BURHAN

Contrôle de l'évolution des systèmes chimiques

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/controle-de-l-evolution-des-systemes-chimiques/cours

Chapitre	Semestre
Contrôle de l'évolution des systèmes chimiques	Semestre 2

Synthèse d'un ester à partir d'un anhydride d'acide

Arôme de banane en quelques minutes

Devine : Deux réactifs pour un même arôme

On chauffe le même alcool, une fois avec l'acide éthanoïque, une fois avec l'anhydride éthanoïque, pendant vingt minutes. Que prévois-tu ?

A. L'anhydride donne plus d'ester, et plus vite.

Juste.

Oui. L'expérience qui suit le montre : l'odeur apparaît vite, et l'alcool disparaît en entier.

B. Les deux tubes donnent autant d'ester.

Faux.

Non. Avec l'acide, la réaction est lente et s'arrête avant la fin. L'anhydride va plus loin.

C. L'acide donne plus d'ester que l'anhydride.

Faux.

Non. C'est l'inverse : l'anhydride réagit vite et consomme tout l'alcool.

Correction

L'anhydride donne plus d'ester en moins de temps. La suite de la section explique pourquoi.

Remarque : Estérification par un acide : lente et limitée

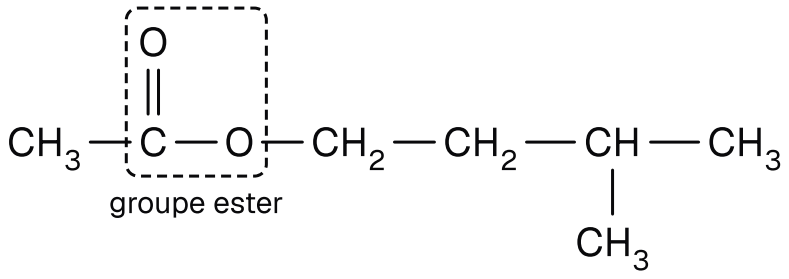
Un acide carboxylique et un alcool forment un ester et de l'eau :

$$\begin{aligned}&\mathrm{R{-}COOH}\\&+\mathrm{R'{-}OH}\\&\rightleftharpoons \mathrm{R{-}COO{-}R'}\\&+\mathrm{H_2O}\end{aligned}$$

Cette réaction est lente. Elle est limitée par la réaction inverse, l'hydrolyse. Pour un alcool primaire, $K = 4$: un mélange équimolaire s'arrête aux deux tiers.

Sous la hotte, on prépare deux tubes. Chacun contient $2\,\mathrm{mL}$ de 3-méthylbutan-1-ol. On ajoute au premier $2\,\mathrm{mL}$ d'acide éthanoïque, au second $2\,\mathrm{mL}$ d'anhydride éthanoïque. Les deux tubes chauffent au bain-marie.

Après quelques minutes, le second tube sent fortement la banane. Le premier sent surtout le vinaigre. Versés dans de l'eau salée, les deux tubes donnent une couche huileuse : elle est bien plus épaisse pour le second.



Formule semi-développée de l'éthanoate de 3-méthylbutyle, l'arôme de banane, avec son groupe ester entouré.
Formule brute : $\mathrm{C_7H_{14}O_2}$.

Équation de la réaction avec un alcool

Définition : Réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool

Un **anhydride d'acide** $\mathrm{R{-}CO{-}O{-}CO{-}R}$ réagit avec un alcool $\mathrm{R'{-}OH}$ en formant un **ester** $\mathrm{R{-}COO{-}R'}$ et l'**acide carboxylique** $\mathrm{R{-}COOH}$ dont dérive l'anhydride :

$$\begin{aligned}&\mathrm{R{-}CO{-}O{-}CO{-}R_{(\ell)}}\\&+\mathrm{R'{-}OH_{(\ell)}}\\&\longrightarrow\mathrm{R{-}COO{-}R'_{(\ell)}}\\&+\mathrm{R{-}COOH_{(\ell)}}\end{aligned}$$

L'une des deux parties $\mathrm{R{-}CO{-}}$ de l'anhydride se lie à l'oxygène de l'alcool et donne l'ester ; l'autre devient l'acide carboxylique. L'ester obtenu est le même que celui que donnerait l'estérification de l'acide $\mathrm{R{-}COOH}$ par l'alcool $\mathrm{R'{-}OH}$, mais il ne se forme pas d'eau.

Vérifie : Second produit de la synthèse

L'anhydride éthanoïque réagit avec le 3-méthylbutan-1-ol. Quel est le second produit, à côté de l'ester ?

A. De l'eau, comme pour l'estérification.
Faux.
Non. L'eau se forme avec l'acide, pas avec l'anhydride. Compte les atomes d'oxygène.

B. De l'éthanol, un autre alcool.

Faux.
Non. Aucun alcool ne se forme : l'alcool est un réactif.

C. De l'acide éthanoïque.
Juste.
Oui. La seconde partie de l'anhydride devient l'acide éthanoïque.

Correction
Le second produit est l'acide éthanoïque. Une partie de l'anhydride forme l'ester, l'autre forme l'acide.

Exemple : Équation de la synthèse de l'arôme de banane

On note $C_5H_{11}-$ le groupe 3-méthylbutyle $(CH_3)_2CH-CH_2-CH_2-$. L'alcool s'écrit alors $C_5H_{11}-OH$.

$$\begin{aligned} &CH_3-CO-O-CO-CH_{3\,(\ell)} \\ &+ C_5H_{11}-OH_{(\ell)} \\ &\longrightarrow \\ &CH_3-COO-C_5H_{11\,(\ell)} \\ &+ CH_3-COOH_{(\ell)} \end{aligned}$$

Bilan des atomes : 9 carbone, 18 hydrogène et 4 oxygène de chaque côté.

Méthode : Passer des deux réactifs à l'équation

1. **Repérer les deux moitiés** de l'anhydride : deux groupes $R-CO-$ reliés par un oxygène.
2. **Accrocher une moitié** à l'oxygène de l'alcool : c'est l'ester $R-COO-R'$.
3. **Compléter l'autre moitié** par un groupe $-OH$: c'est l'acide $R-COOH$.
4. **Écrire une simple flèche**, puis compter les atomes de chaque élément des deux côtés.

Rapide et totale

On suit les deux tubes par chromatographie sur couche mince. Avec l'anhydride, la tache de l'alcool disparaît en moins de trente minutes. Il ne reste que l'ester et l'acide.

Avec l'acide, la tache de l'alcool est encore nette au bout de plusieurs heures. Cette estérification est lente, et même à son terme l'avancement final reste inférieur à l'avancement maximal.

Propriété : Réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool : rapide et totale

La réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool est **rapide** : à chaud, l'état final est atteint en quelques dizaines de minutes, alors que l'estérification par l'acide carboxylique demande plusieurs heures. Elle est **totale** : le réactif limitant est entièrement consommé, car la réaction inverse, entre l'ester et l'acide carboxylique formés, n'a pas lieu. Son taux d'avancement final vaut 1, alors que celui de l'estérification par l'acide correspondant est inférieur à 1.

Attention : Aucune molécule d'eau parmi les produits

✗ « L'anhydride et l'alcool donnent l'ester et de l'eau. » L'équation n'est alors plus équilibrée en oxygène.

✓ Les produits sont l'ester et l'acide carboxylique. L'eau ne vient que de la voie par l'acide.

Vérifie : Quantité d'ester à l'état final

On mélange $0{,}10\,\text{mol}$ d'anhydride éthanoïque et $0{,}050\,\text{mol}$ d'un alcool. Quelle quantité d'ester obtient-on à l'état final ?

A. $0{,}033\,\text{mol}$

Faux.
Non. Les deux tiers concernent l'estérification par l'acide, qui est limitée.

B. $0{,}050\,\text{mol}$

Juste.
Oui. La réaction est totale : l'alcool, limitant, est entièrement consommé.

C. $0{,}10\,\text{mol}$

Faux.
Non. L'alcool manque avant l'anhydride : c'est lui qui fixe la quantité d'ester.

Correction
L'alcool est le réactif limitant et la réaction est totale : il se forme $0{,}050\,\text{mol}$ d'ester.

Écrire une synthèse par un anhydride

À retenir : Deux voies vers le même ester

L'acide et l'anhydride donnent le même ester avec le même alcool. L'anhydride l'obtient vite et en totalité. L'acide l'obtient lentement et en partie seulement.

