EXERCICE 1 (9 points)
UNE SÉRIE D'EXPÉRIENCES HISTORIQUES : LA RÉACTION D'ESTÉRIFICATION ÉTUDIÉE PAR MARCELLIN BERTHELOT

Marcellin Berthelot (1827-1907), auteur de nombreuses découvertes en chimie, est considéré comme l'un des plus grands scientifiques français du dix-neuvième siècle. Avec l'aide de son élève, Léon Péan de Saint-Gilles, il a étudié de manière approfondie la réaction entre un alcool et un acide carboxylique.

L'objectif de cet exercice est de montrer comment la technique du dosage par titrage a permis à Marcellin Berthelot de mettre en évidence les notions de cinétique chimique et d'équilibre chimique.

1. Dosage par titrage.

Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont réalisé un mélange contenant les mêmes quantités de matière en acide éthanoïque et en éthanol laissé à la température ambiante de 20 °C. Il s'est formé de l'éthanoate d'éthyle et de l'eau. La transformation d'estérification qui s'est déroulée était très lente. Elle peut être modélisée par l'équation de réaction suivante :

$$CH_3COOH(\ell) + C_2H_5OH(\ell) \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5(\ell) + H_2O(\ell)$$

Q1. Représenter la formule semi-développée de l'acide éthanoïque. Entourer et nommer le groupe caractéristique de la molécule. Nommer la famille fonctionnelle à laquelle appartient l'éthanoate d'éthyle.

La transformation s'étant poursuivie pendant quinze jours, un échantillon du mélange réactionnel a alors été prélevé afin de connaître l'évolution des quantités de matière des espèces chimiques en jeu. Pour Marcellin Berthelot : « *C'est évidemment l'acide qu'il faut déterminer. On transvase (l'échantillon) dans un vase à fond plat. On ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol et l'on verse de l'eau de baryte avec une burette graduée jusqu'à ce que la teinte rose du tournesol ait viré au bleu franc.* »

Données :
- Le vase à fond plat est un erlenmeyer ;
- La teinture de tournesol est un indicateur coloré acido-basique ;
- L'eau de baryte est une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum : elle contient les ions baryum $Ba^{2+}(aq)$, spectateurs, et les ions hydroxyde $HO^-(aq)$;
- Couples acide / base mis en jeu : $CH_3CO_2H(\ell)$ / $CH_3CO_2^-(aq)$; $H_2O(\ell)$ / $HO^-(aq)$.

Q2. Faire un schéma du dosage par titrage réalisé en y indiquant les positions de la solution titrante et de la solution titrée.

Q3. Écrire l'équation de réaction qui modélise la transformation lors du dosage par titrage entre l'acide éthanoïque présent dans l'échantillon et les ions hydroxyde provenant de la burette. Citer au moins une caractéristique que doit posséder toute réaction utilisée pour un dosage par titrage.

Q4. Indiquer la teinte de la forme acide de l'indicateur coloré.

On considère une solution titrante de concentration en quantité de matière c_B en ions hydroxyde $HO^-(aq)$ de valeur égale à 2,0 mol·L^{-1} et provoquant le changement de couleur pour un volume V_{BE} versé à l'équivalence de valeur égale à 5,0 mL.

Q5. En utilisant la relation entre les quantités de matière à l'équivalence, calculer la valeur de la quantité de matière n_A en acide éthanoïque dans l'échantillon titré.

Données :
- Le volume de l'échantillon $V_{éch}$ vaut un centième du volume du mélange réactionnel initial V_i ;
- Le dosage par titrage réalisé a montré que 10 % de l'acide initial avait réagi.

Q6. Montrer que ce mélange contenait initialement une quantité de matière d'acide n_i de valeur égale à 1,1 mol.

2. Cinétique chimique.

Les dosages par titrage successifs d'échantillons issus du mélange réactionnel laissé à température ambiante ont permis d'obtenir les résultats du tableau de la figure 1.

Temps écoulé en jours	Proportion de l'acide initial ayant réagi
15	10 %
22	14 %
70	37 %
72	38 %
128	47 %
154	48 %
277	54 %
368	55 %

Figure 1. Expérience effectuée à la température T_1 = 20 °C.

L'expérience a été reproduite en portant la température T_2 du mélange réactionnel à la valeur constante égale à 100 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau de la figure 2.

Temps écoulé en jours	Proportion de l'acide initial ayant réagi
4	26 %
9	37 %
15	47 %
32	56 %
60	60 %
120	65 %
150	67 %
180	67 %

Figure 2. Expérience effectuée à la température T_2 = 100 °C.

