

Chimie 14 : Contrôle de l'évolution d'un système

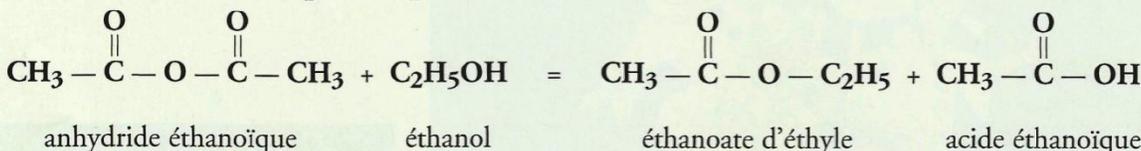
1. Peut-on réaliser la synthèse totale et rapide d'un ester ?

1.1 Étude expérimentale

Interprétons les observations faites à l'activité préparatoire A, page 317.

- Aucune phase ne surnage dans le bécher contenant le mélange A, initialement constitué d'**éthanol** et d'**acide éthanoïque**. On a vu au chapitre 13 qu'en l'absence de catalyseur, la réaction d'estérification est très lente : la durée de l'expérience a été ici trop brève pour qu'un ester ait pu se former en quantité détectable.
- Dans le bécher contenant le mélange initialement constitué d'**éthanol** et d'**anhydride éthanoïque**, une phase odorante surnage : cette phase organique est principalement constituée d'éthanoate d'éthyle.

À température modérée (50-60 °C), l'anhydride éthanoïque [Doc. 1] réagit avec l'éthanol pour donner de l'éthanoate d'éthyle et de l'acide éthanoïque, selon la réaction assez rapide d'équation :

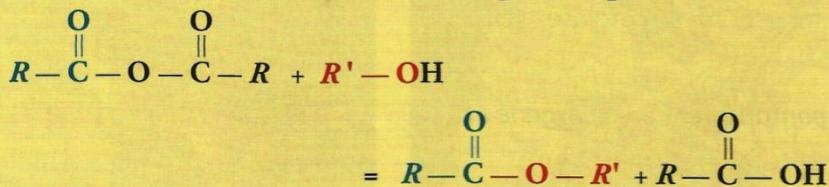


L'absence d'eau dans le tube B rend impossible la réaction inverse d'hydrolyse de l'ester ; c'est la raison pour laquelle l'avancement final est égal à l'avancement maximal : la réaction de l'anhydride éthanoïque avec l'éthanol est une réaction totale.

1.2 Généralisation

Les résultats obtenus ci-dessus sont généraux :

La réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool (ou un phénol) donne un ester selon la réaction assez rapide d'équation :

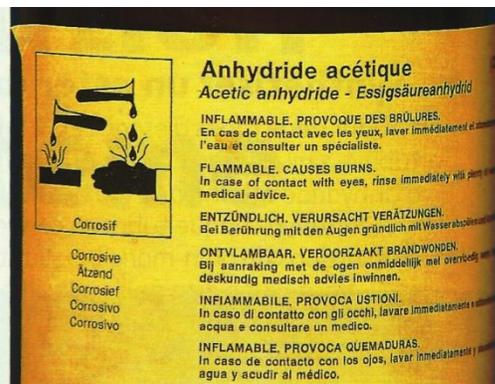


Cette réaction est totale : son avancement final est égal à l'avancement maximal.

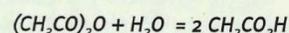
Alors que la réaction de synthèse d'un ester est lente et limitée lorsqu'elle est réalisée avec un acide, elle devient plus rapide et totale lorsque l'acide carboxylique est remplacé par son anhydride :

Un anhydride d'acide est nettement plus réactif que l'acide carboxylique correspondant.

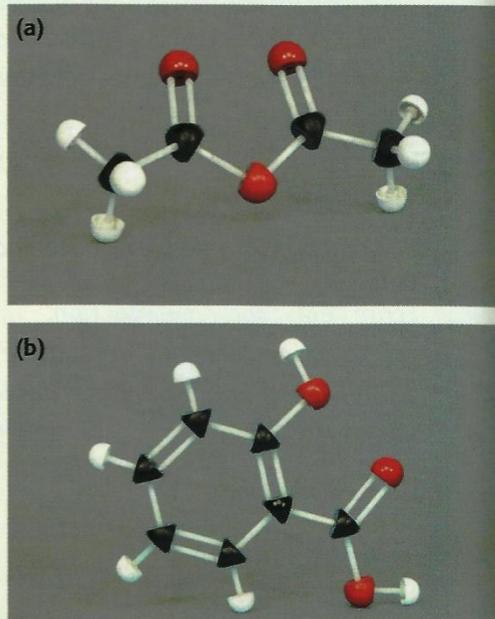
La synthèse industrielle de l'aspirine, effectuée pour la première fois en 1897, met en œuvre la réaction d'estérification entre un anhydride d'acide et un phénol [Doc. 2].