À toi : Équation de la synthèse de l'éthanoate d'octyle

L'éthanoate d'octyle a une odeur d'orange. On le prépare par la réaction de l'anhydride éthanoïque avec l'octan-1-ol $\mathrm{C_8H_{17}-OH}$. Écris l'équation de cette réaction et nomme le second produit.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Repère les deux moitiés de l'anhydride éthanoïque.
Indice 2
Une moitié se lie à l'oxygène de l'alcool, l'autre reçoit un groupe hydroxyle.
Indice 3
Point délicat : compte les atomes d'oxygène de chaque côté avant de choisir la flèche.

Réponse
L'anhydride s'écrit ici en abrégé $\mathrm{(CH_3-CO)_2O}$:

$$\begin{aligned}&\mathrm{(CH_3-CO)_2O_{(\ell)}}\\&+\mathrm{C_8H_{17}-OH_{(\ell)}}\\&\longrightarrow\\&\mathrm{CH_3-COO-C_8H_{17\,(\ell)}}\\&+\mathrm{CH_3-COOH_{(\ell)}}\end{aligned}$$

Le second produit est l'acide éthanoïque. La réaction est rapide et totale.

Choix du matériel et règles de sécurité

Chauffage à reflux

Devine : Chauffer sans perdre de matière

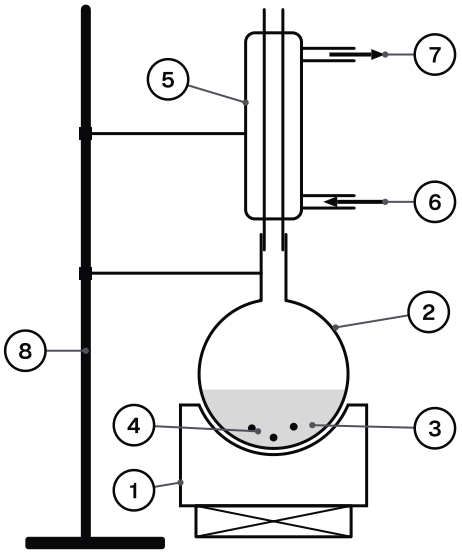
Pour accélérer la synthèse de l'arôme de banane, on chauffe le mélange. Pourquoi ne pas le chauffer dans un bécher ouvert ?

A. Le bécher ne supporte pas le chauffage.
Faux.
Non. Un bécher se chauffe sans risque de casse. Le problème vient des vapeurs.

B. Les vapeurs partiraient dans l'air.
Juste.
Oui. On perdrait des réactifs, et ces vapeurs sont irritantes et inflammables.

C. Il faut chauffer en tube bouché.
Faux.
Non. Un récipient bouché que l'on chauffe peut éclater : c'est interdit.

Correction
Les vapeurs s'échapperaient : perte de réactifs et danger. Le montage à reflux les renvoie dans le ballon.



Montage de chauffage à reflux de la synthèse de l'arôme de banane.

1 : chauffe-ballon
2 : ballon
3 : mélange de l'anhydride et de l'alcool
4 : grains de pierre ponce
5 : réfrigérant vertical
6 : entrée de l'eau froide
7 : sortie de l'eau
8 : potence

Le chauffe-ballon élève la température : la réaction est plus rapide. Arrivées au contact de la paroi froide du réfrigérant, les vapeurs redeviennent liquides, et ce liquide redescend vers le ballon : presque rien n'est perdu.

La pierre ponce, en petits morceaux, rend l'ébullition plus régulière et empêche le liquide de jaillir hors du ballon. Le haut du réfrigérant reste ouvert : la pression ne monte pas dans le ballon.

Vérifie : Sens de circulation de l'eau

Pourquoi l'eau froide entre-t-elle par le bas du réfrigérant ?

A. Pour que le réfrigérant soit plein d'eau.
Juste.
Oui. Entrée en bas, l'eau chasse l'air et refroidit toute la paroi.

B. Pour que l'eau coule plus vite.
Faux.
Non. Le débit dépend du robinet, pas du sens de circulation.

C. Pour réchauffer les vapeurs.

Faux.
Non. Le réfrigérant refroidit les vapeurs pour les condenser.

Correction
Entrée par le bas, l'eau remplit entièrement le réfrigérant. Toute la paroi est froide et les vapeurs s'y condensent.

Laver, séparer et sécher l'ester

Après refroidissement, on verse le mélange dans de l'eau froide. L'anhydride restant réagit avec l'eau et donne de l'acide éthanoïque, soluble dans l'eau.

Dans une ampoule à décanter, l'ester forme une phase séparée, qu'on garde. On la lave ensuite par une solution d'hydrogénocarbonate de sodium : elle élimine l'acide restant. Il se dégage du dioxyde de carbone : on ouvre régulièrement le robinet, ampoule retournée.

On sèche enfin l'ester sur du sulfate de magnésium anhydre, puis on filtre.

Vérifie : Place de l'ester dans l'ampoule

L'éthanoate de 3-méthylbutyle a une masse volumique de $0{,}87\,\mathrm{g}\cdot\mathrm{mL}^{-1}$ et ne se mélange pas à l'eau. Où se trouve-t-il dans l'ampoule à décanter ?

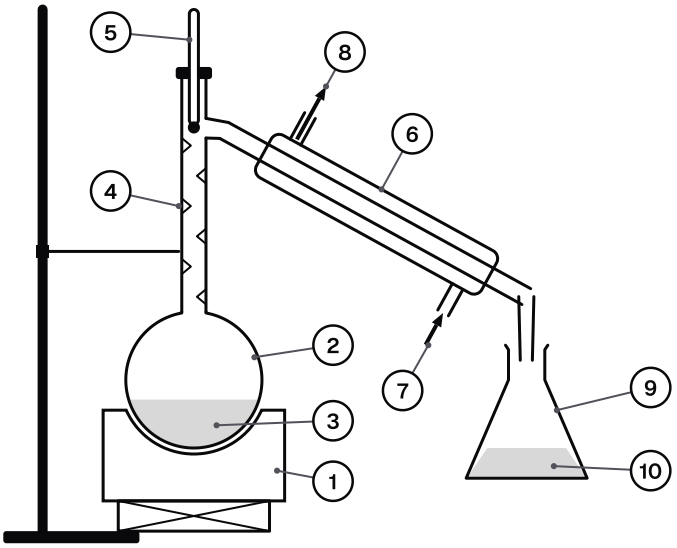
A. Dans la phase inférieure.
Faux.
Non. La phase la plus dense est en bas : c'est la phase aqueuse.

B. Dans la phase supérieure.
Juste.
Oui. Moins dense que l'eau, l'ester flotte sur la phase aqueuse.

C. Dissous dans la phase aqueuse.
Faux.
Non. L'ester ne se mélange pas à l'eau : il forme sa propre phase.

Correction
L'ester, moins dense que l'eau, forme la phase supérieure. On élimine la phase aqueuse par le robinet.

Purifier par distillation fractionnée



Montage de distillation fractionnée pour purifier l'ester.

1 : chauffe-ballon
2 : ballon
3 : ester à purifier
4 : colonne de Vigreux
5 : thermomètre en tête de colonne
6 : réfrigérant droit
7 : entrée de l'eau froide
8 : sortie de l'eau
9 : erlenmeyer collecteur
10 : distillat

Dans la colonne, les vapeurs se condensent et se vaporisent plusieurs fois. En haut, elles s'enrichissent en liquide le plus volatil. Le thermomètre mesure la température des vapeurs qui passent dans le réfrigérant.

Températures d'ébullition : acide éthanoïque $118\,^{\circ}\mathrm{C}$, 3-méthylbutan-1-ol $131\,^{\circ}\mathrm{C}$, ester $142\,^{\circ}\mathrm{C}$. On recueille l'ester quand la température se stabilise vers $142\,^{\circ}\mathrm{C}$.

Devine : Premier liquide à sortir de la colonne

Un mélange contient l'acide éthanoïque, le 3-méthylbutan-1-ol et l'ester. Lequel passe le premier en tête de colonne ?

A. L'ester.

Faux.

Non. L'ester a la température d'ébullition la plus haute : il passe le dernier.

B. Le 3-méthylbutan-1-ol.

Faux.

Non. L'alcool bout plus haut que l'acide éthanoïque.

C. L'acide éthanoïque.

Juste.

Oui. Il a la température d'ébullition la plus basse : c'est le plus volatil.

Correction

Le plus volatil passe le premier : l'acide éthanoïque, puis l'alcool, puis l'ester.

