BURHAN

Contrôle de l'évolution des systèmes chimiques : l'essentiel

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

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

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

Estérifier vite et complètement avec un anhydride

Remarque : Limites de l'estérification par un acide carboxylique

Préparé à partir d'un acide carboxylique, un ester se forme lentement et sa quantité plafonne à un équilibre. Pour un alcool primaire et un mélange équimolaire, $K = 4$ et le taux d'avancement final reste voisin de deux tiers. Remplacer l'acide par son anhydride supprime ces deux limites.

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.

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.

Méthode : Écrire l'équation de la réaction d'un anhydride avec un alcool

1. **Identifier** dans l'anhydride les deux parties $\mathrm{R{-}CO{-}}$, et dans l'alcool le groupe $\mathrm{R'}$ porté par l'oxygène.
2. **Former l'ester** $\mathrm{R{-}COO{-}R'}$ en liant une partie $\mathrm{R{-}CO{-}}$ à l'oxygène de l'alcool.

3. **Former l'acide** $\mathrm{R-COOH}$ avec l'autre partie $\mathrm{R-CO-}$.
4. **Écrire** l'équation avec une simple flèche $\longrightarrow$ (réaction totale), en vérifiant la conservation des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Exemple : Équation de la synthèse de l'éthanoate de pentyle

L'anhydride éthanoïque et le pentan-1-ol $\mathrm{CH_3-(CH_2)_4-OH}$ forment l'éthanoate de pentyle, à odeur de poire, et l'acide éthanoïque :

$$\begin{aligned}&\mathrm{CH_3-CO-O-CO-CH_{3(\ell)}}\\&+\mathrm{CH_3-(CH_2)_4-OH_{(\ell)}}\\&\longrightarrow\mathrm{CH_3-COO-C_5H_{11(\ell)}}\\&+\mathrm{CH_3-COOH_{(\ell)}}\end{aligned}$$

Bilan des atomes : 9 carbones, 18 hydrogènes et 4 oxygènes dans chaque membre.

Attention : Un anhydride et un alcool ne forment pas d'eau

La réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool donne un ester et un **acide carboxylique**, jamais de l'eau. Écrire $\mathrm{H_2O}$ parmi les produits, par analogie avec l'estérification, rend l'équation fausse : ses atomes ne sont plus conservés.

Montages, séparations et sécurité au laboratoire

Méthode : Justifier le choix du matériel d'une synthèse

1. **Chauffage à reflux** : il accélère la réaction en élevant la température, sans perte de matière, car les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon.
2. **Distillation fractionnée** : elle sépare des liquides de températures d'ébullition différentes ; le plus volatil sort le premier en haut de la colonne. Elle sert à isoler un produit ou à l'éliminer du milieu au cours de la réaction.
3. **Cristallisation** : un solide peu soluble à froid se dépose quand on refroidit le mélange, par exemple dans un bain d'eau glacée.
4. **Filtration sous vide** : elle sépare un solide d'un liquide plus vite qu'une filtration simple et laisse un solide mieux essoré.
5. **Sécurité** : blouse, lunettes et gants ; manipulation des acides, des bases concentrées et des anhydrides sous la hotte ; pierre ponce contre l'ébullition violente ; aucune flamme près d'un liquide inflammable.

Remarque : Récupérer un ester liquide après la réaction

Le mélange refroidi est versé dans de l'eau froide, puis agité dans une ampoule à décanter : l'ester, peu soluble dans l'eau, forme la phase organique qu'on garde. Une solution d'hydrogénocarbonate de sodium élimine l'acide restant, un sel anhydre sèche la phase organique, et une distillation donne l'ester pur.

À retenir : Ordre des étapes d'une synthèse d'ester

1. Prélever les réactifs sous la hotte, protégé par blouse, lunettes et gants.
2. Chauffer à reflux avec de la pierre ponce.
3. Refroidir, puis séparer la phase organique.
4. Laver, sécher, purifier.
5. Peser ou mesurer le produit pour calculer le rendement.

Dans un protocole proposé, chaque étape est suivie de sa raison : accélérer, ne rien perdre, éliminer une espèce, ou se protéger.

Saponification des esters et des corps gras

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.

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.

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.

