

CLASSE : Terminale

VOIE : ☒ Générale

DURÉE DE L'EXERCICE : 1h35

EXERCICE 1 : 9 points

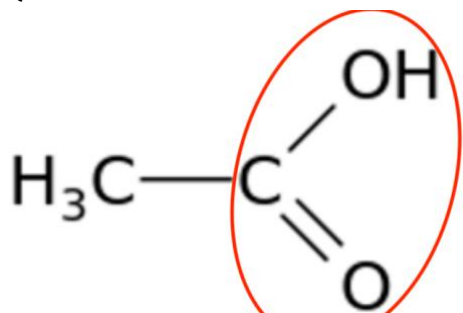
ENSEIGNEMENT DE SPÉCIALITÉ : PHYSIQUE-CHIMIE

CALCULATRICE AUTORISÉE : ☒ Oui « type collège »

EXERCICE 1 - Une série d'expériences historiques - la réaction d'estérification étudiée par Marcellin Berthelot

1. Dosage par titrage.

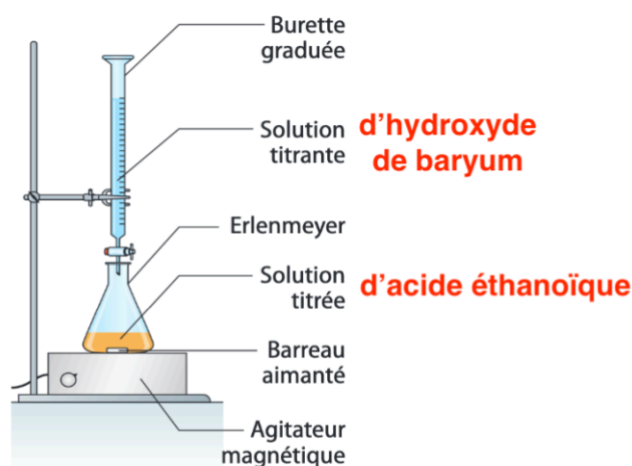
Q1.



Groupe caractéristique de l'acide éthanoïque : Carboxyle.

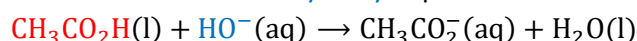
Famille fonctionnelle à laquelle appartient l'éthanoate d'éthyle : Ester.

Q2.



Q3.

Équation de réaction qui modélise la transformation lors du dosage par titrage entre l'acide éthanoïque présent dans l'échantillon et les ions hydroxyde provenant de la burette :



Caractéristiques que doit posséder toute réaction utilisée pour un dosage par titrage :

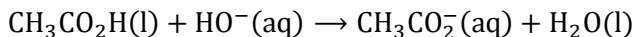
- Rapide
- Totale
- Unique

(Une seule est demandée par le sujet)

Q4.

Le sujet indique « On ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol et l'on verse de l'eau de baryte avec une burette graduée jusqu'à ce que la teinte rose du tournesol ait viré au bleu franc. »
Au début du dosage, seul l'acide éthanóique est présent dans l'ermeneyer.
Ainsi, la teinte de la forme acide de l'indicateur coloré est la teinte du début du titrage : teinte rose.

Q5.



A l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$\frac{n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}^i}{1} = \frac{n_{\text{HO}^-}^{\text{eq}}}{1}$$
$$n_{\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}}^i = C_B \times V_{BE}$$
$$n_A = C_B \times V_{BE}$$
$$n_A = 2,0 \times 5,0 \times 10^{-3}$$
$$n_A = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Q6.

Le dosage par titrage réalisé a montré que 10 % de l'acide initial avait réagi : il reste donc 90% d'acide.
Ainsi, $n_A = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ représente les 90% d'acide restant.

90 %	$1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$
100 %	$n_{A,\text{ini ech}}$

$$n_{A,\text{ini ech}} = \frac{100 \times 1,0 \times 10^{-2}}{90}$$
$$n_{A,\text{ini ech}} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Or, Le volume de l'échantillon V_{ech} vaut un centième du volume du mélange réactionnel initial V_i . La quantité de matière d'acide n_i est donc 100 fois plus grande que la quantité de matière d'acide $n_{A,\text{ini ech}}$ présente dans l'échantillon :

$$n_i = 100 \times n_{A,\text{ini ech}}$$
$$n_i = 100 \times 1,1 \times 10^{-2}$$
$$n_i = 1,1 \text{ mol}$$

Ainsi, ce mélange contenait initialement une quantité de matière d'acide n_i de valeur égale à 1,1 mol.