Cristallisation et filtration sous vide

Quand le produit est un solide, on le sépare autrement. La **cristallisation** refroidit le mélange dans un bain d'eau glacée : un solide moins soluble à froid se dépose. Un savon, lui, se sépare par relargage dans l'eau salée, décrit plus loin.

La **filtration sous vide** emploie un entonnoir Büchner posé sur une fiole à vide, reliée à une trompe à eau. Elle est plus rapide qu'une filtration simple et laisse un solide mieux essoré. On rince le solide à l'eau glacée.

Méthode : Justifier chaque élément du matériel

1. **Reflux** : chauffer pour aller plus vite, sans perdre les vapeurs.
2. **Ampoule à décanter** : séparer deux liquides qui ne se mélangent pas, puis laver la phase utile.
3. **Distillation fractionnée** : séparer des liquides dont les températures d'ébullition diffèrent.
4. **Bain glacé et filtration sous vide** : faire apparaître un solide, puis le récupérer vite et sec.

Sécurité et protocole justifié

Remarque : Règles de sécurité de la synthèse

- Blouse, lunettes et gants pendant toute la manipulation.
- Anhydride, acides et bases concentrés se prélèvent sous la hotte : ils sont corrosifs et leurs vapeurs irritent.
- L'alcool et l'ester sont inflammables : aucune flamme, chauffage par chauffe-ballon.
- Pictogrammes à reconnaître : corrosion, flamme, point d'exclamation.
- Jamais de chauffage dans un récipient fermé.

Vérifie : Où prélever l'anhydride éthanoïque ?

Le flacon d'anhydride éthanoïque porte le pictogramme de corrosion. Où et comment prélève-t-on ce réactif ?

A. Sous la hotte, avec gants et lunettes.

Juste.

Oui. La hotte aspire les vapeurs, gants et lunettes protègent peau et yeux.

B. Sur la paillasse, sans protection particulière.

Faux.

Non. Ses vapeurs sont irritantes et le liquide brûle la peau.

C. Près d'un bec électrique allumé, pour le fluidifier.

Faux.

Non. On ne chauffe pas un réactif pour le prélever.

Correction

On le prélève sous la hotte, avec blouse, gants et lunettes.

À toi : Proposer le protocole de la synthèse de l'arôme de banane

On dispose de $8{,}80\ \mathrm{mL}$ de 3-méthylbutan-1-ol et de $10{,}0\ \mathrm{mL}$ d'anhydride éthanoïque. Propose un protocole complet, de la réaction à l'ester pur, et justifie chaque étape.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Commence par la sécurité et la mesure des volumes.

Indice 2

Pense à ce qui accélère la réaction sans perte, puis à ce qui sépare l'ester.

Indice 3

Point délicat : il faut éliminer l'anhydride et l'acide restants avant de purifier.

Réponse

1. Sous la hotte, avec gants et lunettes, mesurer les volumes à la pipette graduée : des volumes précis donnent des quantités précises.
2. Verser dans un ballon avec des grains de pierre ponce, pour une ébullition régulière.
3. Chauffer à reflux une trentaine de minutes : plus vite, sans perte de vapeurs.
4. Refroidir, verser dans de l'eau froide : l'anhydride restant devient de l'acide, soluble dans l'eau.
5. Séparer à l'ampoule à décanter, laver par la solution d'hydrogénocarbonate de sodium : l'acide est éliminé.
6. Sécher sur sulfate de magnésium anhydre, filtrer.
7. Distiller : recueillir la fraction vers $142\ ^\circ\mathrm{C}$, puis peser l'ester obtenu.

Hydrolyse basique d'un ester

Ester chauffé avec la soude

Devine : Ce que devient l'odeur de banane

On chauffe à reflux l'arôme de banane avec un excès de solution d'hydroxyde de sodium. Que devient l'odeur de banane après une demi-heure ?

A. Elle reste aussi forte.

Faux.
Non. L'ion hydroxyde réagit avec l'ester : l'odeur faiblit puis disparaît.

B. Elle disparaît.

Juste.
Oui. Tout l'ester est consommé : son odeur disparaît.

C. Elle devient plus forte.

Faux.
Non. Il ne se forme pas d'ester : celui du départ est détruit.

Correction
L'odeur de banane disparaît : l'ester a réagi avec les ions hydroxyde.

Dans un ballon, on chauffe à reflux $2\,\mathrm{mL}$ d'ester avec $20\,\mathrm{mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium. Au départ, l'ester forme une couche huileuse qui sent la banane.

Après trente minutes, l'odeur de banane a disparu. Une chromatographie ne montre plus la tache de l'ester. Le pH reste basique : la soude était en excès.

Définition : Équation de la saponification d'un ester

L'**hydrolyse basique** d'un ester, ou **saponification**, est la réaction d'un ester avec les ions hydroxyde $\mathrm{HO^-}$, apportés par une solution d'hydroxyde de sodium ou de potassium. Elle forme l'**ion carboxylate** $\mathrm{R-COO^-}$ de l'acide et l'**alcool** dont dérive l'ester :

$$\mathrm{R-COO-R'_{(\ell)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow R-COO^-_{(aq)} + R'-OH_{(\ell)}}$$

Le nom de saponification vient de la fabrication des savons, obtenus par l'hydrolyse basique des corps gras.

Vérifie : Produits de l'hydrolyse basique

Que contient le ballon, en plus de l'excès de soude, à la fin de l'hydrolyse basique de l'arôme de banane ?

A. Des ions éthanoate et l'alcool.

Juste.

Oui. L'ester donne l'ion carboxylate et l'alcool dont il dérive.

B. De l'acide éthanoïque et l'alcool.

Faux.

Non. En milieu basique, l'acide est sous forme d'ion éthanoate.

C. Encore un peu d'ester, à l'équilibre.

Faux.

Non. La réaction est totale : l'ester, limitant, a disparu.

Correction

Le ballon contient des ions éthanoate, du 3-méthylbutan-1-ol, et les ions de la soude en excès.

Exemple : Hydrolyse basique de l'arôme de banane

$$\begin{aligned}&\mathrm{CH_3{-}COO{-}C_5H_{11\,(\ell)}}\\&+\mathrm{HO^-_{(aq)}}\\&\longrightarrow\\&\mathrm{CH_3{-}COO^-_{(aq)}}\\&+\mathrm{C_5H_{11}{-}OH_{(\ell)}}\end{aligned}$$

Il se forme l'ion éthanoate et le 3-méthylbutan-1-ol. Les ions sodium, spectateurs, n'apparaissent pas.

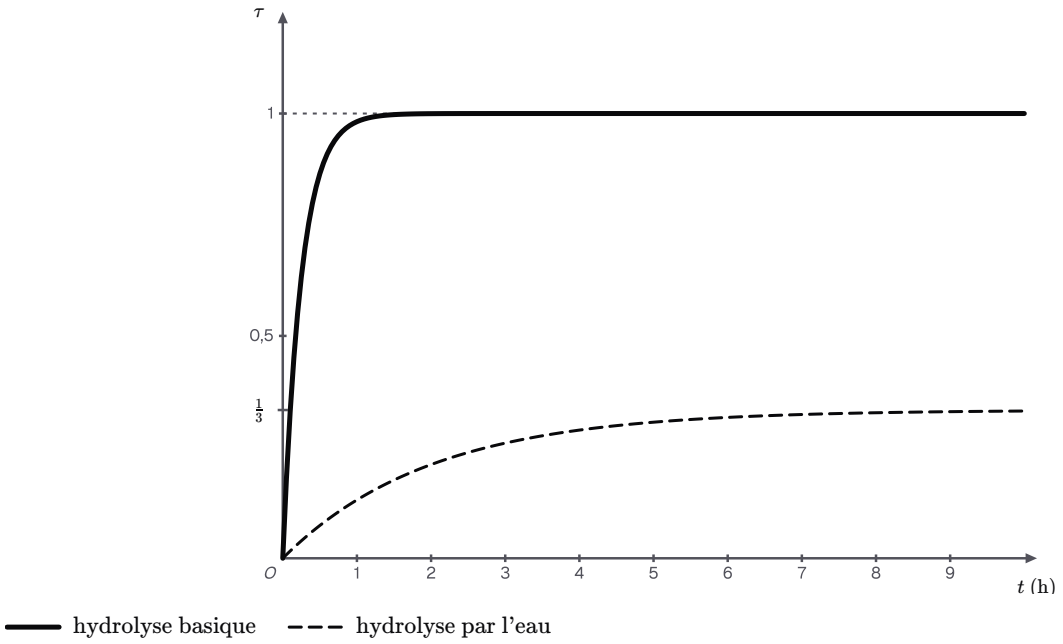
Totale, contrairement à l'hydrolyse par l'eau

Remarque : Hydrolyse par l'eau, inverse de l'estérification

L'eau seule réagit aussi avec un ester, mais lentement :

$$\begin{aligned}&\mathrm{R{-}COO{-}R'}\\&+\mathrm{H_2O}\\&\rightleftharpoons\mathrm{R{-}COOH}\\&+\mathrm{R'{-}OH}\end{aligned}$$

Sa constante vaut $K' = \dfrac{1}{K} = 0{,}25$. Pour un mélange équimolaire d'ester et d'eau, elle s'arrête au tiers.



