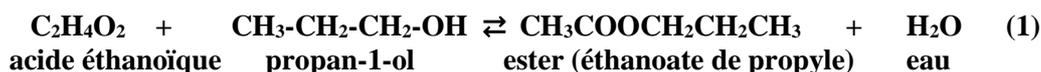


08 décembre 2015

On étudie la réaction de formation d'un ester à partir d'acide éthanoïque et de propan-1-ol d'équation :



Nous souhaitons savoir si cette réaction est totale et rapide...

Protocole expérimental :

On maintient, à la température constante $\theta_1 = 30^\circ\text{C}$, sept erlenmeyers numérotés 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 contenant chacun un mélange de 0,50 mol d'acide éthanoïque et de 0,50 mol de propan-1-ol. Ces tubes sont tous préparés à l'instant $t = 0$ et **on dose d'heure en heure l'acide restant** dans le mélange. On pourra ainsi en déduire la quantité de matière d'ester formé.

- à $t = 1$ h, on dose l'erlenmeyer n°1 ;
- à $t = 2$ h, on dose l'erlenmeyer n°2 ;

Etc.

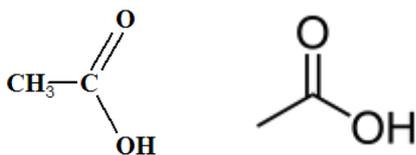
(le protocole exact des dosages est décrit dans la partie 2))

1) L'acide éthanoïque en solution aqueuse

a. Donner sa formule semi-développée ou topologique, au choix.

(si vous ne connaissez pas la réponse à cette question, vous pouvez continuer le problème en notant l'acide éthanoïque à l'aide du symbole « AH »)

(doublets non liants non exigés)



b. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau



c. D'après la valeur du pK_A du couple acide éthanoïque/ion éthanoate ($\text{pK}_A = 4,8$) peut-on déjà décider si l'acide est fort ou faible en solution aqueuse (justifier) ?

$0 < \text{pK}_A < 14$ acide faible (cours)

d. Le pH d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $c_A = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ vaut $\text{pH} = 3,4$. L'acide éthanoïque est-il fort ou faible en solution aqueuse (justifier) ?

$\text{pH} > -\log c_A$ ($3,4 > 2$) acide faible (cours, pouvait être redémontré)

e. Présenter la solution étudiée sous la forme d'un diagramme de prédominance et expliquer pourquoi ce diagramme confirme si notre acide est fort ou faible.

$\text{pH} < \text{pK}_A$ AH prédomine sur A^- (cours)

Il reste donc du AH dans la solution : acide faible.

2) Titrage de l'acide éthanoïque par une solution de soude

On met en œuvre une réaction de dosage acide-base afin de doser l'acide éthanoïque présent dans chaque erlenmeyer.

La solution de soude qui nous permet de réaliser le dosage a une concentration $c_B = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

Mode opératoire

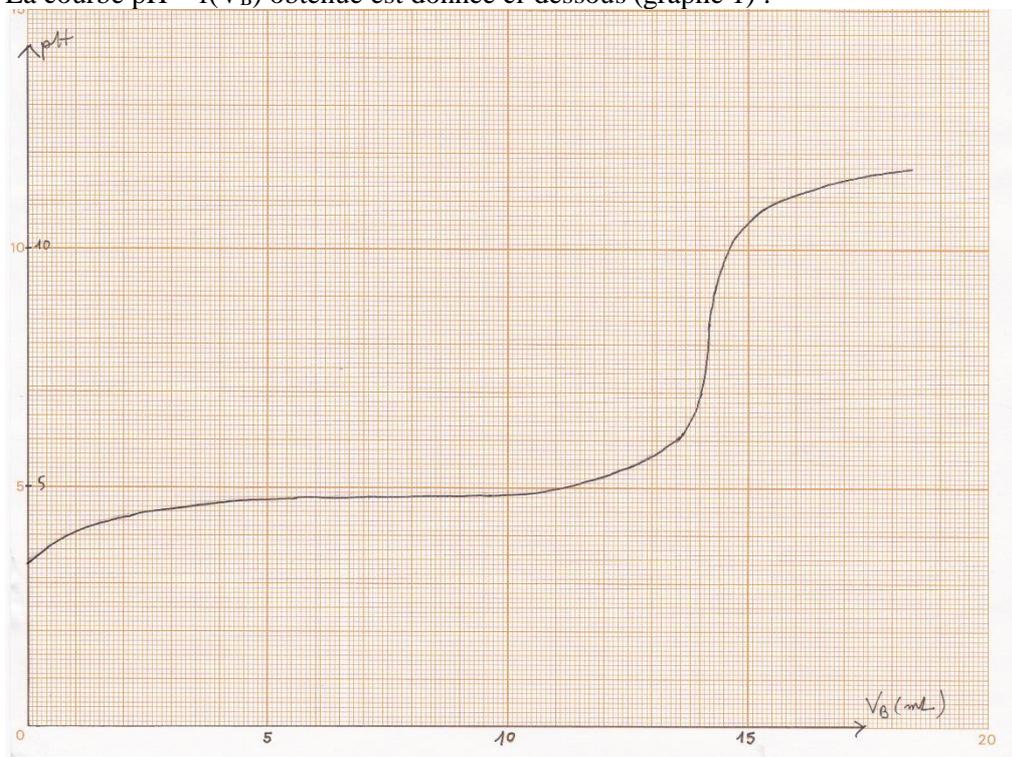
A la date t considérée, le contenu de l'erlenmeyer sélectionné est versé dans une fiole jaugée puis dilué avec de l'eau pour obtenir 100 mL de solution notée $(S_{(t)})$. On prélève 5 mL de $(S_{(t)})$ que l'on verse dans un bécher afin de procéder au dosage par la solution de soude ($\text{Na}^+_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)}$).