Doc. 1 L'anhydride éthanoïque (ou acétique) est un liquide inflammable et corrosif. Il réagit vivement avec l'eau selon la réaction d'équation :



Les anhydrides d'acides se rencontrent très rarement dans la nature, car ils réagissent vivement avec l'eau.



Doc. 2 Modèle moléculaire de l'anhydride éthanoïque (a) et de l'acide salicylique (b). C'est par son groupe hydroxyle que l'acide salicylique réagit lors de la réaction d'estérification conduisant à l'acide acétylsalicylique, c'est-à-dire l'aspirine.

Exercice d'entraînement 1

Choix des réactifs

On souhaite réaliser avec le meilleur rendement possible et rapidement la synthèse du propanoate de méthyle. Quels réactifs doit-on utiliser ? Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.

Le propanoate de méthyle a pour formule :

> Pour s'entraîner : Ex. 1 et 2

2. Peut-on réaliser l'hydrolyse totale et rapide d'un ester ?

2.1 Étude expérimentale

Activité 1

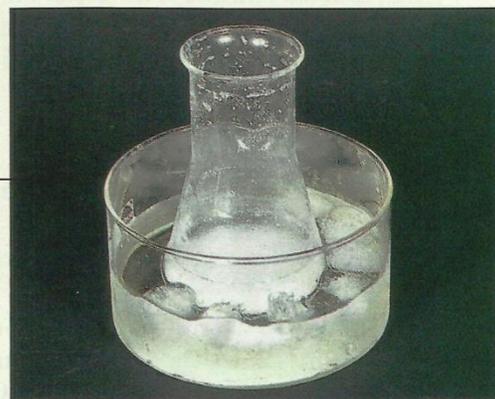
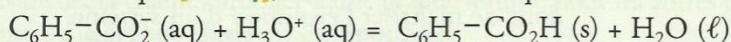
Que donne la réaction d'un ester avec la soude ?

- Dans un ballon muni d'un condenseur à eau, chauffer à reflux et sous agitation, un mélange constitué de 25 mL de solution d'hydroxyde de sodium à $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et de 5 mL de benzoate d'éthyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$.
- Cesser le chauffage lorsque la phase organique qui surnage disparaît.
- Laisser refroidir la solution, d'abord à l'air libre, puis dans un bain d'eau froide. La verser dans un erlenmeyer placé dans un bain eau-glace puis ajouter, tout en agitant, de petites quantités d'une solution d'acide chlorhydrique à $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: un solide blanc apparaît [Doc. 3].
- Filtrer ce solide et le rincer. Le solide blanc alors isolé peut être identifié comme étant de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}_2\text{H}$.

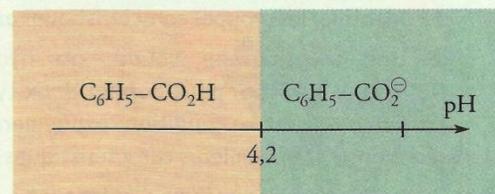
1. Initialement le mélange présente deux phases ; à la fin il n'en présente qu'une seule. Que traduit cette évolution ?
2. Quelle espèce donne ici de l'acide benzoïque en réagissant avec des ions H_3O^+ ? Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.
3. Proposer une équation traduisant la réaction qui s'effectue lors du chauffage à reflux, sachant qu'il se forme également de l'éthanol.

> Exploitation

- Lors du chauffage, le volume de la phase supérieure constituée par l'ester diminue progressivement : il se produit donc une réaction relativement rapide qui consomme l'ester.
- Lors de l'ajout de la solution d'acide chlorhydrique, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, le pH du mélange réactionnel diminue et de l'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ se forme. Peu soluble en milieu acide, il précipite. Sa formation résulte de la réaction entre l'acide H_3O^+ et l'ion benzoate, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-$, base conjuguée de l'acide benzoïque [Doc. 4], selon la réaction d'équation :

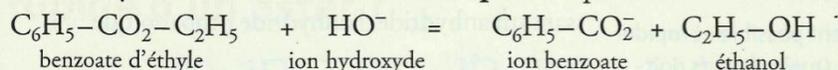


Doc. 3 L'acide benzoïque qui précipite est un solide blanc. Une fois isolé et séché, il peut être identifié par son point de fusion ou à l'aide d'une chromatographie sur couche mince.