2. Cinétique chimique.

Q7.

Comparons la proportion de l'acide initial ayant réagi au bout de 15 jours :

- Pour une température de 20 ° : 10% de la proportion de l'acide initial a réagi
- Pour une température de 100 ° : 47% de la proportion de l'acide initial a réagi

Ainsi, lorsque la température augmente, la réaction est plus rapide : la température est un facteur cinétique.

Temps écoulé en jours	Proportion de l'acide initial ayant réagi
15	10 %
22	14 %
70	37 %
72	38 %
128	47 %
154	48 %
277	54 %
368	55 %

Figure 1. Expérience effectuée à la température $T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Temps écoulé en jours	Proportion de l'acide initial ayant réagi
4	26 %
9	37 %
15	47 %
32	56 %
60	60 %
120	65 %
150	67 %
180	67 %

Figure 2. Expérience effectuée à la température $T_2 = 100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Q8.

$t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'avancement atteigne la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = x_f/2$.

D'après la question, l'état final est atteint après 150 jours soit quand la proportion de l'acide initial ayant réagi est de 67%.

Pour $t_{1/2}$, la proportion de l'acide initial ayant réagi est de $67/2=33,5\%$. Ce pourcentage est atteint entre 4 et 9 jours : $4 \text{ jours} < t_{1/2} < 9 \text{ jours}$

Temps écoulé en jours	Proportion de l'acide initial ayant réagi
4	26 %
9	37 %
15	47 %
32	56 %
60	60 %
120	65 %
150	67 %
180	67 %

Figure 2. Expérience effectuée à la température $T_2 = 100^\circ\text{C}$.

Q9.

$n_i = 1,1 \text{ mol}$ (voir question Q6).

D'après le tableau de la figure 1, après les quinze premiers jours de l'expérience à température ambiante, 10% de la proportion de l'acide initial a réagi.

Il reste donc 90 d'acide :

$$n_{\text{Acide}} = \frac{90}{100} \times n_i$$

$$n_{\text{Acide}} = \frac{90}{100} \times 1,1$$

$$n_{\text{Acide}} = 0,99 \text{ mol} \approx 1,0 \text{ mol}$$

Ainsi, après les quinze premiers jours de l'expérience à température ambiante la valeur de la quantité de matière d'acide restant est égale à une mole.

Temps écoulé en jours	Proportion de l'acide initial ayant réagi
15	10 %
22	14 %
70	37 %
72	38 %
128	47 %
154	48 %
277	54 %
368	55 %

Figure 1. Expérience effectuée à la température $T_1 = 20^\circ\text{C}$.

Q10.

Calculons la valeur moyenne v de la vitesse volumique de disparition de l'acide, à température ambiante, sur la durée $\Delta t = 15 \text{ j}$:

D'après les données :

$$v = \frac{C_{\text{initiale}} - C_{\text{finale}}}{\Delta t}$$

Or

$$C_{\text{initiale}} = \frac{n_{\text{initiale}}}{V_{\text{melange}}}$$

$$C_{\text{finale}} = \frac{n_{\text{finale}}}{V_{\text{melange}}}$$

D'où

$$v = \frac{\frac{n_{\text{initiale}}}{V_{\text{melange}}} - \frac{n_{\text{finale}}}{V_{\text{melange}}}}{\Delta t}$$

$$v = \frac{\frac{1,1}{130 \times 10^{-3}} - \frac{1,0}{130 \times 10^{-3}}}{15}$$

$$v = 0,051 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

$$v = 5,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{j}^{-1}$$

Q11.

Plus la réaction évolue, plus la concentration restante d'acide diminue.

Or la concentration est un facteur cinétique et lorsque la concentration des réactifs diminue, la vitesse de disparition diminue.

Ainsi, la vitesse de disparition de l'acide dans l'expérience se déroulant à 20 °C diminue au cours du temps.

Q12.

Pour accélérer la réaction d'estérification sans changer la température du mélange réactionnel, on peut augmenter la concentration des réactifs.

3. Équilibre chimique.

Q13.

Dans une réaction totale, les réactifs sont entièrement consommés, donc l'avancement x_f atteint son maximum

$$x_f = x_{\max}.$$

Dans une réaction menant à un équilibre chimique, les réactifs et les produits coexistent : l'avancement s'arrête à une valeur $x_f < x_{\max}$: la réaction directe et la réaction inverse s'équilibrent, sans consommation totale des réactifs.

