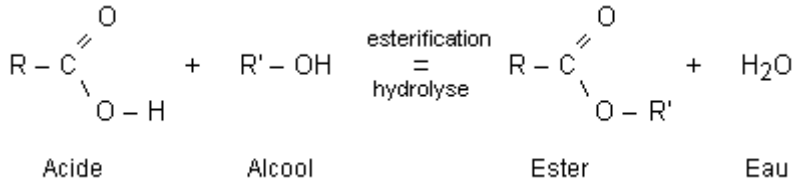
Correction TP : Contrôle de transformations mettant en jeu les réactions d'estérification et d'hydrolyse des esters

I) Réaction d'estérification :



II)

1) E*quation de la réaction d'estérification étudiée :*

$CH_3\text{-}COOH + C_2H_5\text{-}OH = CH_3\text{-}COO(C_2H_5) + H_2O$

Quantités de matière d'acide acétique et d'éthanol dans l'état initial :

$n^i(acide\ acétique) = \frac{m^i_{(acide\ acétique)}}{M_{acide\ acétique}}$

$n^i(acide\ acétique) = \frac{\rho^i_{(acide\ acétique)} . V_{(acide\ acétrique)}}{M_{acide\ acétique}}$

$n^i(acide\ acétique) = \frac{1,05 . 1,4}{60,0} = 2,4.10^{-2}$ mol

$n^i(éthanol) = \frac{m^i_{(éthanol)}}{M_{éthanol}}$

$n^i(éthanol) = \frac{\rho^i_{(éthanol)} . V_{(éthanol)}}{éthanol}$

$n^i(éthanol) = \frac{0,79 . 1,4}{46,0} = 2,4.10^{-2}$ mol

On est donc en présence d'un mélange stoechiométrique puis que l'équation-bilan montre qu'une mole d'acide éthanoïque réagit avec une mole d'éthanol.

2) a) La réaction support du dosage est une réaction acido-basique.
La phénolphtaléine est un indicateur coloré de fin de réaction permettant de repérer l'équivalence.
Les acides susceptibles de réagir avec la soude sont : l'acide éthanoïque (réactif de la réaction) et l'acide sulfurique (catalyseur de la réaction).

b) $V'_E = 3,0$ mL

c) $V' = V_E - V'_E$

Tube à essai n°	Conditions expérimentales	V_E (mL)	V' (mL)	n^t(ester) (mol)
1	Catalyseur, T = 60°C	11,8	8,8	$6,4.10^{-3}$
2	Catalyseur, T ambiante	13,3	10,3	$3,4.10^{-3}$
3	Pas de catalyseur, T = 60°C	11,2	11,2	$1,6.10^{-3}$
4	Pas de catalyseur, T ambiante	11,7	11,7	$6,0.10^{-4}$

Equation chimique	Avancement	$CH_3\text{-}COOH$ +	$C_2H_5\text{-}OH$ =	$CH_3\text{-}COO(C_2H_5)$ +	H_2O
Quantités de matière	(mol)	$n(acide\ acétique)(mol)$	$n(éthanol)(mol)$	*n(ester) (mol)*	*n(eau) (mol)*
Etat initial	$x_0 = 0$	$n^i(acide\ acétique)$	$n^i(éthanol)$	0	0
En cours de transformation	x	$n^i(acide\ acétique) - x$	$n^i(éthanol) - x$	x	x

D'après le tableau, on a :

n^t(acide acétique) = n^i(acide acétique) - x

et n^t(ester) = x

On en déduit : **n^t(ester) = n^i(acide acétique) - n^t(acide acétique)**

Equation chimique	Avancement	$CH_3\text{-}COOH_{(aq)}$ +	$OH^-_{(aq)}$ =	$CH_3\text{-}COO^-_{(aq)}$ +	$H_2O_{(l)}$
Quantités de matière	(mol)	$n(acide\ acétique)(mol)$	$n(soude)(mol)$	*n(éthanoate) (mol)*	*n(eau) (mol)*
Etat initial	$x'_0 = 0$	$n^t(acide\ acétique)$	$n^{éq}(OH-)$	0	excès
Etat final (équivalence)	x'_E	$n^i(acide\ acétique) - x'E$	$n^{éq}(OH-) - x'E$	x'_E	excès

A l'équivalence, les réactifs ont totalement réagi donc on a :

$n^f(acide\ acétique) = 0$ soit $n^i(acide\ acétique) - x'E = 0$ $n^i(acide\ acétique) = x'E$

$n^f(OH-) = 0$ soit $n^{éq}(OH-) - x'E = 0$ $n^{éq}(OH-) = x'E$

Or $n^{éq}(OH-) = C.V'$

On en déduit : **n^t(ester) = n^i(acide acétique) – C.V'**

Les facteurs cinétiques mis en évidence dans ces expériences sont la température et la présence de catalyseur (acide sulfurique). La vitesse de réaction augmente quand la température augmente et en présence de catalyseur.
Le chimiste peut donc jouer sur ces paramètres pour contrôler la vitesse de formation d'un ester.