Doc. 4 Initialement voisin de 13, le pH de la solution diminue par ajout d'ions H_3O^+ . Lorsqu'il devient inférieur à 4,2, l'acide benzoïque prédomine.

- Les ions benzoate, présents dans le ballon ne peuvent provenir que du benzoate d'éthyle ; ils ont été formés par action de l'ion hydroxyde sur le benzoate d'éthyle selon une **réaction assez rapide** d'équation :



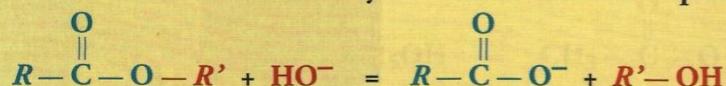
Au cours de cette transformation, appelée **saponification**, l'ester subit une hydrolyse basique et disparaît complètement.

La **réaction de saponification du benzoate d'éthyle est une réaction totale**, car elle n'est pas limitée par une réaction qui se produirait en sens inverse.

2.2 Hydrolyse basique des esters ou saponification

La réaction de saponification, effectuée avec le benzoate d'éthyle, peut être réalisée avec tout ester :

L'hydrolyse basique d'un ester, ou *saponification*, est la réaction de l'ion hydroxyde HO^- , en solution concentrée, avec cet ester ; elle donne un alcool et un ion carboxylate selon la *réaction d'équation* :



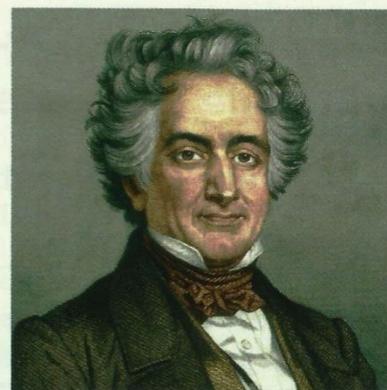
Cette *réaction est totale* : son avancement final est égal à l'avancement *maximal*.

À chaud, cette réaction est relativement rapide.

La réaction de saponification étant totale, elle est utilisée industriellement pour préparer, à partir de substances naturelles, des alcools [Doc. 5] ou des acides, après acidification du milieu. Cependant, sa principale application reste la fabrication des savons [Doc. 6].



Doc. 5 L'alcool cétylique : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{OH}$ fut préparé, par M. BERTHELOT, par saponification du blanc de baleine.

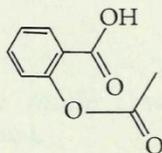


Doc. 6 Chimiste français Michel - Eugène CHEVREUL (1786-1889) publia en 1823 ses « Recherches sur les corps gras d'origine animale », où il présentait la réaction de saponification.

Exercice d'entraînement 2

Choix des conditions expérimentales

La formule topologique de la molécule d'aspirine ou acide acétylsalicylique s'écrit :



1. Identifier les groupes caractéristiques oxygénés de ce composé.
2. Une solution de soude, ou hydroxyde de sodium, $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$ peut donner deux types de réaction avec l'aspirine suivant les conditions expérimentales. Quelles sont ces réactions ? Rappeler leurs caractéristiques.
3. Peut-on privilégier l'une d'entre elles ?

> Pour s'entraîner : Ex. 3 et 4

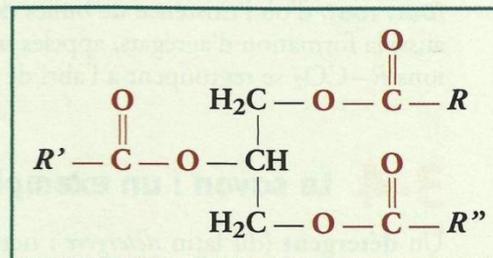
3. Qu'est ce qu'un savon ?

