Une série d'expériences historiques : la réaction d'estérification étudiée par marcellin berthelot

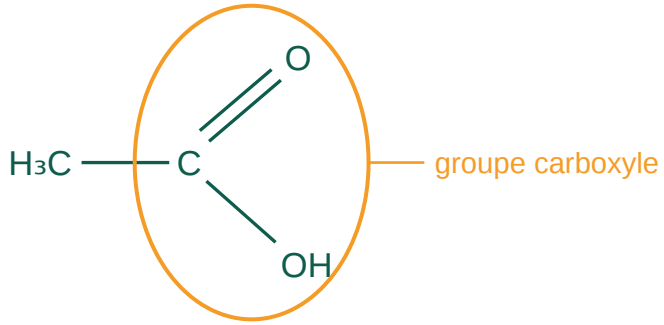
Bac 2024 Polynésie Septembre · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

Q1 Représenter la formule semi-développée de l'acide éthanoïque, entourer et nommer son groupe caractéristique. Nommer la famille fonctionnelle de l'éthanoate d'éthyle.

Formule semi-développée de l'acide éthanoïque : voir le schéma. Le groupe entouré, $-COOH$, est le groupe **carboxyle**.

Famille fonctionnelle de l'éthanoate d'éthyle : les **esters**.

PIÈGE
Ne pas confondre le nom du groupe (carboxyle) et celui de la famille (acide carboxylique). Le groupe carboxyle comprend l'atome de carbone, le $C{=}O$ et le $-OH$: il faut tout entourer.



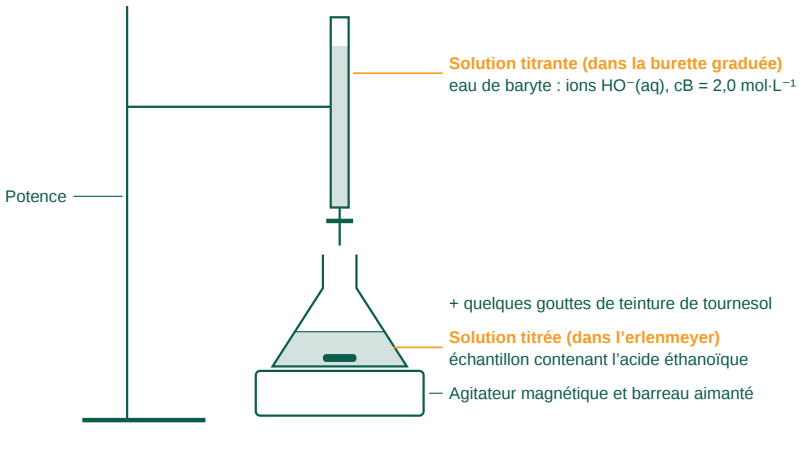
Q1 · Acide éthanoïque : formule semi-développée et groupe caractéristique entouré

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

Voir le schéma.

Solution titrante (eau de baryte) dans la burette graduée ; solution titrée (échantillon et teinture de tournesol) dans l'erlenmeyer.

COMPRENDRE
La solution titrante est celle dont on connaît la concentration : on la verse progressivement. La solution titrée contient l'espèce dont on cherche la quantité de matière.



Q2 · Montage du dosage par titrage colorimétrique

Q3 Écrire l'équation de la réaction support du titrage entre l'acide éthanoïque et les ions hydroxyde. Citer au moins une caractéristique de toute réaction utilisée pour un titrage.

Données utiles couples $CH_3CO_2H\,(l)$ / $CH_3CO_2^-\,(aq)$ et $H_2O\,(l)$ / $HO^-\,(aq)$

L'acide éthanoïque cède un ion H^+ à la base HO^- :

$$CH_3CO_2H\,(l) + HO^-\,(aq) \longrightarrow CH_3CO_2^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

Une réaction support de titrage doit être **totale**, **rapide** et **unique** (une seule caractéristique suffit).

PIÈGE
Une flèche simple, pas une double flèche : la réaction de titrage est totale. Les ions Ba^{2+}, spectateurs, ne figurent pas dans l'équation.

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

Avant l'équivalence, l'erlenmeyer contient l'acide éthanoïque : le milieu est acide et le tournesol est rose. Il vire au bleu quand les ions HO^- sont en excès.

La forme acide de la teinture de tournesol est **rose** (sa forme basique est bleue).

Q5 À l'aide de la relation entre les quantités de matière à l'équivalence, calculer la quantité de matière n_A d'acide éthanoïque dans l'échantillon titré.