III)

1) Etude de l'estérification et de l'hydrolyse d'un ester :

1. $CH_3\text{-}COOH + C_2H_5\text{-}OH = CH_3\text{-}COO(C_2H_5) + H_2O$

2.

Equation chimique	Avancement	$CH_3\text{-}COOH$ +	$C_2H_5\text{-}OH$ =	$CH_3\text{-}COO(C_2H_5)$ +	H_2O
Quantités de matière	(mol)	$n(acide\ acétique)(mol)$	$n(éthanol)(mol)$	*n(ester) (mol)*	*n(eau) (mol)*
Etat initial	$x_0 = 0$	$n^i(acide\ acétique) = 1$	$n^i(éthanol) = 1$	0	0
En cours de transformation	x	$1-x$	$1-x$	x	x
Etat final	xf	$1-xf$	$1-x_f$	xf	xf

3. On a n^f(ester) = x_f = 0,67 mol dans chacun des 3 cas(d'après le doc.1).

Si la réaction était totale, on aurait : $n^f(\text{acide acétique}) = ni(\text{acide acétique}) - xmax = 0$ soit $x_{max} = n^i(\text{acide acétique}) = 1$ mol

Le taux d'avancement final de la réaction est donc : $\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{0,67}{1} = 0,67$

4.

τ < 1 : la réaction d'estérification est donc une transformation limitée (quelque soit la température et en présence ou non de catalyseur).

5. Composition du système lorsque l'équilibre est atteint dans les3 cas :

$nf(\text{acide acétique}) = 0,33$ mol nf(éthanol) = 0,33 mol) nf(ester) = 0,67 mol nf(eau)= 0,67 mol

La réaction chimique inverse de l'estérification porte le nom d'**hydrolyse**.
Sur le document 2 ci-dessus, on étudie l'évolution d'un système constitué initialement d'une mole d'acétate d'éthyle et d'une mole d'eau. Les courbes donnent l'évolution temporelle de la quantité de matière d'acide acétique formé dans les mêmes conditions expérimentales que celles du document1.

6. $CH_3\text{-}COO(C_2H_5) + H_2O = CH_3\text{-}COOH + C_2H_5\text{-}OH$

7.

Equation chimique	Avancement	$CH_3\text{-}COO(C_2H_5)$ +	H_2O =	$CH_3\text{-}COOH$ +	$C_2H_5\text{-}OH$
Quantités de matière	(mol)	*n(ester) (mol)*	*n(eau) (mol)*	$n(acide\ acétique)(mol)$	$n(éthanol)(mol)$
Etat initial	$x'_0 = 0$	$n^i(ester) = 1$	$n^i(eau) = 1$	0	0
En cours de transformation	x'	$1-x'$	$1-x'$	x'	x'
Etat final	x'f	$1-x'f$	$1-x'_f$	x'f	x'f

8. Dans chacun des 3 cas, on a n^f(acide acétique) = x'_f = 0,33 mol (d'après le doc.2).

Si la réaction était totale, on aurait : $n^f(\text{ester}) = ni(\text{ester}) - x'max = 0$ soit $x'_{max} = n^i(\text{ester}) = 1$ mol

Le taux d'avancement final de la réaction est donc : $\tau = \frac{x'_f}{x'_{max}} = \frac{0,33}{1} = 0,33$

9.

τ < 1 : la réaction d'hydrolyse est donc une transformation limitée (quelque soit la température et en présence ou non de catalyseur).

10. Composition du système lorsque l'équilibre est atteint dans les3 cas :

nf(acide acétique) = 0,33 mol nf(éthanol) = 0,33 mol) nf(ester) = 0,67 mol nf(eau)= 0,67 mol

11. Le taux d'avancement final des réactions d'estérification et d'hydrolyse ne dépend pas de la température ou de la présence de l'acide sulfurique.

12. La composition du système à l'équilibre pour les réactions d'estérification et d'hydrolyse est la même : il s'agit donc bien de réactions inverses l'une de l'autre.