Q7. Expliquer pourquoi l'ensemble des mesures de Marcellin Berthelot illustrent le fait que la température est un facteur cinétique. Au moins une comparaison quantitative s'appuyant sur les données des tableaux des figures 1 et 2 est attendue.

Q8. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ d'une transformation chimique. Pour l'expérience à la température T_2, donner l'encadrement de la valeur de $t_{1/2}$ le plus précis possible selon les données de la figure 2, sachant que l'état final est atteint après 150 jours.

Q9. À l'aide du tableau de la figure 1 et de la quantité de matière initiale d'acide n_i, montrer qu'après les quinze premiers jours de l'expérience à température ambiante la valeur de la quantité de matière d'acide restant est égale à une mole.

Données :

- Vitesse volumique moyenne de disparition d'un réactif : $v = \dfrac{c_{initiale} - c_{finale}}{\Delta t}$;
- Volume initial du mélange réactionnel : $V_{mélange}$ = 130 mL.

Q10. Calculer la valeur moyenne v de la vitesse volumique de disparition de l'acide, à température ambiante, sur la durée Δt = 15 j. Le résultat sera exprimé en $mol \cdot L^{-1} \cdot j^{-1}$.

Q11. Expliquer sans calcul comment évolue ensuite la vitesse de disparition de l'acide dans l'expérience se déroulant à 20 °C. Justifier ce comportement à l'aide d'un facteur cinétique autre que la température.

Q12. Proposer une modification du protocole qui permettrait d'accélérer la réaction d'estérification sans changer la température du mélange réactionnel.

3. Équilibre chimique.

Les expériences décrites dans les deux tableaux précédents ont été prolongées bien au-delà des durées qui y sont indiquées : elles ont montré que le mélange réactionnel n'évoluait plus lorsque 67 % de la quantité de matière d'acide initial avait réagi, quelle que soit sa température.

Dans le mémoire *Recherche sur les affinités* (1862-1863), Marcellin Berthelot a ainsi pu écrire :

« *Il résulte de ces expériences que toutes les fois que l'action d'un acide sur un alcool a été suffisamment prolongée, ou réalisée à une température suffisamment élevée, la composition des systèmes devient sensiblement invariable. On voit en même temps que l'état d'équilibre qui se produit ainsi ne répond jamais à une saturation complète de l'acide par l'alcool* ».

Q13. Expliquer, en utilisant la notion d'avancement, la différence entre une réaction totale et une réaction menant à un équilibre chimique. Indiquer l'expression qu'utilise Marcellin Berthelot dans le texte ci-dessus pour parler d'une réaction totale.

Q14. Préciser en quoi le tableau de la figure 2 de mesures à la température T_2 permettait déjà de soupçonner l'existence d'un équilibre chimique pour la réaction d'estérification. Citer une partie du texte ci-dessus évoquant l'intérêt de mener l'expérience à la température T_2 de valeur égale à 100 °C.

Données :

- On rappelle l'équation de la réaction modélisant la transformation étudiée :

$$CH_3COOH(\ell) + C_2H_5OH(\ell) \rightleftarrows CH_3COOC_2H_5(\ell) + H_2O(\ell)$$

- On considère un mélange réactionnel initial de volume $V_{mélange}$ = 130 mL à une température T de valeur égale à 25°C, contenant des quantités de matière identiques en acide et en alcool : $n_{acide} = n_{alcool}$ = 1,1 mol ;
- Concentration standard en quantité de matière à 25°C : $c°$ = 1,0 mol·L^{-1} ;
- L'eau n'étant pas le solvant, sa concentration en quantité de matière intervient dans l'expression du quotient de réaction.

Q15. Justifier que les concentrations en quantité de matière des quatre espèces chimiques en présence dans l'état d'équilibre ont pour valeur :

$$[CH_3COOH]_{éq} = [C_2H_5OH]_{éq} = 2{,}8 \text{ mol·L}^{-1} ;$$
$$[CH_3COOC_2H_5]_{éq} = [H_2O]_{éq} = 5{,}7 \text{ mol·L}^{-1}.$$

Q16. À l'aide des données, établir l'expression du quotient de réaction Q de la réaction d'estérification. Indiquer sa valeur Q_i dans l'état initial, puis calculer sa valeur $Q_{éq} = K$ dans l'état d'équilibre chimique.

Q17. Dans son mémoire, Marcellin Berthelot a présenté plusieurs méthodes permettant de faire réagir l'acide éthanoïque et l'éthanol avec un rendement supérieur à 67%. Proposer une méthode possible.