Taux d'avancement de l'hydrolyse d'un ester par l'eau et par la soude : courbes modèles, à la même température.

Propriété : L'hydrolyse basique d'un ester est totale

L'hydrolyse basique d'un ester est **totale** : l'ion carboxylate formé ne réagit pas avec l'alcool, si bien que la réaction inverse n'a pas lieu et que le réactif limitant disparaît. Elle est **lente** à température ambiante ; on l'accélère par un chauffage à reflux. L'hydrolyse du même ester par l'eau seule est au contraire lente et limitée.

Vérifie : Pourquoi la courbe basique atteint 1

Sur la figure, la courbe de l'hydrolyse basique tend vers 1. Qu'est-ce qui l'explique ?

A. L'ion carboxylate ne réagit pas avec l'alcool.

Juste.

Oui. Sans réaction inverse, rien n'arrête la transformation avant la fin.

B. Le chauffage déplace l'équilibre.

Faux.

Non. Aucun équilibre ne s'établit ici : le chauffage accélère la réaction, il ne la rend pas totale.

C. La soude apporte beaucoup d'eau.

Faux.

Non. Même avec beaucoup d'eau, l'hydrolyse par l'eau resterait limitée.

Correction

L'ion carboxylate ne réagit pas avec l'alcool : aucune réaction inverse ne limite la transformation, qui est totale.

Attention : Un ion carboxylate, pas un acide

✗ « L'hydrolyse basique de l'ester donne de l'acide éthanoïque. » En milieu basique, cet acide se trouve presque entièrement à l'état d'ion éthanoate.

✓ Elle donne l'ion éthanoate $\mathrm{CH_3-COO^-}$. On écrit le réactif $\mathrm{HO^-_{(aq)}}$, jamais sous la forme d'un solide.

Libérer l'acide carboxylique

Pour obtenir l'acide, on ajoute une solution d'acide chlorhydrique au mélange refroidi. Les ions oxonium transforment l'ion carboxylate en acide :

$$\mathrm{R-COO^-_{(aq)} + H_3O^+_{(aq)} \longrightarrow R-COOH_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}}$$

Un acide soluble reste dissous : $\mathrm{R-COOH_{(aq)}}$. Un acide à longue chaîne, peu soluble, précipite : on écrit alors $\mathrm{R-COOH_{(s)}}$.

Méthode : Écrire une hydrolyse basique

1. **Couper l'ester** entre le groupe $\mathrm{R-CO-}$ et l'oxygène lié au groupe $\mathrm{R'}$.
2. **Former l'ion carboxylate** $\mathrm{R-COO^-}$ et l'alcool $\mathrm{R'-OH}$.
3. **Placer un ion hydroxyde** par groupe ester parmi les réactifs.
4. **Écrire une simple flèche** sans les ions spectateurs, puis vérifier atomes et charges.

À toi : Hydrolyse basique de l'éthanoate d'octyle

On chauffe à reflux l'éthanoate d'octyle $\mathrm{CH_3-COO-C_8H_{17}}$ avec une solution d'hydroxyde de sodium en excès. Écris l'équation de la réaction, puis dis ce que donne l'acidification du mélange.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Repère la partie acide et la partie alcool de l'ester.
Indice 2
En milieu basique, la partie acide devient un ion.
Indice 3
Point délicat : l'acide éthanoïque n'apparaît qu'après acidification.

Réponse

$$\begin{aligned}&\mathrm{CH_3-COO-C_8H_{17\,(\ell)}}\\&+\mathrm{HO^-_{(aq)}}\\&\longrightarrow\\&\mathrm{CH_3-COO^-_{(aq)}}\\&+\mathrm{C_8H_{17}-OH_{(\ell)}}\end{aligned}$$

La réaction est totale. L'acidification transforme ensuite l'ion éthanoate en acide éthanoïque.

Savons : préparation et parties hydrophile et hydrophobe

Corps gras et glycérol

Devine : Ce que donne une graisse chauffée avec la soude

On chauffe longtemps une graisse avec une solution concentrée d'hydroxyde de sodium. Que prévois-tu d'obtenir ?

A. Rien : une graisse ne réagit pas.

Faux.
Non. Une graisse contient des groupes ester, qui réagissent avec la soude.

B. Un hydrocarbure, comme une essence.

Faux.
Non. La soude coupe les groupes ester, elle ne retire pas les oxygènes.

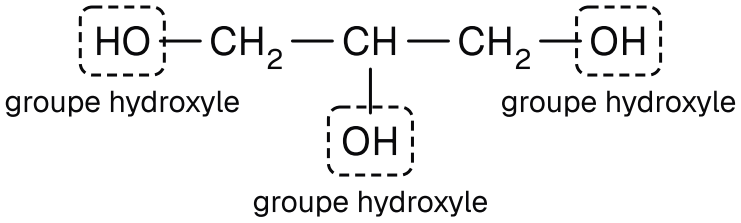
C. Du savon et du glycérol.

Juste.
Oui. C'est la saponification, à l'origine de son nom.

Correction
On obtient du savon et du glycérol : la graisse subit une hydrolyse basique.

Huiles et graisses sont surtout formées de triglycérides. Une molécule de triglycéride porte trois groupes ester. Ils relient le glycérol à trois chaînes d'acide gras.

La **tristéarine**, abondante dans les graisses animales, dérive de l'acide stéarique $\mathrm{C_{17}H_{35}-COOH}$. On l'écrit en abrégé $(\mathrm{C_{17}H_{35}-COO})_3\mathrm{C_3H_5}$: trois groupes $\mathrm{C_{17}H_{35}-COO-}$ liés au groupe $\mathrm{C_3H_5}$ du glycérol.



Formule semi-développée du glycérol, ou propane-1,2,3-triol, avec ses trois groupes hydroxyle entourés.

Formule brute : $C_3H_8O_3$.

Préparer un savon au laboratoire

Dans un ballon, on place $20{,}0\,\mathrm{g}$ de graisse, assimilée à de la tristéarine pure. On ajoute $20{,}0\,\mathrm{mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium à $5{,}0\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$, de l'éthanol et de la pierre ponce. On chauffe à reflux une demi-heure.

On verse ensuite le mélange dans de l'eau salée froide : le savon se dépose. C'est le **relargage**. On filtre sous vide, on rince le savon à l'eau salée froide, qui en dissout peu, puis on le sèche.

La soude concentrée est corrosive : gants et lunettes. L'éthanol est inflammable : aucune flamme.

Vérifie : Rôle de l'éthanol

Pourquoi ajoute-t-on de l'éthanol au mélange de graisse et de soude ?

A. Il accélère la réaction sans être modifié.
Faux.
Non. L'éthanol n'est pas un catalyseur : il sert de solvant commun.

B. Il dissout à la fois la graisse et la soude.
Juste.
Oui. Le mélange devient homogène : les réactifs se rencontrent mieux.

C. Il réagit avec la graisse pour donner le savon.
Faux.
Non. Le savon vient des ions hydroxyde, l'éthanol ne réagit pas.

Correction
L'éthanol dissout la graisse et la soude : le mélange est homogène et la réaction plus rapide.

Vérifie : Pourquoi verser dans l'eau salée

À la fin du chauffage, pourquoi verse-t-on le mélange dans de l'eau salée froide ?

A. Pour donner un goût salé au savon.
Faux.
Non. Le sel sert à séparer le savon, pas à le parfumer.

B. Pour arrêter une réaction qui repartirait en sens inverse.

Faux.

Non. La saponification est totale : aucune réaction inverse.

C. Le savon y est peu soluble et se dépose.

Juste.

Oui. Le savon précipite, on peut alors le filtrer.

Correction

Le savon est peu soluble dans l'eau salée : il se dépose et on le récupère par filtration.