Données utiles $c_B = 2{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{BE} = 5{,}0\ \text{mL}$

À l'équivalence, l'acide et les ions hydroxyde ont été mélangés dans les proportions stœchiométriques de l'équation du titrage (une mole pour une mole), donc :

$$n_A = n(HO^-)_{\text{versé}} = c_B \times V_{BE}$$

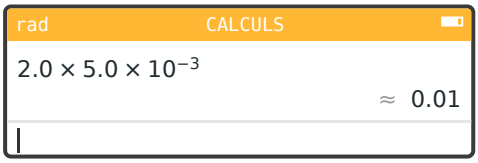
$$n_A = 2{,}0 \times 5{,}0 \times 10^{-3}$$

$$n_A = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

PIÈGE
Le volume V_{BE} est donné en mL : il faut le convertir en litres ($5{,}0 \times 10^{-3}$ L) avant de multiplier par c_B.

COMPRENDRE
Les données ont deux chiffres significatifs : le résultat s'écrit $1{,}0 \times 10^{-2}$ mol, et non $0{,}01$ mol.

À LA CALCULATRICE



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

Données utiles $n_A = 1{,}0 \times 10^{-2}$ mol (Q5) ; $V_{\text{éch}} = \dfrac{V_i}{100}$; 10 % de l'acide initial a réagi

L'échantillon représente un centième du mélange : le mélange entier contient cent fois plus d'acide restant.

$$n_{\text{restant}} = 100 \times n_A = 100 \times 1{,}0 \times 10^{-2} = 1{,}0\ \text{mol}$$

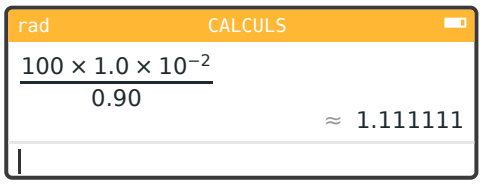
Comme 10 % de l'acide initial a réagi, il en reste 90 % : $n_{\text{restant}} = 0{,}90 \times n_i$, donc

$$n_i = \frac{n_{\text{restant}}}{0{,}90} = \frac{1{,}0}{0{,}90}$$

$n_i = 1{,}1$ mol : c'est la valeur attendue.

PIÈGE
Le titrage dose l'acide qui RESTE, pas celui qui a réagi. Écrire $n_{\text{restant}} = 0{,}10 \times n_i$ conduirait à 10 mol.

À LA CALCULATRICE



Q7 Expliquer pourquoi les mesures de Berthelot montrent que la température est un facteur cinétique, avec au moins une comparaison quantitative entre les figures 1 et 2.

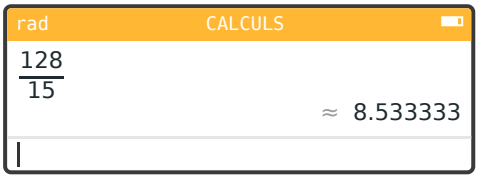
Pour que 47 % de l'acide initial ait réagi, il faut 128 jours à $T_1 = 20\ ^\circ\text{C}$, mais seulement 15 jours à $T_2 = 100\ ^\circ\text{C}$, soit environ 8,5 fois moins de temps.

Autre lecture : au bout de 15 jours, 10 % de l'acide a réagi à 20 °C contre 47 % à 100 °C.

La transformation est plus rapide quand la température est plus élevée : la température est un **facteur cinétique**.

MÉTHODE
Pour comparer deux vitesses à partir de tableaux, fixer une grandeur commune : même proportion transformée (comparer les durées) ou même date (comparer les proportions).

À LA CALCULATRICE



Q8 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. Pour l'expérience à T_2, donner l'encadrement le plus précis possible de $t_{1/2}$, l'état final étant atteint après 150 jours.

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

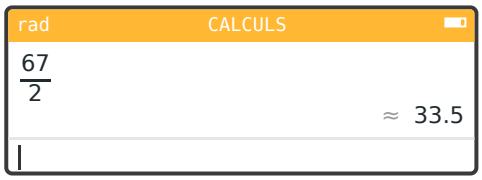
À l'état final (150 jours), 67 % de l'acide a réagi. À $t_{1/2}$, la proportion vaut donc $\dfrac{67}{2} = 33{,}5\ \%$.

Dans la figure 2, 26 % est atteint à 4 jours et 37 % à 9 jours ; 33,5 % est compris entre les deux.

$4\ \text{j} < t_{1/2} < 9\ \text{j}$

PIÈGE
La moitié se prend sur l'avancement FINAL (67 %), pas sur 100 % : chercher 50 % donnerait à tort un encadrement entre 15 et 32 jours. Ce n'est pas non plus la moitié de la durée totale.

À LA CALCULATRICE



Q9 Montrer qu'après les quinze premiers jours à température ambiante, la quantité de matière d'acide restant est égale à une mole.