L'expression qu'utilise Marcellin Berthelot dans le texte ci-dessus pour parler d'une réaction totale est « saturation complète »

Q14.

On remarque, sur le tableau de la figure 2 de mesures à la température T_2 que le système n'évolue plus au-delà de 150 jours (il reste à 67%). C'est pourquoi il permet de soupçonner l'existence d'un équilibre chimique pour la réaction d'estérification.

Temps écoulé en jours	Proportion de l'acide initial ayant réagi
4	26 %
9	37 %
15	47 %
32	56 %
60	60 %
120	65 %
150	67 %
180	67 %

Figure 2. Expérience effectuée à la température $T_2 = 100$ °C.

Partie du texte ci-dessus évoquant l'intérêt de mener l'expérience à la température T_2 de valeur égale à 100 °C : « Il résulte de ces expériences que toutes les fois que l'action d'un acide sur un alcool a été suffisamment prolongée, **ou réalisée à une température suffisamment élevée**, la composition des systèmes devient sensiblement invariable. »

Q15.

		$\text{CH}_3\text{COOH(l)} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH(l)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5\text{(l)} + \text{H}_2\text{O(l)}$			
	Avancement	Quantités de matière			
État initial	$x = 0$	n_{acide}	n_{alcool}	0	0
État intermédiaire	x	$n_{\text{acide}} - x$	$n_{\text{alcool}} - x$	x	x
État final	$x = x_f$	$n_{\text{acide}} - x_f$	$n_{\text{alcool}} - x_f$	x_f	x_f

D'après l'énoncé : « le mélange réactionnel n'évoluait plus lorsque 67 % de la quantité de matière d'acide initial avait réagi, quelle que soit sa température. » : il reste donc $100 - 67 = 33\%$ de la quantité de matière d'acide initial

On a donc :

$$n_{\text{acide,restant}} = 0,33 \times n_{\text{acide}}$$

$$\text{Or } n_{\text{acide,restant}} = n_{\text{acide}} - x_f$$

$$n_{\text{acide}} - x_f = 0,33 \times n_{\text{acide}}$$

$$-x_f = 0,33 \times n_{\text{acide}} - n_{\text{acide}}$$

$$x_f = -0,33 \times n_{\text{acide}} + n_{\text{acide}}$$

$$x_f = -0,33 \times 1,1 + 1,1$$

$$x_f = 0,74 \text{ mol}$$

Calculons les concentrations en quantité de matière des quatre espèces chimiques en présence dans l'état d'équilibre :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{\text{eq}}}{V_{\text{melange}}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{acide}} - x_f}{V_{\text{melange}}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = \frac{1,1 - 0,74}{130 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = 2,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^{\text{eq}}}{V_{\text{melange}}}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{alcool}} - x_f}{V_{\text{melange}}}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}} = \frac{1,1 - 0,74}{130 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}} = 2,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}^{\text{eq}}}{V_{\text{melange}}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_{\text{eq}} = \frac{x_f}{V_{\text{melange}}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_{\text{eq}} = \frac{0,74}{130 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_{\text{eq}} = 5,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{eq}}}{V_{\text{melange}}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = \frac{x_f}{V_{\text{melange}}}$$

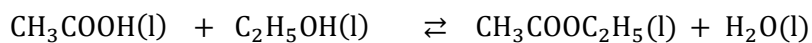
$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = \frac{0,74}{130 \times 10^{-3}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = 5,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Ainsi :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}} = 2,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = 5,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Q16.

$$Q = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \times [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}] \times [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]}$$

$$Q_i = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_i \times [\text{H}_2\text{O}]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i \times [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_i}$$

Or

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_i = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } [\text{H}_2\text{O}]_i = 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q_i = \frac{0 \times 0}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i \times [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_i}$$

$$Q_i = 0$$

$$Q_{\text{eq}} = k = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_{\text{eq}} \times [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} \times [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}}}$$

Or

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} = [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_{\text{eq}} = 2,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_{\text{eq}} = [\text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = 5,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q_{\text{eq}} = k = \frac{5,7 \times 5,7}{2,8 \times 2,8}$$

$$Q_{\text{eq}} = k = 4,1$$

Q17.

Pour augmenter le rendement, on peut séparer les produits formés. Ainsi, ils ne peuvent pas réagir entre eux et former les réactifs. Le quotient de réaction sera toujours nul et donc inférieur à K : la réaction se déroulera dans le sens direct.