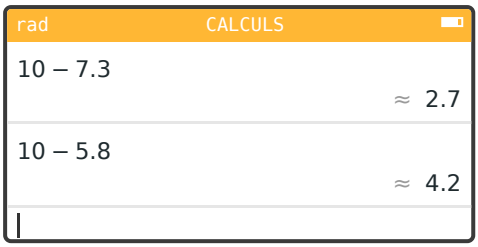
$x = n_i(\text{HO}^-) - n(\text{HO}^-)_{restant}$

À $t = 4$ min : $x = 10 \times 10^{-3} - 7{,}3 \times 10^{-3} = 2{,}7 \times 10^{-3}$ mol

À $t = 6$ min : $x = 10 \times 10^{-3} - 5{,}8 \times 10^{-3} = 4{,}2 \times 10^{-3}$ mol

Dans le tableau (en 10^{-3} mol) : $x(4\text{ min}) = 2{,}7$ et $x(6\text{ min}) = 4{,}2$

À LA CALCULATRICE



2.2.3 Déterminer la valeur finale x_f de l'avancement, sachant que la masse d'éthanoate de benzyle utilisée pour le mélange réactionnel est égale à 10,0 g.

Données utiles $m = 10{,}0$ g d'ester dans $V = 200$ mL ; prélèvements de 20,0 mL ; $M = 150\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Un prélèvement de 20,0 mL représente le dixième du mélange : il contient $m' = \dfrac{10{,}0}{10} = 1{,}00$ g d'ester.

Les ions hydroxyde sont en excès et la réaction est totale : l'ester, réactif limitant, est entièrement consommé.

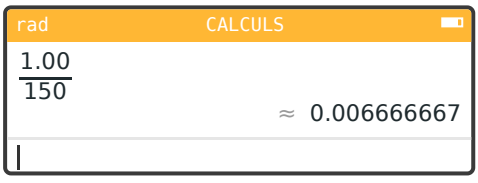
$$x_f = n_i(\text{ester}) = \frac{m'}{M} = \frac{1{,}00}{150} = 6{,}67 \times 10^{-3}\ \text{mol}$$

$x_f = 6{,}67 \times 10^{-3}\ \text{mol} = 6{,}67\ \text{mmol}$

PIÈGE
Calculer $\dfrac{10{,}0}{150} = 66{,}7$ mmol : c'est l'avancement final pour les 200 mL, incompatible avec le tableau, où x ne dépasse pas 6,2 mmol.

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme m et M. Vérification : 6,67 mmol reste inférieur aux 10 mmol d'ions hydroxyde, qui sont bien en excès.

À LA CALCULATRICE



2.3.1 Définir le temps de demi-réaction et le déterminer à partir du graphique de l'annexe I.

Données utiles $x_f = 6{,}67$ mmol (2.2.3)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

$\dfrac{x_f}{2} = \dfrac{6{,}67}{2} = 3{,}33$ mmol

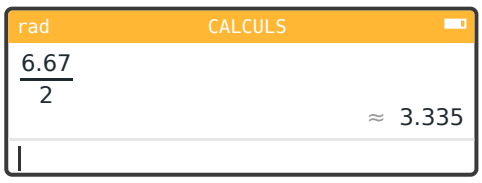
On place les deux points manquants, on trace la courbe qui passe au plus près des points, puis on lit l'abscisse du point d'ordonnée 3,33 mmol.