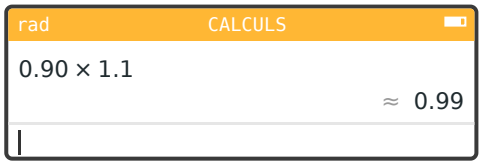
Données utiles $n_i = 1{,}1\ \text{mol}$ (Q6) ; figure 1 : 10 % de l'acide a réagi à 15 jours

D'après la figure 1, 10 % de l'acide initial a réagi au bout de 15 jours : il en reste 90 %.

$n_{\text{restant}} = n_i - 0{,}10 \times n_i = 0{,}90 \times n_i = 0{,}90 \times 1{,}1 = 0{,}99\ \text{mol}$

$n_{\text{restant}} \approx 1{,}0\ \text{mol}$: il reste bien une mole d'acide.

À LA CALCULATRICE



Q10 Calculer la vitesse volumique moyenne v de disparition de l'acide, à température ambiante, sur la durée $\Delta t = 15$ j, en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$.

Données utiles $v = \frac{c_{\text{initiale}} - c_{\text{finale}}}{\Delta t}$; $V_{\text{mélange}} = 130$ mL ; $n_i = 1{,}1$ mol (Q6) ; 10 % de l'acide a réagi en 15 jours

Avec $c = \frac{n}{V_{\text{mélange}}}$:

$$v = \frac{n_i - n_{\text{restant}}}{V_{\text{mélange}} \times \Delta t}$$

La quantité d'acide disparue en 15 jours est $n_i - n_{\text{restant}} = 0{,}10 \times n_i = 0{,}11$ mol.

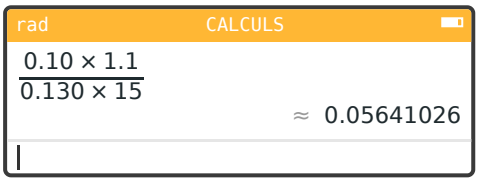
$$v = \frac{0{,}11}{0{,}130 \times 15}$$

$$v = 5{,}6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

PIÈGE
Convertir $V_{\text{mélange}}$ en litres (0,130 L). La vitesse de disparition est positive : concentration initiale moins concentration finale.

COMPRENDRE
Soustraire les valeurs arrondies $1{,}1 - 1{,}0 = 0{,}1$ mol donne $5{,}1 \times 10^{-2}$ mol · L^{-1} · j^{-1} : résultat voisin, mais moins précis, car une différence de deux nombres proches amplifie les arrondis.

À LA CALCULATRICE



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

Dans la figure 1, la proportion d'acide ayant réagi augmente de plus en plus lentement : 10 % pendant les 15 premiers jours, mais seulement 1 % entre 277 et 368 jours.

La concentration des réactifs est un facteur cinétique : comme l'acide et l'alcool sont consommés, leurs concentrations baissent et la transformation ralentit.

La vitesse de disparition de l'acide **diminue** au cours du temps, car la concentration des réactifs diminue.

Q12 Proposer une modification du protocole qui accélère l'estérification sans changer la température.

Ajouter un **catalyseur** au mélange réactionnel, par exemple quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (apport d'ions H^+).

COMPRENDRE
Un catalyseur augmente la vitesse sans figurer dans l'équation de la réaction et sans modifier l'état final : on atteint plus vite les mêmes 67 %.

Q13 Expliquer, avec la notion d'avancement, la différence entre une réaction totale et une réaction menant à un équilibre chimique. Indiquer l'expression de Berthelot qui désigne une réaction totale.

Réaction totale : le réactif limitant est entièrement consommé, l'avancement final atteint sa valeur maximale, $x_f = x_{max}$.

Réaction menant à un équilibre : la transformation s'arrête alors que tous les réactifs sont encore présents, $x_f < x_{max}$.

Berthelot désigne la réaction totale par l'expression « saturation complète de l'acide par l'alcool ».

Q14 Préciser en quoi la figure 2 laissait déjà soupçonner un équilibre chimique. Citer la partie du texte évoquant l'intérêt de mener l'expérience à $T_2 = 100$ °C.

Dans la figure 2, la proportion d'acide ayant réagi est la même à 150 et à 180 jours : 67 %. La composition n'évolue plus alors qu'il reste 33 % de l'acide initial : la transformation n'est pas totale, ce qui suggère un état d'équilibre.

> Passage du texte : « ou réalisée à une température suffisamment élevée ». À 100 °C, l'état final est atteint bien plus vite qu'à 20 °C.

COMPRENDRE
À 20 °C, après 368 jours, on n'en est qu'à 55 % et la proportion augmente encore : le palier n'est pas visible. Chauffer ne change pas ici l'état final, seulement la durée pour l'atteindre.