Saponification de la tristéarine

Vérifie : Ions hydroxyde pour une molécule de graisse

Combien d'ions hydroxyde réagissent avec une molécule de tristéarine ?

A. Trois.

Juste.

Oui. Un ion hydroxyde par groupe ester, et la molécule en porte trois.

B. Un seul.

Faux.

Non. La molécule porte trois groupes ester, chacun en consomme un.

C. Six.

Faux.

Non. Il y a six atomes d'oxygène, mais trois groupes ester seulement.

Correction

Trois : un ion hydroxyde par groupe ester.

Définition : Savon : carboxylate de sodium ou de potassium à longue chaîne

Un **corps gras** (huile ou graisse) est principalement formé de **triglycérides** : ce sont les triesters du **glycérol** (propane-1,2,3-triol, $\mathrm{HO-CH_2-CH(OH)-CH_2-OH}$) et d'**acides gras**, acides carboxyliques à longue chaîne carbonée. La saponification d'un triglycéride par l'ion hydroxyde est totale : une mole de triglycéride réagit avec trois moles d'ions hydroxyde et donne une mole de glycérol et trois moles d'ions carboxylate.

Un **savon** est un carboxylate de sodium $(\mathrm{R-COO^- + Na^+})$ ou de potassium $(\mathrm{R-COO^- + K^+})$ dont la chaîne carbonée R est longue, de l'ordre de 11 à 17 atomes de carbone.

Exemple : Équation de la saponification de la tristéarine

$$\begin{aligned}&(\mathrm{C_{17}H_{35}{-}COO)_3C_3H_{5\,(\ell)}}\\&+\,3\,\mathrm{HO^-_{(aq)}}\\&\longrightarrow\\&3\,\mathrm{C_{17}H_{35}{-}COO^-_{(aq)}}\\&+\,\mathrm{C_3H_5(OH)_{3\,(aq)}}\end{aligned}$$

Chaque groupe ester consomme un ion hydroxyde : d'où le coefficient 3. Il se forme trois ions stéarate et une molécule de glycérol.

Exemple : Masses de savon et de glycérol attendues

Quantités initiales de tristéarine et d'ions hydroxyde :

$$\begin{aligned}n_1 &= \frac{m}{M}\\&= \frac{20{,}0}{890{,}0}\,\mathrm{mol}\\&= 2{,}25\times10^{-2}\,\mathrm{mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}n_2 &= c\,V\\&= 5{,}0\times0{,}0200\,\mathrm{mol}\\&= 1{,}0\times10^{-1}\,\mathrm{mol}\end{aligned}$$

État	tristéarine	$\mathrm{HO^-}$	stéarate	glycérol
initial	n_1	n_2	0	0
en cours	$n_1 - x$	$n_2 - 3x$	$3x$	x
final	0	$n_2 - 3x_{\max}$	$3x_{\max}$	$x_{\max}$

Comme $\dfrac{n_2}{3} > n_1$, la tristéarine est limitante : $x_{\max} = 2{,}25\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$.

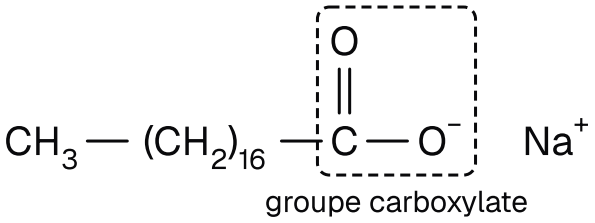
Avec $M = 306{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ pour le stéarate de sodium :

$$\begin{aligned}m_{\text{savon}} &= 3\,x_{\max}\,M\\&= 20{,}6\,\mathrm{g}\end{aligned}$$

Avec $M' = 92{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$ pour le glycérol :

$$\begin{aligned}m_{\text{gly}} &= x_{\max}\,M'\\&= 2{,}07\,\mathrm{g}\end{aligned}$$

Tête hydrophile et chaîne hydrophobe



Formule semi-développée du stéarate de sodium : l'ion stéarate, groupe carboxylate entouré, et l'ion sodium.
Formule brute : $\mathrm{C_{18}H_{35}NaO_2}$.

Définition : Parties hydrophile et hydrophobe d'un ion carboxylate à chaîne longue

Un ion carboxylate à chaîne longue $\mathrm{R{-}COO^-}$ comporte deux parties de comportements opposés vis-à-vis de l'eau :

- le groupe carboxylate $\mathrm{-COO^-}$, chargé, s'entoure de molécules d'eau : c'est la **partie hydrophile** (« qui aime l'eau »), appelée aussi tête polaire ;
- la chaîne carbonée R, longue et non chargée, ne se mêle pas à l'eau mais se mêle aux graisses : c'est la **partie hydrophobe** (« qui craint l'eau »), ou **lipophile**.

Cette double nature explique le pouvoir nettoyant d'un savon : la chaîne hydrophobe pénètre dans une tache grasse, la tête hydrophile reste dans l'eau, et la graisse est entraînée au rinçage.

Vérifie : Partie de l'ion stéarate qui entre dans la graisse

Une tache d'huile est lavée avec du savon. Quelle partie de l'ion stéarate pénètre dans la tache ?

A. Le groupe carboxylate, chargé.
Faux.
Non. Le groupe chargé est hydrophile : il reste dans l'eau.

B. La chaîne $\mathrm{C_{17}H_{35}-}$.
Juste.
Oui. La chaîne carbonée est hydrophobe et se mêle aux graisses.

C. L'ion sodium.
Faux.
Non. L'ion sodium reste dissous dans l'eau, loin de la graisse.

Correction
La chaîne carbonée, hydrophobe, pénètre dans la graisse. Le groupe carboxylate reste dans l'eau.

Lors du lavage, les chaînes des ions stéarate plongent dans la graisse. Leurs têtes chargées restent tournées vers l'eau. La graisse se fragmente en fines gouttelettes entourées d'ions : ce sont des **micelles**.

Ces gouttelettes, chargées en surface, se repoussent et restent dispersées dans l'eau. Le rinçage les emporte.

À toi : Masses obtenues par saponification de 44,5 g de graisse

On saponifie $44{,}5\,\mathrm{g}$ de tristéarine ($M = 890{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) par un excès de soude. Calcule les masses maximales de glycérol ($M = 92{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) et de stéarate de sodium ($M = 306{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$).

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Calcule d'abord la quantité de tristéarine.
Indice 2
La soude est en excès : la tristéarine fixe l'avancement maximal.
Indice 3
Point délicat : il se forme trois ions stéarate par molécule de graisse.

Réponse

$$\begin{aligned} x_{\max} &= \frac{m}{M} \\ &= \frac{44{,}5}{890{,}0}\,\mathrm{mol} \\ &= 5{,}00\times10^{-2}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\mathrm{gly}} &= x_{\max}\,M \\ &= 4{,}60\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} m_{\mathrm{savon}} &= 3\,x_{\max}\,M \\ &= 45{,}9\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

Conclusion. On obtient au plus 4,60 g de glycérol et 45,9 g de savon.

Rendement d'une transformation chimique

Quantités initiales et quantité maximale

Devine : Moins d'ester que prévu

La synthèse de l'arôme de banane par l'anhydride devait donner $10{,}5\,\mathrm{g}$ d'ester. On n'en pèse que $8{,}80\,\mathrm{g}$. D'où vient l'écart ?

A. De pertes lors des lavages et de la distillation.
Juste.
Oui. Chaque transvasement et chaque séparation laissent un peu d'ester.

B. D'une réaction limitée par un équilibre.

Faux.

Non. La réaction de l'anhydride avec l'alcool est totale.

C. D'une partie de l'ester changée en eau.

Faux.

Non. Un ester ne se transforme pas en eau.

Correction

L'écart vient des pertes au cours du traitement : la réaction elle-même est totale.

Remarque : Chiffres significatifs d'un résultat

Un résultat s'écrit avec autant de chiffres significatifs que la donnée la moins précise du calcul.

Dans les étapes intermédiaires, on garde les valeurs non arrondies. On n'arrondit que le résultat écrit.

Exemple : Quantités initiales de la synthèse de l'arôme de banane

Données : $8{,}80\,\text{mL}$ d'alcool ($\rho = 0{,}810\,\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $M = 88{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et $10{,}0\,\text{mL}$ d'anhydride ($\rho = 1{,}08\,\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $M = 102{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$\begin{aligned} n_2 &= \frac{\rho\, V}{M} \\ &= \frac{0{,}810 \times 8{,}80}{88{,}0}\,\text{mol} \\ &= 8{,}10 \times 10^{-2}\,\text{mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} n_1 &= \frac{1{,}08 \times 10{,}0}{102{,}0}\,\text{mol} \\ &= 1{,}06 \times 10^{-1}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Ici n_1 désigne l'anhydride et n_2 l'alcool.

