

Quatrième partie : comment agir sur l'évolution d'un système chimique ou qu'est-ce qu'être chimiste ?

Chapitre 7

Agir sur l'évolution d'un système chimique ; exemples de transformations de l'industrie et de la nature

I Une nouvelle famille chimique : les esters

1 Rappels de nomenclature

a Alcanes

Ce sont les composés de formule brute générale C_nH_{2n+2} . Les noms des alcanes se terminent par la désinence « ane ».

Les premiers, à chaîne droite (sans ramification), ont les noms suivants :

Méthane

Ethane

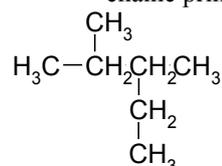
Propane

Butane

Pentane / hexane / heptane / octane / nonane / décane

Règles de nomenclature :

- 1) repérer et nommer la chaîne la plus longue que l'on puisse trouver au sein de la molécule.
- 2) Nommer tous les groupes carbonés greffés sur la plus longue chaîne en tant que substituants alkyle (désinence yle à la place du « ane »).
- 3) Numérotter les carbones de la chaîne la plus longue en commençant par l'extrémité la plus proche d'un substituant.
- 4) Ecrire le nom de l'alcane en arrangeant tout d'abord tous les substituants par ordre alphabétique (chacun étant précédé, à l'aide d'un tiret, du numéro de l'atome de carbone auquel il est attaché), puis en y adjoignant le nom de la chaîne principale.



Nom ? Erreur pour les H ?

(1,1,3)-triméthylbutane

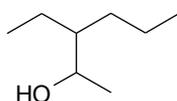
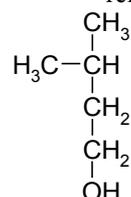
La nomenclature est-elle correcte ?

b Alcools

Ce sont les composés possédant le groupe d'atome suivant :

Règles de nomenclature :

- 1) repérer et nommer la chaîne la plus longue contenant obligatoirement l'atome de carbone relié à l'atome d'oxygène.
- 2) Numérotter les atomes de cette chaîne en commençant par l'extrémité la plus proche du groupe OH.
- 3) Ecrire alors le nom correspondant à l'alcane (avec les éventuelles ramifications) en enlevant le « e » et en le remplaçant par « ol ». Préciser la place du groupe OH en faisant précéder la terminaison ol par le numéro du carbone relié au groupe OH entouré de 2 tirets.



Nom ?

1-éthyl,1-méthylbutan-1-ol

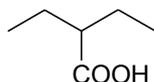
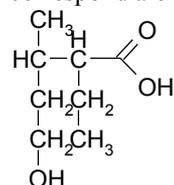
La nomenclature est-elle correcte ?

c Acides carboxylique

Ce sont les composés possédant le groupe d'atomes suivants :

Règles de nomenclature :

Ce sont les mêmes que celles des alcools en remplaçant le carbone relié au groupe OH par celui du groupe COOH (c'est obligatoirement le carbone n°1 de la chaîne car il ne peut être relié à plus d'un autre carbone). Le nom systématique correspond alors à « acide » puis nom de l'alcane correspondant – « e » + « oïque ».



acide 2-méthyl,4-éthylpentanoïque

La nomenclature est-elle correcte ?

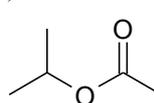
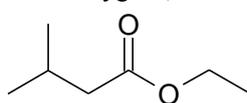
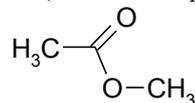
2 Les esters

En faisant réagir un alcool avec un acide carboxylique, on obtient un produit, très souvent d'odeur caractéristique fruitée ou fleurie, appelé ester. Les esters possèdent le groupe d'atomes suivant :

Un ester possède deux groupes alkyle R et R'.

Règle de nomenclature :

Nom de l'acide carboxylique correspondant – « acide » et –« oïque » remplacé par « oate » + « de » + nom de la chaîne alkyle R' (numérotée à partir du carbone relié à l'oxygène, terminaison « yle »).



Nom ?

butanoate de 2-méthylpropyle

II L'équilibre estérification-hydrolyse

1 Mise en évidence

Un acide carboxylique en présence d'un alcool réagit spontanément avec ce dernier au cours d'une transformation où apparaissent l'ester correspondant et de l'eau. Cette transformation chimique peut être modélisée par la réaction représentée elle-même par l'équation suivante en sens direct :

De la même manière, un ester en présence d'eau réagit spontanément avec cette dernière au cours d'une transformation où apparaissent l'acide carboxylique et l'alcool correspondants. Cette transformation chimique peut être modélisée par la réaction représentée elle-même par l'équation en sens direct :

2 Conclusions

a Equilibre estérification-hydrolyse

Un système possédant donc un acide carboxylique, un alcool, l'ester correspondant et de l'eau est le siège d'une unique transformation correspondant à une réaction ayant lieu dans les deux sens simultanément :

Quand la réaction a lieu dans le sens direct, elle s'appelle une estérification.