Méthode : Écrire l'équation d'une saponification

1. **Repérer** dans l'ester la partie acide $\mathrm{R{-}CO{-}}$ et la partie alcool $\mathrm{-O{-}R'}$; pour un triglycéride, repérer les trois groupes ester.
2. **Former** l'ion carboxylate $\mathrm{R{-}COO^-}$ et l'alcool $\mathrm{R'{-}OH}$; pour un triglycéride, trois ions carboxylate et le glycérol.
3. **Ajuster** avec un ion hydroxyde par groupe ester, puis vérifier la conservation des atomes et des charges.
4. **Écrire** une simple flèche $\longrightarrow$ (réaction totale) ; les ions sodium ou potassium, spectateurs, n'y figurent pas.

Exemple : Hydrolyse basique de l'éthanoate de pentyle

Chauffé à reflux avec une solution d'hydroxyde de sodium, l'éthanoate de pentyle donne l'ion éthanoate et le pentan-1-ol :

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

L'odeur de poire disparaît : il ne reste plus d'ester dès que les ions hydroxyde sont en quantité suffisante.

Remarque : Obtenir l'acide après une hydrolyse basique

En fin de saponification, la partie acide se trouve sous forme d'ion carboxylate. Une acidification par une solution d'acide fort lui fait capter un proton :

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

Un acide à longue chaîne, peu soluble dans l'eau, précipite alors : on l'écrit $\mathrm{R{-}COOH_{(s)}}$.

Attention : La saponification donne un ion carboxylate, pas un acide

En milieu basique, l'acide carboxylique est présent presque uniquement sous forme d'ion carboxylate : l'hydrolyse basique d'un ester donne l'**ion carboxylate** $\mathrm{R-COO^-}$. Pour obtenir l'acide $\mathrm{R-COOH}$, il faut ensuite acidifier la solution. Le réactif s'écrit $\mathrm{HO^-_{(aq)}}$, et non sous la forme d'un solide ionique.

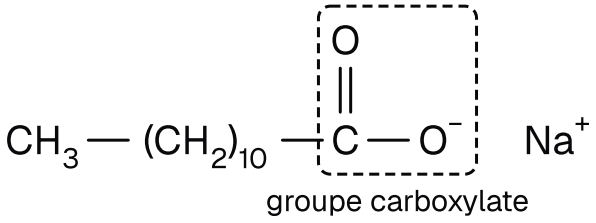
Tête polaire et chaîne grasse d'un savon

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.



Laurate de sodium : chaîne carbonée abrégée, groupe carboxylate entouré, ion sodium ; formule brute calculée.
Formule brute : $\mathrm{C_{12}H_{23}NaO_2}$.

Exemple : Repérer les deux parties de l'ion laurate

L'ion laurate $\mathrm{CH_3-(CH_2)_{10}-COO^-}$ compte 12 atomes de carbone, d'où sa formule brute $\mathrm{C_{12}H_{23}O_2^-}$. Sa tête $\mathrm{-COO^-}$, entourée sur la figure, porte la charge : elle est attirée par l'eau. Sa chaîne de onze carbones, sans charge, préfère les graisses.

Remarque : Gouttelettes de graisse entourées d'ions

Dans l'eau savonneuse, les ions carboxylate plantent leur chaîne dans une goutte de graisse et laissent leur tête dans l'eau. La goutte, couverte de têtes chargées, reste dispersée dans l'eau et part au rinçage. Un tel agrégat se nomme micelle ; on le décrit, sans le dessiner.

Calculer et interpréter un rendement

Remarque : Nombre de chiffres d'un résultat

La précision d'un résultat final est fixée par la donnée la moins précise de l'énoncé, qui lui impose son nombre de chiffres significatifs. Jusqu'à ce résultat, les valeurs intermédiaires restent non arrondies. Ainsi $0{,}0800$ a trois chiffres significatifs, $8{,}58$ aussi.

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.

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 :

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

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.

Méthode : Calculer le rendement d'une synthèse

1. **Calculer** les quantités de matière initiales des réactifs : $n = \dfrac{m}{M}$ pour un solide, $n = \dfrac{\rho V}{M}$ pour un liquide pur, $n = c\,V$ pour une solution.
2. **Dresser** le tableau d'avancement, identifier le réactif limitant et l'avancement maximal $x_{\max}$.
3. **En déduire** la quantité maximale de produit $n_{\max}$, ou sa masse maximale $m_{\max} = n_{\max}\,M$.

4. **Calculer** $r = \dfrac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}}$ ou $r = \dfrac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}}$, sans unité, avec le nombre de chiffres significatifs de la donnée la moins précise.