3.1 Nature des savons

Le mot *savon* provient du germain *saipon* qui désignait un mélange de suif (graisses) et de cendres. Aujourd'hui :

Un savon est un mélange de carboxylates de sodium ou de potassium $R-CO_2M$, dont les chaînes carbonées sont non ramifiées et possèdent généralement plus de dix atomes de carbone.

Les ions carboxylate $R-CO_2^-$ présents dans les savons sont les bases conjuguées d'acides dits **gras***, car ils proviennent de **corps gras***. C'est le cas des acides palmitique $CH_3(CH_2)_{14}CO_2H$, stéarique $CH_3(CH_2)_{16}CO_2H$ ou oléique $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CO_2H$.



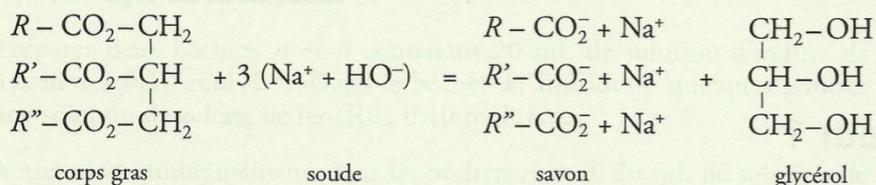
Doc. 7 Formule développée des triglycérides.

3.2 Fabrication des savons

Les savons sont obtenus par saponification d'esters gras, les triglycérides.

- Les **triglycérides** sont des triesters d'acides gras [Doc. 7] et du glycérol (ou propane-1,2,3-triol) $HOCH_2-CHOH-CH_2OH$. Ce sont les principaux constituants des corps gras tels que le *suif*, les huiles de *palmiste*, d'*arachide*, de *colza*, d'*olive*, [Doc. 8] ...
- La **soude**, $Na^+ + HO^-$, est la principale base utilisée ; la potasse $K^+ + HO^-$, employée parfois, donne des savons plus mous.

La manipulation décrite en *travaux pratiques*, page 327, présente la préparation d'un savon à partir d'huile alimentaire et de soude selon l'équation :



3.3 Les ions carboxylate : des espèces hydrophiles et lipophiles

Les ions carboxylate $R-CO_2^-$ des savons comprennent deux parties : un groupe carboxylate $-CO_2^-$ et un groupe alkyle $R-$.

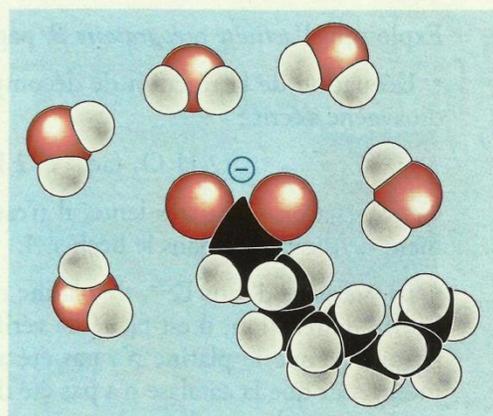
- Le groupe **carboxylate** $-CO_2^-$, chargé négativement, s'entoure très facilement de molécules d'eau polaires* [Doc. 9] : on dit, pour cela, qu'il est **hydrophile** (du grec *hudor* : eau et *philos* : ami).

En revanche, ce groupe n'a pas d'affinité pour les chaînes carbonées apolaires présentes dans les graisses : on dit pour cela qu'il est **lipophobe** (du grec *lipos* : graisses et *phobos* : peur).

- Le **groupe alkyle R-** possède généralement plus de dix atomes de carbone. *Non polaire*, il n'interagit pas avec les molécules d'eau : il est **hydrophobe**. En revanche, la chaîne carbonée a une grande affinité pour les autres chaînes carbonées : le groupe alkyle est dit **lipophile**.



Doc. 8 L'huile d'olive est utilisée dans les savonneries.



Doc. 9 Le groupe carboxylate $-CO_2^-$ attire les molécules d'eau polaires : il est hydrophile.

Un ion carboxylate à longue chaîne possède une partie *hydrophile*, le groupe $-\text{CO}_2^-$ et une partie *lipophile* le groupe alkyle $-R$: c'est une espèce *amphiphile*.

Le caractère **amphiphile** des ions carboxylate présents dans les savons explique qu'ils puissent former une monocouche à l'interface eau-air [Doc. 10a], d'où l'existence de bulles de savons [Doc. 10b et 11]. Il explique aussi la formation d'agrégats, appelés *micelles**, où les chaînes carbonées des ions $R-\text{CO}_2^-$ se regroupent à l'abri de l'eau [Doc. 10c].

