

Exercice résolu sur l'équilibre estérification - hydrolyse: l'expérience historique de Berthelot

Source: <http://www.chimix.com/ifrance/devoirs/t068.htm>

Le texte suivant décrit les expériences réalisées par **BERTHELOT** et **PEAN DE SAINT-GILLES** sur les réactions d'estérification et d'hydrolyse.

“ Les expériences consistent en général à introduire les substances que l'on fait réagir dans des vases scellés, à les chauffer à une température déterminée pendant un temps plus ou moins long, à analyser les produits, enfin à calculer les résultats de l'analyse... Dans tous les cas de ce genre, le produit final se compose des mêmes corps... Mais ces corps sont dans des proportions telles qu'il suffit de déterminer exactement la masse d'un seul d'entre eux, à un moment quelconque des expériences, pour en déduire toutes les autres, pourvu que l'on connaisse les masses des matières primitivement mélangées. C'est évidemment l'acide qu'il faut déterminer, car l'acide se prête à des dosages plus rapides et plus précis qu'aucun autre composant... On transvase le produit final dans un vase à fond plat, on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, et l'on verse l'eau de baryte (solution d'hydroxyde de baryum : $(Ba^{2+} + 2 OH^{-})$) avec une burette graduée jusqu'à ce que la teinte rose ou violacée du tournesol ait viré au bleu franc... Si l'on élimine l'eau, la réaction d'un acide sur un alcool, à quantités de matière égales, peut atteindre un rendement de 100 %.”

Tableau X du mémoire (reproduction partielle) : acide éthanoïque et éthanol en mélange équimolaire et à la température ambiante.

durée de l'expérience	pourcentage d'acide initial estérifié
15 jours (mai 1861)	25,8
22 jours	31,0
70 jours (juillet)	41,2
72 jours	47,4
128 jours (septembre)	55,7
154 jours(octobre)	59,0
277 jours (janvier)	60,6
368 jours (juin)	65,0

Tableau XIX du mémoire : acide éthanoïque et éthanol en mélange équimolaire à 100°C.

durée de l'expérience (heure)	% d'acide initial estérifié
4	25,8
5	31,0
9	41,2
15	47,4
32	55,7
60	59,0
83	60,6
150	65,0

Dans les questions qui suivent, on appelle n_0 la quantité d'acide éthanoïque et la quantité d'éthanol à l'instant initial (en mol). I-La réaction d'estérification

Ecrire l'équation-bilan de la réaction réalisée par Berthelot et Péan de Saint-Gilles.

“ Dans tous les cas de ce genre, le produit final se compose des mêmes corps. ” Que veut dire Berthelot quand il parle de “ produit final ” ? Donner les noms des espèces chimiques composant le “ produit final ” dans l'expérience réalisée.

Ecrire les relations entre les quantités de matière des différentes espèces chimiques à un instant quelconque de l'expérience en fonction de n_0 et de la quantité d'ester formé, notée x (en mol).

II-Pourcentage d'acide estérifié

Faire un schéma légendé du montage réalisé pour le dosage de l'acide tel qu'il est décrit dans le texte. Quel est le rôle de la teinture de tournesol ?

Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage.

Etablir la relation donnant la quantité d'acide dosé en fonction du volume V d'eau de baryte versé et de sa concentration C .

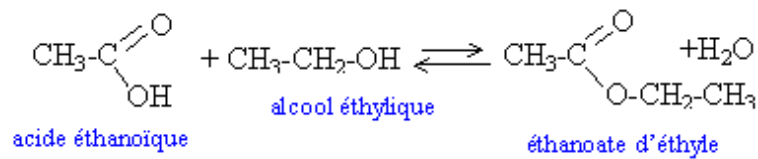
En déduire la quantité d'acide estérifié à la date t en fonction du volume d'eau de baryte versé, de la concentration de l'eau de baryte et de n_0 .

III-Etude des vitesses de réaction

- Tracer la courbe donnant le pourcentage d'acide estérifié en fonction du temps lors de l'expérience réalisée à une température de 100°C.
- Comment évolue la vitesse de formation de l'ester au cours du temps ? Donner une justification.
- Comparer les résultats obtenus dans les deux expériences dont les résultats sont reportés dans les deux tableaux. Que peut-on en conclure ?
- Comment pourrait-on encore procéder pour aboutir à la même conclusion, à partir des conditions expérimentales du premier tableau ?
- Expliquer la dernière phrase du texte.

Corrigé

Partie I:

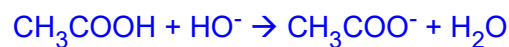


- Il parle de l'ensemble des espèces chimiques présentes à l'équilibre.
- L'acide éthanoïque et l'éthanol non estérifiés ainsi que l'éthanoate d'éthyle et l'eau formés.
- $n(\text{acide éthanoïque}) = n_0 - x$
- $n(\text{éthanol}) = n_0 - x$
- $n(\text{ester}) = x$
- $n(\text{eau}) = x$

Partie II:

dosage :

- Erlenmeyer contenant le mélange et la teinture de tournesol
- Burette graduée contenant l'eau de baryte



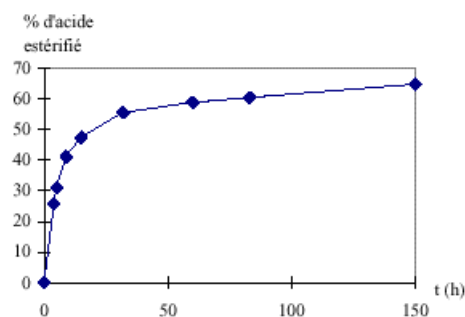
- A l'équivalence la quantité d'acide dosé est égale à la quantité d'ions OH^- versée
- $n(\text{acide dosé}) = n(\text{OH}^-)$
- Puisque $\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2 \text{OH}^-$

alors $n(\text{OH}^-) = 2CV$ et $n(\text{acide dosé}) = 2CV$

$$n(\text{acide estérifié}) = n_0 - 2CV$$

Partie III:

vitesse :



- La vitesse de formation de l'ester diminue au cours du temps car la quantité de réactifs diminue au cours du temps.
- Le temps mis pour atteindre un pourcentage donné d'acide estérifié est plus grand à température ambiante qu'à 100°C. On peut en conclure que la température est un facteur cinétique. Une augmentation de température permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre.
- On pourrait ajouter un catalyseur. L'acide sulfurique par exemple.
- Lorsqu'on élimine l'eau, il n'y a plus de réaction d'hydrolyse et donc la réaction d'estérification n'est plus limitée. Le rendement peut alors atteindre 100%.