- a. Si l'on réalisait cette préparation à la date $t_0 = 0$ s (c'est-à-dire lorsque la quantité de matière d'acide éthanóique vaut 0,5 mol), montrer que l'on disposerait d'une solution $S_{(0)}$ dans laquelle la concentration en acide éthanóique vaudrait $c_{A0} = 5 \text{ mol.L}^{-1}$.

**On lit l'énoncé et on voit que l'on a, dans $V = 100 \text{ mL (0,1 L)}$ apporté $n = 0,5 \text{ mol}$.
 $c = \frac{n}{V} = 5 \text{ mol.L}^{-1}$.**

Pour l'erlenmeyer n°1, On procède donc au dosage de l'acide présent dans 5 mL de solution $S_{(1)}$. Le suivi de la réaction de dosage est pH-métrique.

La courbe $\text{pH} = f(V_B)$ obtenue est donnée ci-dessous (graphe 1) :



- b. Réaliser un schéma annoté du dispositif expérimental mis en œuvre pour la réalisation du dosage par titrage. **Agitateur magnétique/bécher/barreau aimanté/contenu du bécher (5 mL de solution + eau éventuellement)/sonde pH-métrique/pH-mètre/burette graduée +contenu (soude à 1 mol.L^{-1})**
- c. Ecrire l'équation de la réaction de dosage.
 $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)} + \text{HO}^-_{(aq)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$
Si, la prochaine fois, vous persistez à placer les ions $\text{Na}^+_{(aq)}$ dans l'équation (à gauche et à droite) alors que j'ai plusieurs fois expliqué ce que représentait une équation de réaction chimique, j'enlève des points.
Je trouve cette erreur trop fréquente. Je propose que vous disiez à votre prof de cours particulier qu'il se trompe et qu'il m'appelle s'il n'a pas compris.
- d. Donner la définition de l'équivalence.
A l'équivalence (d'une réaction de dosage) les réactifs (de la réaction de dosage) ont été apportés dans les proportions stoechiométriques (de la réaction de dosage).

e. Déterminer sur la courbe le point correspondant à l'équivalence de la réaction de dosage.

Méthode des tangentes en s'appliquant : $V_{BE} = 14,2 \text{ mL}$, $\text{pH}_E = 8,1$

f. Justifier la valeur du pH à l'équivalence.

$\text{pH} > 7$, basique... Normal on se retrouve à l'équivalence sans réactifs (qui sont considérés comme ayant totalement réagi l'un avec l'autre) et avec une solution de $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(aq)}$, espèce basique qui va générer un milieu basique, c'est-à-dire de $\text{pH} > 7$.

g. A l'aide de la valeur du volume V_{BE} obtenue graphiquement, déterminer la concentration c_{A1} en acide éthanoïque dans la solution $S_{(1)}$.

Vu en cours de nombreuses fois... Mène à $c_A = \frac{c_B V_{BE}}{V_A} = \frac{1,0 \times 14,2}{5,0} = 2,8 \text{ mol.L}^{-1}$.