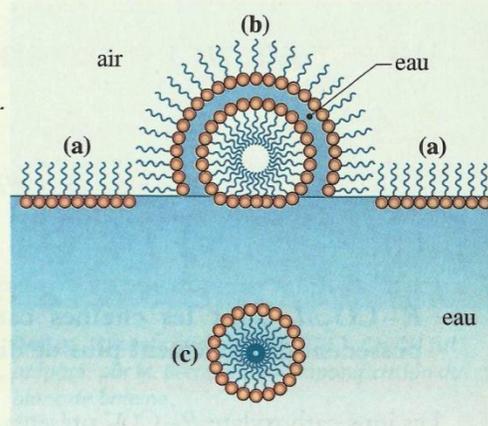
3.4 Le savon : un exemple de détergent

Un **détergent** (du latin *detergere* : nettoyer) est une substance qui permet d'éliminer, par mise en suspension ou en solution, les salissures qui adhèrent aux surfaces solides. Certaines salissures d'origine organique (huiles végétales, graisses,...) sont moléculaires ; d'autres sont ioniques : c'est le cas des poussières, de la terre, de la rouille,...

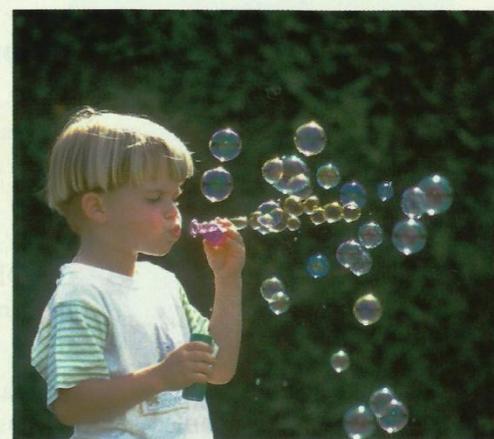
Le caractère **amphiphile** des savons est à l'origine de leur pouvoir détergent. Suivant la nature, moléculaire ou ionique, de la salissure, l'ion carboxylate interagit avec celle-ci, soit par son extrémité **lipophile**, soit par son extrémité **hydrophile**. Il se forme ainsi autour de la salissure, soit une *monocouche* [Doc. 12a], soit une *bicouche* de savon [Doc. 12b].

Les expériences réalisées en *travaux pratiques*, page 327, montrent que les ions carboxylate à longue chaîne donnent un précipité avec les ions calcium, et perdent alors leurs propriétés détergentes. Il ne faut donc pas utiliser des eaux trop *dures** avec les lessives.

➤ Pour s'entraîner : Ex. 6



Doc. 10 Disposition des ions carboxylate O^- : à la surface de l'eau (a) ; dans une bulle de savon (b) et dans une micelle (c).



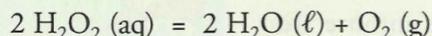
Doc. 11 Irisations de bulles de savon.

4. Qu'est ce qu'un catalyseur ?

4.1 Caractéristiques d'un catalyseur

Exploitions l'*activité préparatoire B*, page 317.

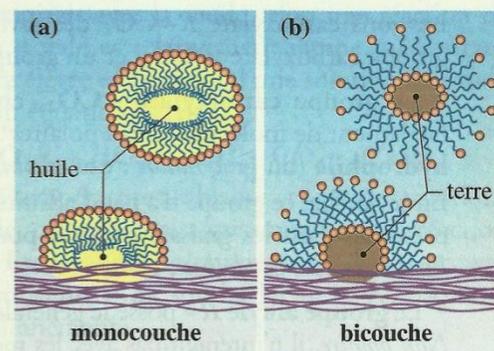
- L'équation de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée en eau et dioxygène s'écrit :



Cette réaction étant très lente, il n'est pas possible d'observer un dégagement de dioxygène dans le bécher A.

- La présence d'ions Fe^{3+} , de platine ou de catalase accélère cette réaction. En fin de réaction, il est facile de vérifier que la couleur due aux ions Fe^{3+} persiste et que le platine n'a pas été affecté ; une étude plus approfondie montrerait que la catalase n'a pas été détruite. Les ions Fe^{3+} , le platine et la catalase sont des **catalyseurs**.

Quelles sont leurs caractéristiques ? Comment agissent-ils ?