Le tableau d'avancement suit l'équation de la réaction de l'anhydride avec l'alcool :

État	anhydride	alcool	ester	acide
initial	n_1	n_2	0	0
en cours	$n_1 - x$	$n_2 - x$	x	x
final	$n_1 - x_{\max}$	0	$x_{\max}$	$x_{\max}$

Comme $n_2 < n_1$, l'alcool est limitant : $x_{\max} = n_2 = 8{,}10 \times 10^{-2}\,\text{mol}$. Il reste $2{,}49 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ d'anhydride.

Définir et calculer le rendement

Définition : Définition du rendement d'une synthèse

Le **rendement** r d'une synthèse est le quotient de la quantité de matière n_{exp} de produit effectivement obtenue par la quantité de matière maximale $n_{\max}$ de ce produit. $n_{\max}$ est la quantité qu'on obtiendrait si la transformation était totale et sans perte :

$$r = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\max}}$$

$n_{\max}$ se déduit de l'avancement maximal $x_{\max}$, fixé par le réactif limitant, à l'aide du tableau d'avancement. Le rendement est sans unité, compris entre 0 et 1, et s'exprime aussi en pourcentage. Comme les deux quantités se rapportent au même produit, on peut aussi écrire $r = \dfrac{m_{\text{exp}}}{m_{\max}}$ avec les masses.

Exemple : Rendement de la synthèse de l'arôme de banane

La masse maximale d'ester vaut $m_{\max} = x_{\max}\,M = 10{,}5\,\text{g}$, avec $M = 130{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On a récupéré $m_{\text{exp}} = 8{,}80\,\text{g}$ d'ester pur.

$$\begin{aligned} r &= \frac{m_{\text{exp}}}{x_{\max}\,M} \\ &= \frac{8{,}80}{8{,}10\times10^{-2}\times130{,}0} \\ &= 0{,}836 \end{aligned}$$

Le rendement vaut $83{,}6\,\%$: les pertes du traitement en emportent le reste.

Vérifie : Rendement d'une autre récupération

Avec les mêmes réactifs, un autre groupe récupère $7{,}90\,\text{g}$ d'ester. Quel est son rendement ?

A. $1{,}33$

Faux.

Non. Un rendement ne dépasse jamais 1 : le quotient est inversé.

B. $0{,}574$

Faux.

Non. Ce calcul part de l'anhydride, qui est en excès.

C. $0{,}750$

Juste.

Oui. On divise la masse récupérée par la masse maximale, fixée par l'alcool.

Correction

$r = \dfrac{7{,}90}{8{,}10\times10^{-2}\times130{,}0} = 0{,}750$, soit $75{,}0\,\%$.

Méthode : Calculer un rendement pas à pas

1. **Quantités initiales** : $n = \dfrac{m}{M}$, $n = \dfrac{\rho V}{M}$ ou $n = c\,V$ selon l'état du réactif.
2. **Tableau d'avancement** : il désigne le réactif limitant et donne $x_{\max}$.
3. **Quantité maximale** du produit, ou sa masse maximale, depuis $x_{\max}$.
4. **Quotient** de la quantité obtenue par la quantité maximale, sans unité, arrondi à la fin.

Attention : Le réactif en excès ne fixe pas la quantité maximale

✗ « On calcule la masse maximale d'ester à partir de l'anhydride. » L'anhydride est en excès : il ne réagit pas en entier.

✓ La quantité maximale vient du réactif limitant, lu sur le tableau d'avancement.

Rendement à l'équilibre et taux d'avancement final

On refait la synthèse avec $8{,}10 \times 10^{-2}\ \text{mol}$ d'alcool et autant d'acide éthanoïque. À l'équilibre, un titrage donne $2{,}70 \times 10^{-2}\ \text{mol}$ d'acide restant. L'avancement final vaut donc $x_f = 5{,}40 \times 10^{-2}\ \text{mol}$.

Le taux d'avancement final $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$ vaut $0{,}667$. Sans perte, le rendement est-il le même ? Pourquoi est-ce vrai ?

Propriété : Rendement d'une transformation limitée menée à l'équilibre sans perte

On considère une transformation limitée menée jusqu'à son état d'équilibre. Le produit étudié a un coefficient stœchiométrique égal à 1, il est absent de l'état initial et il n'est pas perdu lors de sa récupération. Alors le rendement est égal au taux d'avancement final :

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

Démonstration

Étape 1 (tableau d'avancement). Le produit, absent de l'état initial et de coefficient 1, a pour quantité de matière x à l'avancement x. À l'état d'équilibre, l'avancement vaut x_f, donc la quantité de produit formée est x_f.

Étape 2 (quantités du rendement). Sans perte, toute la quantité formée est récupérée : $n_{\text{exp}} = x_f$. Si la transformation était totale, l'avancement atteindrait $x_{\max}$: $n_{\max} = x_{\max}$.

Étape 3 (conclusion). Par la définition du rendement, $r = \dfrac{n_{\text{exp}}}{n_{\max}} = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$, qui est la définition du taux d'avancement final τ. Donc $r = \tau$.

À retenir : Lire le rendement à l'équilibre sur le taux d'avancement

Le produit formé, de coefficient stœchiométrique égal à un, a pour quantité l'avancement. Sans perte, on récupère donc x_f sur $x_{\max}$ possibles : le rendement est le taux d'avancement final.

Vérifie : Rendement d'une estérification sans perte

Une estérification menée avec un excès d'alcool atteint son équilibre avec un taux d'avancement final $\tau = 0{,}85$. Tout l'ester formé est récupéré. Quel est le rendement ?

A. Il vaut 1.

Faux.
Non. La transformation est limitée : elle ne forme pas $x_{\max}$.

B. Il vaut $0{,}85$.

Juste.
Oui. Aucun ester n'est perdu : la quantité récupérée est x_f, et le rendement se confond avec τ.

C. Il vaut $0{,}67$.

Faux.
Non. Deux tiers correspondent au mélange équimolaire ; ici l'alcool est en excès.

Correction
Rien n'est perdu, donc $r = \tau = 0{,}85$.

Deux tiers pour la voie par l'acide

Exemple : Rendement de la voie par l'acide égal à deux tiers

Sans eau au départ, avec n_0 d'acide et n_0 d'alcool, la constante d'équilibre s'écrit :

$$\begin{aligned} K &= \frac{x_f^2}{(n_0 - x_f)^2} = 4 \\ &\Rightarrow\ x_f = 2\,(n_0 - x_f) \\ &\Rightarrow\ x_f = \tfrac{2}{3}\,n_0 \end{aligned}$$

Donc $r = \tau = \frac{2}{3} \approx 0{,}667$. Avec $n_0 = 8{,}10 \times 10^{-2}\,\text{mol}$, on obtient au mieux $m = 7{,}02\,\text{g}$ d'ester.

À toi : Rendement d'une préparation de savon

La saponification de $44{,}5\,\text{g}$ de tristéarine par un excès de soude peut donner au plus $45{,}9\,\text{g}$ de stéarate de sodium. On en récupère $39{,}0\,\text{g}$, sec. Calcule le rendement.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Repère la masse obtenue et la masse maximale possible.

Indice 2

La masse maximale est donnée : elle tient déjà compte des trois ions stéarate par molécule.

Indice 3

Point délicat : le résultat a trois chiffres significatifs, comme les masses.

Réponse

$$\begin{aligned} r &= \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} \\ &= \frac{39{,}0}{45{,}9} \\ &= 0{,}850 \end{aligned}$$

Conclusion. Le rendement vaut 0,850, soit 85,0 %.

Augmenter la vitesse et le rendement d'une synthèse

Leviers déjà connus

Devine : Aller plus vite sans changer notablement l'état final

On veut atteindre plus tôt l'équilibre de l'estérification par l'acide, sans changer notablement la quantité finale d'ester. Que faire ?

A. Ajouter de l'eau au mélange.

Faux.

Non. L'eau favorise l'hydrolyse : elle diminue la quantité finale d'ester.

B. Chauffer à reflux.

Juste.

Oui. La température accélère l'estérification et change peu son état d'équilibre.

C. Retirer une partie de l'alcool.

Faux.