13. Constante d'équilibre de la réaction d'estérification :

$$K = \frac{[R-COO-R']_{éq}.[H_2O]_{éq}}{[R-COOH]_{éq}.[R'-OH]_{éq}} = \frac{nf(ester).nf(eau)}{nf(acide).nf(alcool)} = \frac{0,67\ .0,67}{0,33\ .0,33} = 4$$

14. Constante d'équilibre de la réaction d'hydrolyse :

$$K' = \frac{[R-COOH]_{éq}.[R'-OH]_{éq}}{[R-COO-R']_{éq}.[H_2O]_{éq}} = \frac{nf(acide).nf(alcool)}{nf(ester).nf(eau)} = \frac{0,33\ .0,33}{0,67\ .0,67} = 0,25$$

$$\boxed{K' = \frac{1}{K}}$$

2) Influence d'un excès d'un des réactifs :

Le tableau ci-dessous présente des résultats concernant des systèmes chimiques constitués à l'état initial d'acide acétique et d'éthanol. Dans chaque cas, l'un des deux réactifs est en excès par rapport à l'autre ; n^i(acide) et n^i(alcool) sont respectivement les quantité de matière d'acide carboxylique et d'alcool à l'état initial et n^f(ester) la quantité de matière d'ester à l'équilibre. Les conditions expérimentales sont un chauffage à reflux et la présence d'acide sulfurique dans le milieu.

1. $CH_3\text{-}COOH + C_2H_5\text{-}OH = CH_3\text{-}COO(C_2H_5) + H_2O$

2.

Equation chimique	Avancement	$CH_3\text{-}COOH$ +	$C_2H_5\text{-}OH$ =	$CH_3\text{-}COO(C_2H_5)$ +	H_2O
Quantités de matière	(mol)	n(*acide acétique*)(*mol*)	n(*éthanol*)(*mol*)	*n(ester) (mol)*	*n(eau) (mol)*
Etat initial	$x_0 = 0$	$n^i(acide\ acétique)$	$n^i(éthanol) = 1$	0	0
En cours de transformation	x	$n^i(acide\ acétique) - x$	$n^i(éthanol) - x$	x	x
Etat final	xf	$n^i(acide\ acétique) - xf$	$n^i(éthanol) - x_f$	xf	xf

3.

Système chimique	n^i(acide) (mol)	n^i(alcool) (mol)	n^f(ester) (mol)	x^f(mol)	x_{max} (mol)	τ
1	1	5	0,95	0,95	1	0,95
2	1	2	0,85	0,85	1	0,85
3	2	1	0,85	0,85	1	0,85
4	5	1	0,95	0,95	1	0,95

4. Lorsqu'un des réactifs est en excès, le taux d'avancement final est plus grand (ici $\tau > 0,67$).

5. Dans l'industrie, on choisit le réactif introduit en excès le moins coûteux.

3) Influence de l'élimination d'un des produits :

1. τ est plus élevé : l'élimination d'un produit a donc la même influence que l'introduction d'un réactif en excès.

2. Le méthanoate d'éthyle est distillé au cours de sa formation car c'est lui qui a la température d'ébullition la plus faible.

3. Le milieu réactionnel est maintenu à 54,3 °C (température d'ébullition du composé le plus volatile).

4. Au cours du temps, les quantités d'acide et d'alcool diminuent (réactifs), la quantité d'eau augmente (produit) et la quantité d'ester reste nulle puisqu'il est distillé au fur et à mesure de sa formation.

5. 3 conditions sont nécessaires pour pouvoir utiliser ce procédé :
   - Les températures d'ébullition des produits ne doivent pas être trop élevées,
   - La température d'ébullition d'un des produits doit être plus faible que celles des réactifs,
   - Les températures d'ébullition des réactifs et des produits sont suffisamment différentes les unes des autres.

6. H-COOH + C_2H_5-OH = H-COO(C_2H_5) + H_2O

- $Q_r = \dfrac{[H-COO-C_2H_5].[H_2O]}{[H-COOH].[C_2H_5-OH]} = \dfrac{n(H-COO-C_2H_5).n(H_2O)}{n(H-COOH).n(C_2H_5-OH)}$

- $Q_{ri} = \dfrac{n_i(H-COO-C_2H_5).n_i(H_2O)}{n_i(H-COOH).n_i(C_2H_5-OH)} = 0$ car $n_i(H-COO-C_2H_5)=0$ et $n_i(H_2O)=0$

- Q_{ri} < K : on a donc évolution de la réaction dans le sens direct.

- *En éliminant l'ester au fur et à mesure de sa formation, on agit sur n(ester) dans l'expression de Q_r .*

- *Q_r reste ainsi petit et donc inférieur à K. On empêche ainsi le système d'atteindre l'état d'équilibre, il continuera donc à évoluer dans le sens direct. Le taux d'avancement final sera donc plus grand.*

IV) Conclusion :

- Pour augmenter la vitesse de formation d'un ester, on peut donc :
  - Augmenter la température du milieu réactionnel,
  - Réaliser la transformation chimique en présence d'un catalyseur : l'acide sulfurique.

- Pour augmenter le taux d'avancement final de la réaction d'estérification (et donc le rendement de la transformation chimique), on peut :
  - Introduire un réactif en excès,
  - Eliminer l'un des produits au fur et à mesure de sa formation.

- Contrôler ainsi les réactions chimiques permet de produire plus rapidement et à moindre coût (plus τ est grand et moins il faut de réactif pour produire la même quantité de produit).