Doc. 12 Action d'un savon : (a) sur de la graisse ou de l'huile (lipophile) ; (b) sur de la terre (hydrophile).

• Un catalyseur est une espèce qui accélère une réaction chimique sans être consommée par celle-ci ; sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction.

• Lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite *homogène*.

• Lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs, la catalyse est dite *hétérogène*.

• Lorsque le catalyseur est une enzyme, la catalyse est *enzymatique*.

• Dans une catalyse homogène (cas des ions Fe^{3+}), la réaction se déroule dans tout le volume occupé par le système ; elle est **d'autant plus rapide que la concentration du catalyseur est élevée**.

• Dans une catalyse hétérogène (cas du platine), la réaction se déroule à la surface du catalyseur ; elle est **d'autant plus rapide que la surface du catalyseur est importante**.

• Les enzymes (telles que la catalase) sont des **protéines*** présentant des cavités, appelées **sites actifs**. C'est dans ces sites que les réactifs se fixent pour réagir. La catalyse enzymatique est **d'autant plus efficace que le nombre de sites actifs est élevé**.

4.2 Mode d'action d'un catalyseur

Activité 2

Comment agit un catalyseur ?

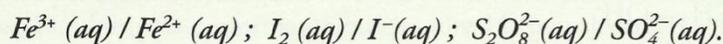
• Préparer deux béchers A et B contenant 20 mL de solution d'iodure de potassium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Dans le bécher B, introduire quelques gouttes d'une solution de sulfate de fer (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

• Verser alors simultanément, dans les béchers A et B, 20 mL de solution de peroxydisulfate d'ammonium, $2 \text{ NH}_4^+ (\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} (\text{aq})$, à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et observer [Doc. 13].

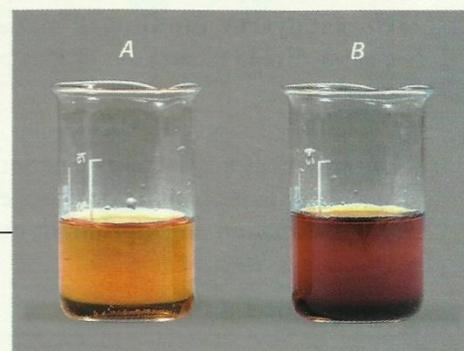
• Dans un tube à essai T_1 contenant environ 1 mL de solution de sulfate de fer (II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ajouter 1 mL de solution de peroxydisulfate d'ammonium à $0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et observer [Doc. 14a].

• Dans un tube à essai T_2 contenant environ 1 mL de solution de sulfate de fer (III) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ajouter 1 mL de solution d'iodure de potassium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et observer [Doc. 14b].

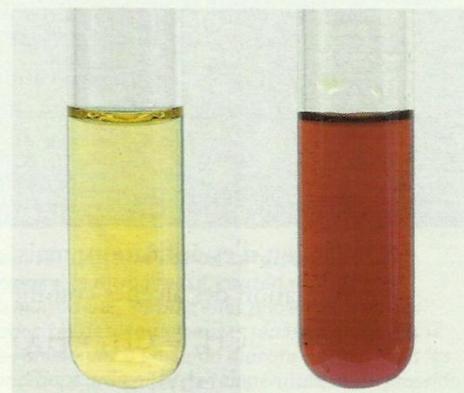
1. Écrire les équations des réactions qui se produisent dans le bécher A et dans les tubes T_1 et T_2 . Couples mis en jeu :



2. Proposer une interprétation du rôle catalytique des ions Fe^{2+} .



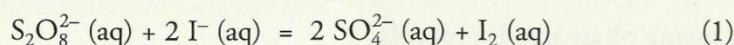
Doc. 13 L'oxydation des ions iodure est beaucoup plus rapide en présence d'ion fer (II) Fe^{2+} .



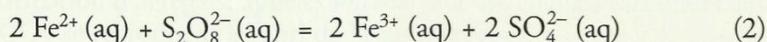
Doc. 14 Les réactions dans les tubes T_1 et T_2 sont très rapides.