Exemple : Rendement d'une synthèse d'éthanoate de pentyle

On fait réagir $7{,}04\,\text{g}$ de pentan-1-ol ($M = 88{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec $0{,}120\,\text{mol}$ d'anhydride éthanoïque ; on recueille $8{,}58\,\text{g}$ d'ester ($M = 130{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$$\begin{aligned} n_0 &= \frac{7{,}04\,\text{g}}{88{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \\ &= 0{,}0800\,\text{mol} \end{aligned}$$

État (mol)	anhydride	alcool	ester	acide
initial	$0{,}120$	$0{,}0800$	0	0
final	$0{,}0400$	0	$0{,}0800$	$0{,}0800$

L'alcool est limitant : $x_{\text{max}} = 0{,}0800\,\text{mol}$.

$$\begin{aligned} m_{\text{max}} &= 0{,}0800\,\text{mol} \\ &\quad \times 130{,}0\,\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 10{,}4\,\text{g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} r &= \frac{8{,}58\,\text{g}}{10{,}4\,\text{g}} \\ &= 0{,}825 \end{aligned}$$

La réaction est totale : les $17{,}5\,\%$ manquants sont des pertes de récupération.

Attention : Le rendement se calcule sur le réactif limitant

La quantité maximale de produit se déduit du **réactif limitant**, jamais du réactif en excès. Le rendement n'est égal au taux d'avancement final que sans perte de produit : une masse récupérée après lavage et purification donne un rendement inférieur au taux d'avancement final.

Agir sur la durée ou sur l'état final

Méthode : Choisir un moyen d'accélérer une synthèse ou d'en augmenter le rendement

1. **Pour accélérer** : élever la température (chauffage à reflux), augmenter la concentration d'un réactif ou ajouter un catalyseur. Le catalyseur ne change pas l'état final ; pour une estérification, la température le change peu.
2. **Pour augmenter le rendement d'une estérification** : mettre l'un des réactifs en excès ou éliminer l'un des produits (l'eau ou l'ester) au cours de la réaction.
3. **Pour rendre la synthèse totale** : remplacer l'acide carboxylique par l'anhydride d'acide correspondant.

4. **Justifier** chaque choix par son effet : vitesse seule, ou état final.

À retenir : Effet de chaque moyen sur une synthèse d'ester

Moyen	Vitesse de la synthèse	Quantité d'ester à l'état final
chauffage à reflux	plus rapide	peu changée
catalyseur	plus rapide	inchangée
excès d'un réactif	plus rapide	plus grande
élimination de l'eau ou de l'ester	peu changée	plus grande
anhydride à la place de l'acide	plus rapide	maximale, réaction totale

Exemple : Choisir les conditions pour l'éthanoate de pentyle

Pour obtenir vite beaucoup d'éthanoate de pentyle, on emploie l'anhydride éthanoïque, qui rend la synthèse totale, et on chauffe à reflux, ce qui raccourcit la durée. Ajouter de l'acide sulfurique serait inutile pour l'état final : la réaction étant déjà totale, seul le temps gagné compterait.

Attention : Accélérer une synthèse n'en augmente pas le rendement à l'équilibre

Un catalyseur fait atteindre l'état final plus tôt sans changer la quantité de produit obtenue à l'équilibre. Pour une estérification, un chauffage agit de même, car sa constante d'équilibre varie peu avec la température. Pour augmenter le rendement d'une transformation limitée, il faut agir sur l'état initial (excès d'un réactif, anhydride au lieu de l'acide) ou éliminer un produit.

Catalyseur : accélérer et orienter une réaction

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).

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.

Remarque : Où écrire le catalyseur dans une équation

Le catalyseur ne fait pas partie du bilan : on ne l'écrit ni parmi les réactifs ni parmi les produits. On peut le nommer au-dessus de la flèche, par exemple $\xrightarrow{\mathrm{Ni}}$, pour rappeler les conditions de la réaction.

À retenir : Ce qu'un catalyseur change et ne change pas

- **Change** : la durée pour atteindre l'état final, et, s'il est sélectif, la réaction favorisée parmi plusieurs possibles.
- **Ne change pas** : la constante d'équilibre, le taux d'avancement final, le rendement à l'équilibre, ni sa propre quantité à la fin.
- **Ne rend pas possible** une réaction qui ne se produit pas sans lui.