Non. Moins d'alcool donne moins d'ester.

Correction

Chauffer à reflux : l'équilibre est atteint plus tôt, et la quantité finale d'ester change peu.

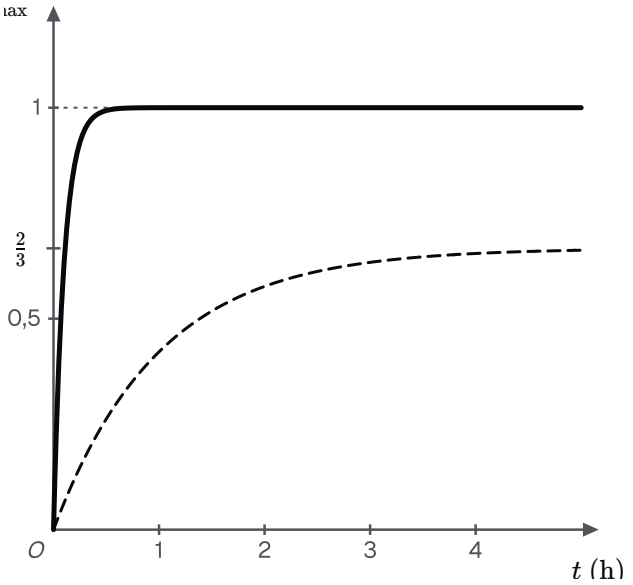
Remarque : Température et concentration, facteurs cinétiques

Une réaction est plus rapide quand la température augmente, ou quand la concentration d'un réactif augmente. Pour une estérification, chauffer raccourcit la durée sans changer notablement l'état final.

Remarque : Excès d'un réactif et élimination d'un produit

Pour une estérification, deux moyens déplacent l'état final. On met un réactif en excès : avec deux fois plus d'alcool que d'acide, le rendement passe de 0,67 à environ 0,85. Ou on élimine l'eau ou l'ester au fur et à mesure.

Remplacer l'acide par l'anhydride



Quantité d'ester formée par la voie de l'acide et par celle de l'anhydride, avec la même quantité d'alcool : courbes modèles.

Par l'anhydride, la quantité d'ester atteint $x_{\max}$ en moins d'une demi-heure. Par l'acide, elle plafonne vers $\frac{2}{3}\,x_{\max}$ après plusieurs heures.

Le rendement de la voie par l'anhydride peut donc atteindre 1. Pourquoi est-ce vrai ?

Propriété : Rendement maximal de la synthèse d'un ester par un anhydride d'acide

Pour la synthèse d'un ester par la réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool, le rendement vaut 1 en l'absence de perte. Un rendement mesuré inférieur à 1 traduit des pertes lors de la récupération de l'ester (transvasements, lavages, séparation, purification) ou une durée de réaction insuffisante.

Démonstration

Étape 1 (réaction totale). La réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool est totale : à l'état final, l'avancement vaut $x_f = x_{\max}$.

Étape 2 (tableau d'avancement). L'ester, de coefficient 1 et absent au départ, a pour quantité de matière x ; à l'état final, il s'en est formé $x_f = x_{\max}$. Par la définition du rendement, $n_{\max} = x_{\max}$.

Étape 3 (conclusion). Sans perte, $n_{\text{exp}} = x_{\max}$, donc $r = \dfrac{x_{\max}}{x_{\max}} = 1$. Avec des pertes, $n_{\text{exp}} < x_{\max}$, donc $r < 1$.

À retenir : Une réaction totale porte le rendement maximal à 1

La réaction de l'anhydride est totale : l'avancement final atteint $x_{\max}$. Sans perte, le rendement vaut donc 1 ; les pertes du traitement expliquent l'écart mesuré.

Vérifie : Rendement d'une synthèse arrêtée trop tôt

Deux groupes font réagir l'anhydride éthanoïque avec le 3-méthylbutan-1-ol et traitent l'ester de la même façon. Le premier chauffe trente minutes : $r = 0{,}84$. Le second arrête après deux minutes : $r = 0{,}35$. Que traduit le rendement du second ?

A. Un équilibre atteint plus tôt.

Faux.

Non. La réaction de l'anhydride avec l'alcool est totale : aucun équilibre ne l'arrête.

B. Des pertes plus grandes au traitement.

Faux.

Non. Le traitement est le même pour les deux groupes : il n'explique pas cet écart.

C. Une réaction arrêtée avant sa fin.

Juste.

Oui. Rapide ne veut pas dire instantanée : après deux minutes, une partie de l'alcool n'a pas encore réagi.

Correction

Le traitement est le même : l'écart vient de la durée. Arrêtée après deux minutes, la réaction n'a pas atteint son état final.

Comparer les deux voies

Exemple : Masse d'ester attendue par chacune des deux voies

Avec $8{,}10 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ d'alcool et $M = 130{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'ester :

- voie par l'acide, mélange équimolaire : $r = \frac{2}{3}$, au mieux $7{,}02\,\text{g}$;
- voie par l'anhydride : $r = 1$ sans perte, au mieux $10{,}5\,\text{g}$.

L'anhydride donne une fois et demie plus d'ester, en bien moins de temps.

Chaque moyen agit sur la vitesse, sur l'état final, ou sur les deux :

Moyen	Vitesse	État final
chauffage	plus rapide	peu changé pour une estérification
catalyseur	plus rapide	inchangé
réactif en excès	plus rapide	rendement accru
produit éliminé	peu changée	rendement accru
anhydride	plus rapide	réaction totale

Choisir le bon levier

Méthode : Choisir un levier selon le but

1. **Pour gagner du temps** : chauffer, concentrer un réactif ou ajouter un catalyseur.
2. **Pour gagner de l'ester par l'acide** : un réactif en excès, ou un produit éliminé pendant la réaction.
3. **Pour une synthèse complète** : prendre l'anhydride à la place de l'acide.
4. **Pour justifier** : dire si le choix change la durée seule, ou aussi l'état final.

À toi : Choisir la voie pour obtenir 8 g d'arôme de banane

On dispose de $8{,}10 \times 10^{-2}\,\mathrm{mol}$ de 3-méthylbutan-1-ol. On veut au moins $8\,\mathrm{g}$ d'ester, avec des pertes qui laissent un rendement de $0{,}836$ pour une réaction totale. On compare l'anhydride éthanoïque et l'acide éthanoïque en mélange équimolaire. Quelle voie choisir, et dans quelles conditions ?

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Calcule la masse maximale que permet chaque voie.
Indice 2
Pour la voie par l'acide, regarde le taux d'avancement final que permet la constante d'équilibre.
Indice 3
Point délicat : avec l'anhydride, les pertes existent toujours.

Réponse
Par l'acide : au mieux $7{,}02\,\mathrm{g}$, moins de $8\,\mathrm{g}$, même sans perte.

$$\begin{aligned} m &= 0{,}836 \times 10{,}53\,\mathrm{g} \\ &= 8{,}80\,\mathrm{g} \end{aligned}$$

Conclusion. On choisit l'anhydride, chauffé à reflux pour aller vite : on obtient environ 8,80 g d'ester.

Catalyse : rôles accélérateur et sélectif du catalyseur

Décomposition de l'eau oxygénée

Devine : Ce que devient le fil de platine

On plonge un fil de platine dans de l'eau oxygénée : des bulles se forment sur le fil. Que devient le platine à la fin ?

A. Il est consommé et disparaît.

Faux.

Non. On retrouve le fil entier, de même masse.

B. Il est retrouvé intact.

Juste.

Oui. Le platine accélère la réaction sans être consommé.

C. Il est transformé en oxyde de platine.

Faux.

Non. Le fil sort de la solution inchangé.