> Exploitation

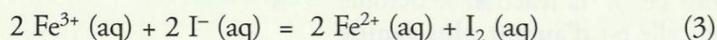
• Dans le bécher A , les ions iodure sont oxydés en diiode par les ions peroxodisulfate selon la **réaction lente** d'équation :



Dans le tube T_1 , les ions fer (II) sont oxydés en ions fer (III) par les ions peroxodisulfate, selon la **réaction rapide** d'équation :



Dans le tube T_2 , les ions iodure sont oxydés en diiode par les ions fer (III) selon la réaction rapide d'équation :



• Dans le bécher B , la transformation effectuée peut être traduite, comme dans le bécher A , par l'équation (1), mais celle-ci est alors le résultat de la superposition des réactions d'équations (2) et (3).

La présence des ions fer (II) Fe^{2+} a permis de **remplacer une réaction lente par deux réactions plus rapides**.

Ce résultat est général :

Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel de la réaction, c'est-à-dire la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits.

Contrairement aux facteurs cinétiques, température et concentrations, qui agissent sur la probabilité de chocs efficaces, le catalyseur permet de réaliser la transformation en empruntant un chemin réactionnel constitué d'étapes plus rapides [Doc. 15].

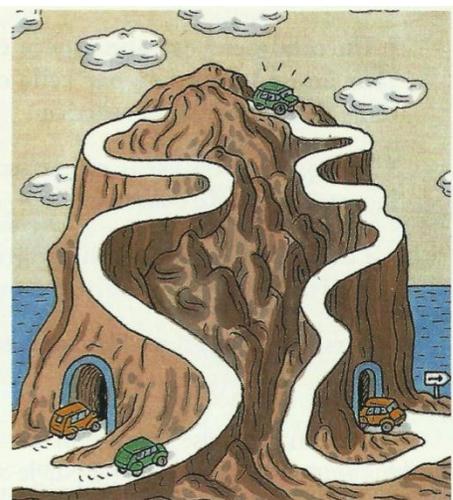
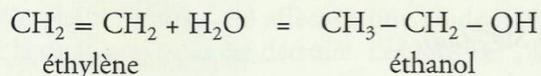
4.3 Évolution d'un système et catalyse

Les nombreuses études réalisées sur les catalyseurs ont permis d'en dégager les principales caractéristiques :

- Un catalyseur a un rôle purement cinétique : il ne peut modifier ni le sens d'évolution d'un système, ni son état d'équilibre.
- Tout catalyseur d'une réaction dans le sens direct est un catalyseur de cette réaction dans le sens inverse.

Ainsi, les ions hydrogène H^+ catalysent :

- la réaction d'estérification, mais aussi celle d'hydrolyse des esters ;
- l'hydratation des alcènes comme la déshydratation des alcools :



Doc. 15 Les véhicules qui passent par le tunnel rejoindront plus rapidement l'arrivée que ceux qui auront emprunté le col.

Le passage par le tunnel symbolise le chemin réactionnel lié à la présence d'un catalyseur.

Le rôle purement cinétique du catalyseur explique son absence dans l'équation de la réaction et donc dans les expressions du quotient de réaction et de la constante d'équilibre.

4.4 Sélectivité d'un catalyseur

Activité 3

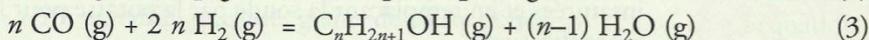
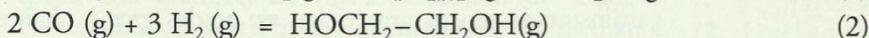
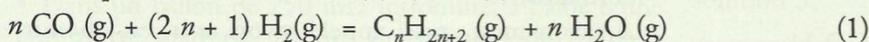
Lorsque plusieurs transformations peuvent se dérouler, peut-on privilégier l'une d'elles ?

Dans un ouvrage de chimie industrielle consacré au mélange (CO + H₂) appelé *gaz de synthèse*, on trouve le schéma ci-contre [Doc. 16].

1. Écrire les équations des trois réactions envisagées.
2. Quelle propriété des catalyseurs mettent en évidence les données de ce schéma ?

> Exploitation

• Les équations des réactions (1), (2) et (3) s'écrivent :



• On constate qu'un même système peut évoluer différemment suivant la nature du catalyseur utilisé : un catalyseur accélère spécifiquement l'une des réactions au détriment des autres.

Ce résultat est général :

Un catalyseur est sélectif : son action est spécifique.

Par un choix judicieux de catalyseur, le chimiste peut décider de la nature de la transformation qui va faire évoluer un système.