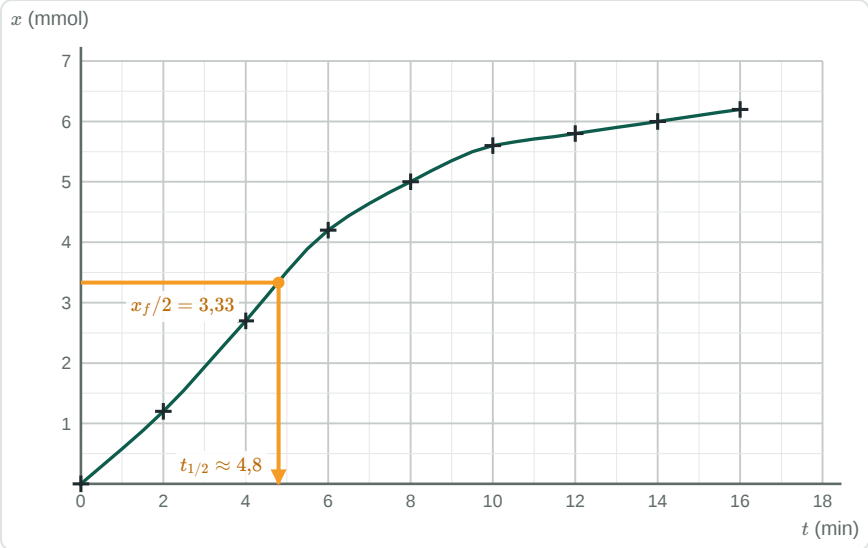
$t_{1/2} \approx 4{,}8$ min

PIÈGE
Prendre la moitié de la dernière valeur du tableau (6,2 mmol) : à 16 min la réaction n'est pas terminée. C'est $x_f = 6{,}67$ mmol qu'il faut diviser par deux.

COMPRENDRE
Une lecture graphique dépend du tracé : toute valeur comprise entre 4,5 et 5 min environ est acceptable si les traits de construction figurent sur l'annexe.

À LA CALCULATRICE





2.3.1 · Annexe I : courbe tracée et lecture de $t_{1/2}$

2.3.2 Comment varie la vitesse de réaction au cours du temps ? Pourquoi ?

La vitesse de réaction est proportionnelle au coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$. Les tangentes sont de moins en moins inclinées quand t augmente.

La vitesse **diminue** au cours du temps, car les réactifs sont consommés : leur concentration, facteur cinétique, diminue.

COMPRENDRE
Le point à 2 min se situe un peu sous la tendance (pente plus faible au tout début) : c'est une dispersion expérimentale. Au-delà de 6 min, le ralentissement est net.

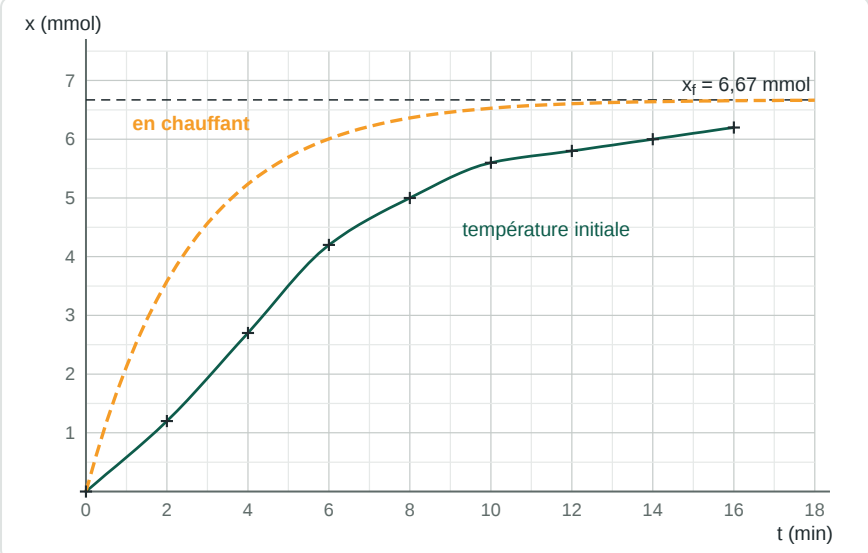
2.3.3 Représenter sur le graphique l'allure de la courbe que l'on obtiendrait en chauffant le mélange réactionnel.