($V_A = 5 \text{ mL}$, on lit l'énoncé, merci)

h. Dédire du résultat précédent que l'avancement de la réaction d'estérification à la date $t_1 = 1 \text{ h}$ (erlenmeyer n°1) vaut $x = 0,22 \text{ mol}$.

La quantité de matière d'acide restant dans l'erlen (volume total $V_S = 100 \text{ mL}$) est donc : $n = c_A \times V_S = 2,8 \times 0,1 = 0,28 \text{ mol}$.

On en avait initialement $0,5 \text{ mol}$, il en reste $0,28 \text{ mol}$... On en a consommé $0,22 \text{ mol}$ pour former $0,22 \text{ mol}$ d'ester (sans « h »). Si vous dressez un tableau d'avancement, vous aurez : $n_0 = 0,5 \text{ mol}$ $n_0 - x = 0,28 \text{ mol}$ $x = 0,22 \text{ mol}$.

i. Parmi les deux indicateurs colorés suivants, lequel aurait pu être utilisé pour détecter l'équivalence (justifier) ? Quel changement de couleur aurait-on observé ?

- **Hélianthine : InH rouge, In⁻ jaune, zone de virage $3,1 < \text{pH} < 4,4$.**

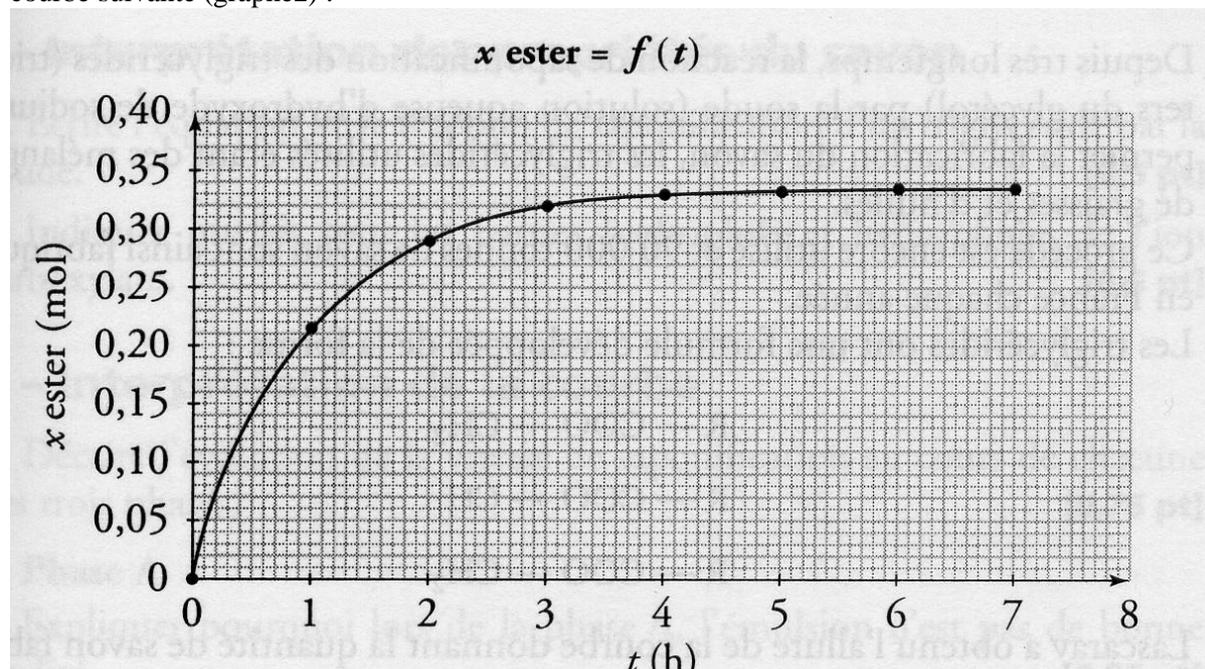
- **Phénolphaléine : InH incolore, In⁻ rose, zone de virage $8,2 < \text{pH} < 10$.**

La phénolphaléine est le seul des deux dont la zone de virage est contenue dans le saut (voir graphe 1) : On la choisit et on cherche à détecter son virage de l'incolore au rose.