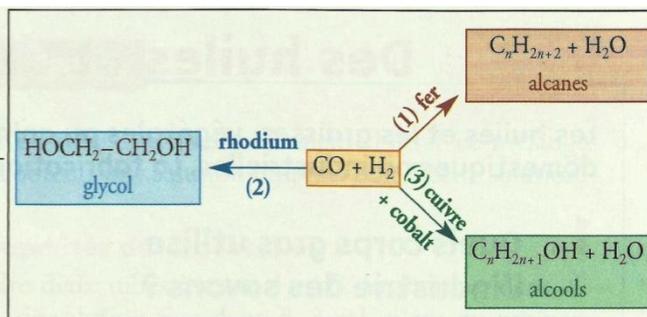
Ainsi, en faisant passer de l'éthanol C₂H₅OH sur du cuivre à 250 °C, on va obtenir de l'éthanal CH₃CHO, alors qu'en le faisant passer sur de l'alumine à 400 °C, on obtiendra de l'éthylène C₂H₄.

La sélectivité des catalyseurs, très importante dans le domaine industriel, l'est également dans le domaine de la biologie. En effet, les **enzymes** sont des catalyseurs très **sélectifs** en raison de leur structure spatiale ; seuls les réactifs disposant d'une forme adaptée pourront se fixer sur le catalyseur et réagir [Doc. 17].

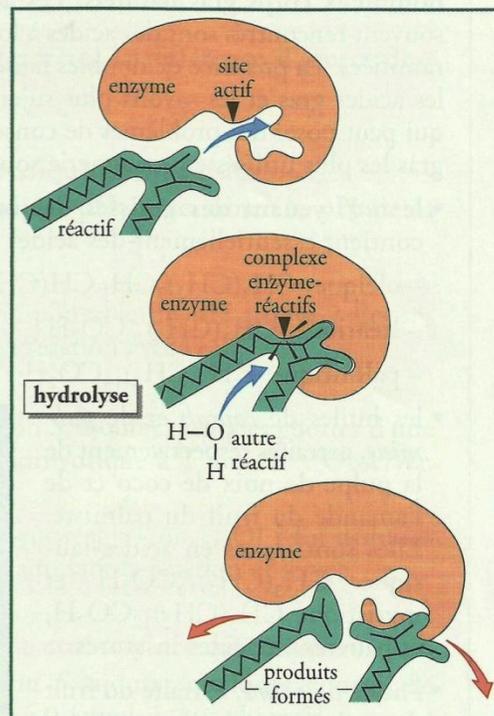
Le nom d'une enzyme indique souvent la nature ou la transformation mise en jeu. Ainsi, l'*amylase* transforme l'*amidon* en maltose, la *saccharase* catalyse l'hydrolyse du *saccharose* en glucose et fructose et la *décarboxylase* favorise la *décarboxylation** des acides α-aminés.

Ce sont des catalyseurs très efficaces [Doc. 18] ; ainsi la *catalase* est, à concentration égale, 10⁶ fois plus efficace que les ions fer (III) pour la décomposition du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ et l'*uréease* est, dans les mêmes conditions, 10¹⁴ fois plus performante que les ions H⁺ pour hydrolyser l'urée.

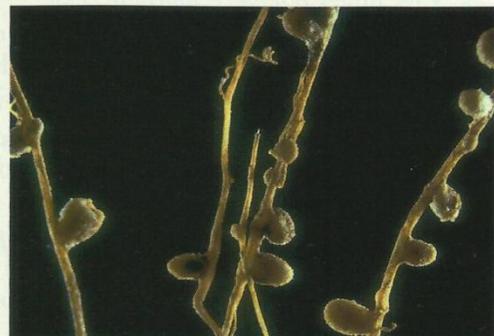
> Pour s'entraîner : Ex. 9



Doc. 16 Quelques synthèses industrielles effectuées à partir du mélange (CO + H₂).



Doc. 17 Comme une clé dans une serrure, seuls les réactifs ayant la forme adaptée peuvent se fixer sur l'enzyme et réagir.



Doc. 18 Grâce à l'action catalytique d'une enzyme, la *nitrogénase*, contenant du fer et du molybdène, les bactéries présentes dans les nodosités des légumineuses réalisent la synthèse de l'ammoniac à partir du diazote de l'air, dans les conditions ordinaires de température et de pression. Pour réaliser cette synthèse, l'industrie utilise un catalyseur à base de fer à 350 °C sous une pression de 200 bars.