Q15 Justifier que, dans l'état d'équilibre, $[CH_3COOH]_{éq} = [C_2H_5OH]_{éq} = 2{,}8\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $[CH_3COOC_2H_5]_{éq} = [H_2O]_{éq} = 5{,}7\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Données utiles $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 1{,}1$ mol ; $V_{\text{mélange}} = 130$ mL ; à l'équilibre, 67 % de l'acide initial a réagi

Tableau d'avancement (quantités en mol) :

	CH_3COOH	C_2H_5OH	$CH_3COOC_2H_5$	H_2O
État initial	1,1	1,1	0	0
Équilibre	$1{,}1 - x_{éq}$	$1{,}1 - x_{éq}$	$x_{éq}$	$x_{éq}$

À l'équilibre, 67 % de l'acide a réagi : $x_{éq} = 0{,}67 \times 1{,}1 = 0{,}737$ mol.

On suppose que le volume du mélange reste égal à 0,130 L.

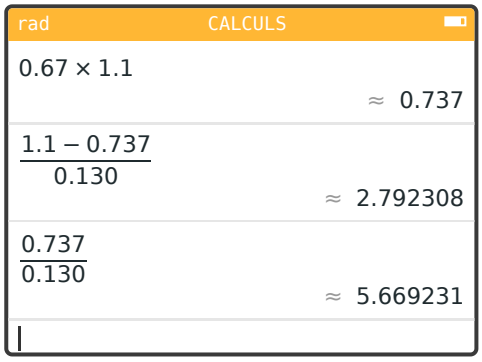
$$[CH_3COOH]_{éq} = [C_2H_5OH]_{éq} = \frac{1{,}1 - x_{éq}}{V_{\text{mélange}}} = \frac{1{,}1 - 0{,}737}{0{,}130} = 2{,}8\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[CH_3COOC_2H_5]_{éq} = [H_2O]_{éq} = \frac{x_{éq}}{V_{\text{mélange}}} = \frac{0{,}737}{0{,}130} = 5{,}7\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

> On retrouve $2{,}8\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'acide et l'alcool, $5{,}7\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour l'ester et l'eau : ce sont les valeurs attendues.

MÉTHODE
Garder $x_{éq} = 0{,}737$ mol sans l'arrondir dans les calculs intermédiaires ; n'arrondir à deux chiffres significatifs que les concentrations finales.

À LA CALCULATRICE



Q16 Établir l'expression du quotient de réaction Q de l'estérification. Indiquer sa valeur Q_i dans l'état initial, puis calculer $Q_{éq} = K$ à l'équilibre.

Données utiles $c^\circ = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; concentrations à l'équilibre : 2,8 et $5{,}7\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Q15)

L'eau n'est pas le solvant : sa concentration apparaît dans le quotient de réaction.

$$Q = \frac{\dfrac{[CH_3COOC_2H_5]}{c^\circ} \times \dfrac{[H_2O]}{c^\circ}}{\dfrac{[CH_3COOH]}{c^\circ} \times \dfrac{[C_2H_5OH]}{c^\circ}} = \frac{[CH_3COOC_2H_5] \times [H_2O]}{[CH_3COOH] \times [C_2H_5OH]}$$

État initial : le mélange ne contient ni ester ni eau, le numérateur est nul, donc $Q_i = 0$.

État d'équilibre :

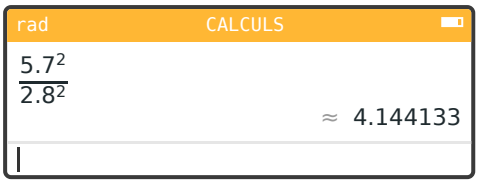
$$Q_{éq} = K = \frac{5{,}7 \times 5{,}7}{2{,}8 \times 2{,}8}$$

> $Q_i = 0$ et $Q_{éq} = K = 4{,}1$

PIÈGE
D'habitude l'eau, solvant, n'apparaît pas dans Q. Ici elle est un produit comme un autre dans un mélange sans solvant : l'oublier donnerait un résultat faux.

COMPRENDRE
$Q_i = 0 < K$: le système évolue dans le sens direct, celui de la formation de l'ester, jusqu'à ce que Q atteigne K. La constante K n'a pas d'unité.

À LA CALCULATRICE



Q17 Proposer une méthode permettant de faire réagir l'acide éthanoïque et l'éthanol avec un rendement supérieur à 67 %.

Deux méthodes possibles (une seule est demandée) :

- introduire l'un des deux réactifs en large excès, par exemple l'éthanol ;
- retirer l'un des produits au fur et à mesure qu'il se forme, par exemple l'ester par distillation.

Mettre un réactif en **excès** ou **éliminer un produit** au cours de la transformation.

PIÈGE
Chauffer ou ajouter un catalyseur ne convient pas : ces deux moyens accélèrent la transformation mais laissent le rendement à 67 %.

COMPRENDRE
Dans les deux cas, Q reste inférieur à K : le système continue d'évoluer dans le sens direct et consomme davantage du réactif limitant.