3) Conclusions à propos de la réaction d'estérification étudiée



Les titrages des sept solutions contenues dans les sept erlenmeyers précédents ont permis le tracé de la courbe suivante (graphe2) :



- a. Considérant le mélange de départ (0,5 mol d'acide éthanoïque et 0,5 mol de propan-1-ol), déterminer l'avancement maximal de la réaction.
On peut prolonger les discussions de la question 2.h : $n_0 - x_{\max} = 0$, donc $x_{\max} = 0,5$ mol.
- b. La réaction d'estérification (1) est-elle totale ?
Non, parce que sur le graphe 2, on atteint l'état final (x devient constant) pour x_f inférieur à x_{\max} ($x_f = 0,334$ mol)
- c. Donner la définition du temps de demi-réaction
Voir cours... En tous cas, à $t = t_{1/2}$ « virgule » $x = \frac{x_f}{2}$
- d. Déterminer la valeur du temps de demi-réaction.
On procède à la construction classique et on trouve environ 40 min.
- 4) Compléments

La réaction (1) a été mise en œuvre dans quatre autres erlenmeyers dans les conditions suivantes :

- Erlenmeyer n°8 : 0,5 mol d'acide, 0,5 mol de propan-1-ol, température $\theta_2 = 50$ °C.
- Erlenmeyer n°9 : 0,5 mol d'acide, 0,5 mol de propan-1-ol, 1 mL d'acide sulfurique concentré, température $\theta_2 = 50$ °C.
- Erlenmeyer n°10 : 20 mol d'acide, 0,5 mol de propan-1-ol, 1 mL d'acide sulfurique concentré, température $\theta_2 = 50$ °C.
- Erlenmeyer n°11 : 0,5 mol d'acide, 20 mol de propan-1-ol, 1 mL d'acide sulfurique concentré, température $\theta_2 = 50$ °C.

- a. Quel est le rôle de l'acide sulfurique concentré ?
**Je suis apporté en petite quantité et je n'apparais pas dans le bilan de la réaction, je ne suis ni un réactif, ni un produit... Je suis... Je suis ? Un catalyseur.
 Je vais provoquer une accélération de la réaction.**
- b. Présenter sur le graphe 2 l'allure des courbes $x=f(t)$ correspondant à l'évolution de la réaction (1) dans les erlenmeyers n°8 et n°9.
**Dans les deux cas on atteint le même état final ($x_f = 0,33$ mol)
 On l'atteint plus vite dans n°8 (facteur cinétique température) : montée plus abrupte vers l'état final.
 On l'atteint encore plus vite dans n°9 (facteurs cinétiques température + catalyseur) : montée encore plus abrupte vers l'état final.**

La constante d'équilibre de la réaction (1) vaut 4.

c. Expliquer pourquoi x_{final} sera à peu près égal à x_{\max} dans les erlenmeyers n°10 et n° 11.
En fait, l'eau ne peut pas être considérée comme solvant (dans 100 mL d'eau il n'y a que 6 mol d'eau, et en apportant déjà 20 mol de l'un des réactifs, il n'y a probablement plus de place pour de l'eau qui servirait à compléter... on oublie les calculs qui mènerait au volume de milieu réactionnel)

Le Q_r de la réaction vaudra 4 à l'équilibre et s'exprimera (faites un tableau d'avancement et noté qu'ici le volume V_{sol} se simplifie, notez aussi que l'expression est la même dans les cas n°10 et n°11) :

$$Q_r = \frac{x^2}{(20-x) \times (0,5-x)} = 4 \quad (\text{la variable } x \text{ est la valeur de l'avancement } x_f \text{ à trouver...})$$

**Faites comme vous voulez, résolvez, tâtonnez... Mais constatez que x est très proche de 0,5.
 La réaction est rendue totale, on est content.**

Le développement mène au trinôme : $0,75x^2 - 20,5x + 10 = 0$

La seule solution qui a du sens (entre 0 et $x_{\max} = 0,5$) : $x = x_f = 0,497$ mol. On est content

5) Conclusion

Vous souhaitez mettre en œuvre la réaction d'estérification (1) de telle sorte qu'elle puisse être considérée comme rapide et totale. Vous avez pour objectif l'obtention de 2 mol d'ester. Proposer les conditions optimisées de réaction permettant d'atteindre votre objectif.

Acide éthanoïque pur : 10 € le litre, densité environ égale à 1.

Propan-1-ol pur : 40 € le litre, densité 0,8.

Il faut pour envisager d'atteindre x_{\max} , apporter un gros excès de l'un des deux réactifs : le moins cher (l'acide).

Il faut apporter 2 mol d'alcool pour former $x_{\max} = 2$ mol d'ester (sans « h »)

Il faut favoriser cinétiquement la transformation : chauffage et catalyse.

(les densités étaient là pour présenter les volume de chaque liquide à apporter...)