La température est un facteur cinétique : en chauffant, la réaction est plus rapide, donc la courbe monte plus vite (tangente à l'origine plus inclinée, $t_{1/2}$ plus petit).

L'état final ne change pas : la réaction est totale et la quantité d'ester est la même.

La nouvelle courbe passe **au-dessus** de la première et tend vers la **même limite** $x_f = 6{,}67$ mmol.

PIÈGE
Tracer une courbe qui dépasse x_f : chauffer change la durée de la transformation, pas la quantité de produit formé.



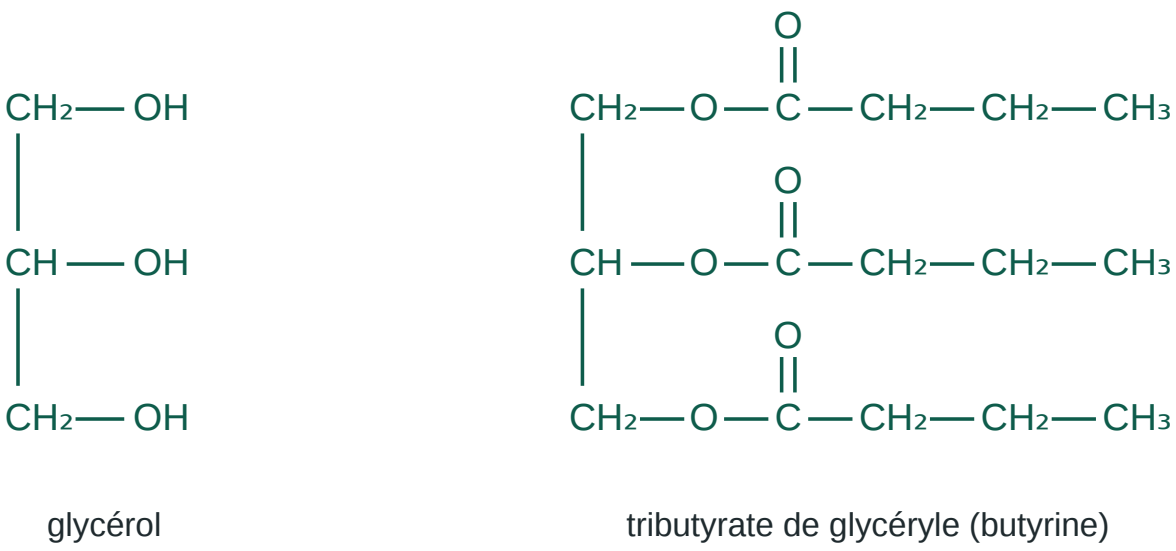
2.3.3 · Annexe I : en orange, l'allure de la courbe obtenue en chauffant

3.1 Écrire la formule semi-développée du glycérol (propan-1,2,3-triol) ainsi que celle du tributyrate de glycéryle.

Le glycérol est une chaîne de trois atomes de carbone portant chacun un groupe hydroxyle.

L'acide butyrique (acide butanoïque) a pour formule $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$, donc R désigne $CH_3-CH_2-CH_2-$.
Le tributyrate de glycéryle est le triester du glycérol et de cet acide : chaque groupe $-OH$ est remplacé par $-O-CO-R$.

Glycérol : $CH_2OH-CHOH-CH_2OH$; butyrine : trois groupes $-O-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ sur la même chaîne (voir figure).



glycérol — tributyrate de glycéryle (butyrine)

3.1 · Glycérol et tributyrate de glycéryle

3.2 Quel est l'intérêt de l'opération de relargage, qui consiste à ajouter de l'eau salée au mélange réactionnel ?

D'après le texte, le savon (carboxylate de potassium) est moins soluble dans l'eau salée que dans l'eau.

Le relargage fait **précipiter le savon** : il se sépare du mélange et on le récupère par filtration.

COMPRENDRE
Le glycérol et l'excès d'hydroxyde de potassium restent en solution : le relargage sert donc aussi à séparer le savon des autres espèces.