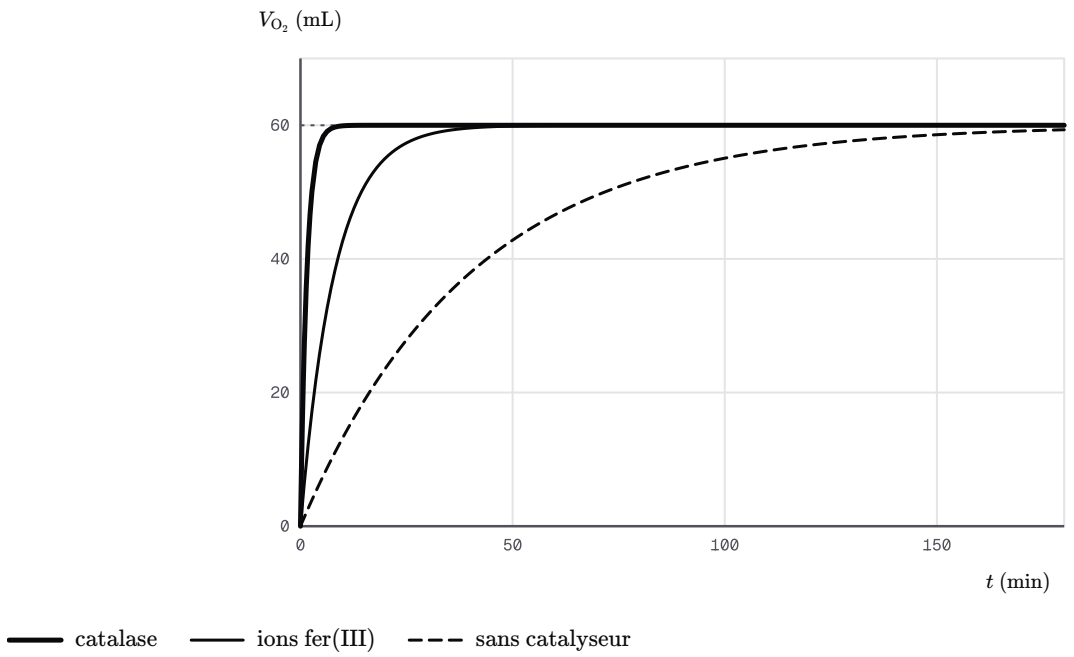
Correction

Le platine est retrouvé intact : il a accéléré la réaction sans être consommé.

Quatre tubes contiennent la même eau oxygénée. Le premier ne reçoit rien : quelques bulles rares. Le deuxième reçoit des ions fer(III) : vive effervescence, la solution brunit puis reprend sa teinte orangée. On plonge un fil de platine dans le troisième, un morceau de navet dans le quatrième : vive effervescence.

Le gaz ravive une bûchette incandescente : c'est du dioxygène.

$$2\,\mathrm{H_2O_{2\,(aq)}} \longrightarrow 2\,\mathrm{H_2O_{(\ell)}} + \mathrm{O_{2\,(g)}}$$



Volume de dioxygène dégagé par la décomposition de l'eau oxygénée, sans catalyseur et avec deux catalyseurs : courbes modèles.

Les trois courbes tendent vers le même volume, $V \approx 60\,\text{mL}$: l'état final est le même. Avec la catalase, il est presque atteint en quelques minutes. Sans catalyseur, il faut bien plus longtemps.

Dans la réalité, la décomposition sans catalyseur est encore beaucoup plus lente que sur ce modèle.

Catalyseur et types de catalyse

Définition : Catalyseur et catalyse

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui **augmente la vitesse** d'une réaction sans figurer dans son équation. Il est consommé au cours d'une étape et régénéré au cours d'une autre : il se retrouve inchangé à l'état final. Il n'agit que sur une réaction qui se produit déjà sans lui, plus lentement. Il ne modifie pas l'état final : ni la constante d'équilibre, ni le taux d'avancement final, ni le rendement à l'équilibre.

La **catalyse** est :

- **homogène** quand le catalyseur et les réactifs forment une seule phase (ions fer(III) dans une solution d'eau oxygénée) ;
- **hétérogène** quand ils forment des phases différentes (platine solide plongé dans une solution) ;
- **enzymatique** quand le catalyseur est une enzyme, protéine produite par un être vivant (catalase).

Vérifie : Type de catalyse du fil de platine

Le fil de platine solide accélère la décomposition de l'eau oxygénée en solution. De quelle catalyse s'agit-il ?

A. Homogène.

Faux.
Non. Le platine solide et la solution forment deux phases.

B. Enzymatique.

Faux.
Non. Le platine n'est pas une enzyme produite par un être vivant.

C. Hétérogène.

Juste.
Oui. Le catalyseur solide et les réactifs dissous forment deux phases.

Correction
C'est une catalyse hétérogène : catalyseur solide, réactifs en solution.

Exemple : Ions fer(III) consommés puis régénérés

La teinte brune est celle d'une espèce intermédiaire : elle montre que les ions fer(III) participent à la réaction. Dans une première étape, ils oxydent l'eau oxygénée et deviennent des ions fer(II).

Dans une seconde étape, l'eau oxygénée réoxyde les ions fer(II) en ions fer(III). La teinte orangée revient.

Additionnées, les deux étapes donnent l'équation de la décomposition. Les ions fer(III) n'y figurent pas : ils sont régénérés.

Attention : Un catalyseur ne donne pas plus de produit

✗ « Avec un catalyseur, on obtient plus de dioxygène. » Les trois courbes tendent vers le même volume.

✓ Un catalyseur raccourcit la durée de la transformation. Pour changer l'état final d'un équilibre, il faut agir sur les réactifs ou les produits.

Un catalyseur oriente la transformation

On fait passer de la vapeur d'éthanol sur du cuivre chauffé vers $300\,^{\circ}\mathrm{C}$. On recueille surtout de l'éthanal et du dihydrogène :

$$\begin{aligned}&\mathrm{CH_3-CH_2-OH_{(g)}}\\&\xrightarrow{\mathrm{Cu}}\\&\mathrm{CH_3-CHO_{(g)}}\\&+\mathrm{H_{2\,(g)}}\end{aligned}$$

Sur de l'alumine vers $400\,^\circ\mathrm{C}$, on recueille surtout de l'éthène et de l'eau :

$$\begin{aligned}&\mathrm{CH_3-CH_2-OH_{(g)}}\\&\xrightarrow{\mathrm{Al_2O_3}}\\&\mathrm{CH_2{=}CH_{2\,(g)}}\\&+\mathrm{H_2O_{(g)}}\end{aligned}$$

Vérifie : Ce que montrent le cuivre et l'alumine

La même vapeur d'éthanol donne surtout de l'éthanal sur le cuivre, et surtout de l'éthène sur l'alumine. Que montre cette comparaison ?

A. Le catalyseur oriente vers un produit.

Juste.
Oui. Mêmes réactifs, produits différents : chaque catalyseur favorise une transformation.

B. L'alumine donne plus de produit.

Faux.
Non. On compare ici la nature des produits, pas leur quantité.

C. Le catalyseur est un réactif consommé.

Faux.
Non. Il est écrit au-dessus de la flèche : il est régénéré.

Correction
Avec les mêmes réactifs, le cuivre et l'alumine mènent à des produits différents : un catalyseur peut orienter la transformation.

Propriété : Sélectivité d'un catalyseur

À partir des mêmes réactifs, plusieurs réactions sont parfois possibles. Un catalyseur accélère surtout l'une d'elles : il est **sélectif**. En changeant de catalyseur, on oriente la transformation vers des produits différents. Ainsi, l'éthanol gazeux chauffé vers $300\,^\circ\mathrm{C}$ au contact du cuivre donne surtout de l'éthanal et du dihydrogène. Chauffé vers $400\,^\circ\mathrm{C}$ au contact de l'alumine, il donne surtout de l'éthène et de l'eau.

Catalyseurs différents, même état final

À toi : Comparer deux catalyseurs de l'eau oxygénée

Deux tubes contiennent la même eau oxygénée. On ajoute des ions fer(III) au premier et un morceau de navet au second. Nomme chaque type de catalyse, puis compare les volumes de dioxygène obtenus à la fin.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Regarde si catalyseur et réactifs forment une seule phase.
Indice 2
Le navet contient une enzyme, la catalase.
Indice 3
Point délicat : compare la quantité d'eau oxygénée de départ dans les deux tubes.

Réponse
Les ions fer(III) dissous donnent une catalyse homogène. La catalase du navet donne une catalyse enzymatique.

Conclusion. Les volumes finaux de dioxygène sont égaux ; seule la durée change, plus courte avec la catalase.

À retenir : De l'équation au rendement : synthèses, savons et catalyse

- Écrire l'équation d'un anhydride avec un alcool, puis celle d'une saponification.
- Justifier le matériel d'une synthèse et ses règles de sécurité, proposer un protocole.
- Reconnaître la tête hydrophile et la chaîne hydrophobe d'un savon.
- Calculer un rendement à l'aide d'un tableau d'avancement.
- Distinguer ce qui accélère une synthèse de ce qui augmente son rendement.

SOURCES

Référentiel BURHAN du chapitre « Contrôle de l'évolution des systèmes chimiques » (2bac · pc · physique-chimie)