Quand la réaction a lieu dans le sens indirect, elle s'appelle une hydrolyse (de l'ester).

Quand les quantités de matière, au niveau macroscopique, ne varient plus, la transformation est terminée. Mais au niveau microscopique, les réactions d'estérification et d'hydrolyse ont toujours lieu mais avec des vitesses égales. L'équilibre est atteint, l'équilibre est dynamique.

b Caractéristique de l'équilibre estérification-hydrolyse / critère d'évolution

L'équilibre d'estérification-hydrolyse se réalise très peu en solution, les qdm de l'ester, de l'eau, de l'alcool et de l'acide carboxylique étant souvent du même ordre de grandeur. Le quotient de réaction Q_r associé par exemple à l'équation du 2 a) ne s'exprime plus avec des concentrations mais avec les quantités de matière des quatre espèces (attention : ceci est vrai uniquement dans ce dernier chapitre).

Comme toujours, l'équilibre est obtenu lorsque Q_r atteint une certaine valeur notée K appelée constante de la réaction qui est propre à l'équation écrite, indépendante des conditions initiales et qui ne dépend que de la température.

Le critère d'évolution (ici spontanée) est bien sûr valable. Il faut comparer Q_r et K.

Exemple :

	Avancement (mol)	CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOC ₂ H ₅	H ₂ O
EI	x = 0	N ₁ = 1 mol	N ₂ = 1 mol	0	0
EF réel, état d'équilibre	x = x _f = 0,34 mol = 0,34 mol = mol = mol
EF si réaction totale	x = x _{max}				

Questions : $Q_{ri} =$

Calcul du taux d'avancement final : $\tau =$

Calcul de K :

III Caractéristiques des réactions d'estérification et d'hydrolyse

1 Rappels sur l'organisation d'une synthèse chimique

Imaginons vouloir synthétiser une espèce chimique à partir d'espèces chimiques de départ. Le protocole de la synthèse nous renseigne sur le mode opératoire à suivre.

a Réalisation de la synthèse

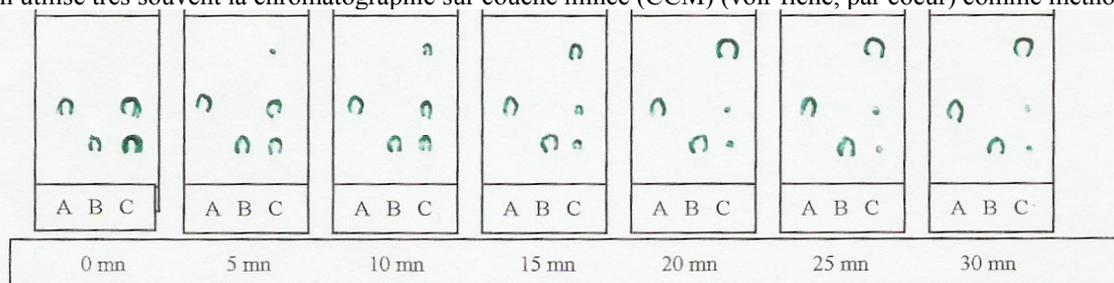
Elle se déroule généralement dans un ballon, sous agitation (barreau aimanté et agitateur magnétique).

Pour chauffer à une certaine température, on peut employer un montage de chauffage à reflux (voir fiche, par coeur).

b Suivi de l'expérience et arrêt de l'expérience

Pour suivre le déroulement de la synthèse, on peut doser une des espèces chimiques présentes afin de voir si la réaction « avance ». On prend du produit à chaque prélèvement effectué. Ce mode de suivi est donc à éviter si on cherche à obtenir le maximum de produit. Il est indispensable néanmoins lors, par exemple, du suivi cinétique de la réaction (mais l'enjeu est tout autre).

On utilise très souvent la chromatographie sur couche mince (CCM) (voir fiche, par coeur) comme méthode de suivi :



A et B sont les réactifs, C est le mélange réactionnel. On voit apparaître

c Identification des produits

La CCM est le meilleur moyen quand le produit désiré n'est pas encore pur. Sinon : masse volumique, T_{eb} ...

d Séparation du produit désiré

À l'issue de la synthèse, le produit fabriqué doit être séparé des autres produits et des réactifs qui restent encore. Les méthodes de séparation à employer sont différentes selon la nature physique et la miscibilité du produit (quand ou solubilité du produit (quand))

1. Si le produit synthétisé est solide quand il est pur :
 - S'il est non soluble dans les autres espèces chimiques du mélange réactionnel, on obtient un précipité que l'on peut séparer par filtration utilisant très souvent la pompe à vide ou la gravitation (voir fiche)
 - S'il est soluble dans les autres produits liquides, alors, pour obtenir des cristaux (cristallisation), il faut laisser refroidir le milieu réactionnel si celui-ci est chaud (la solubilité est moins bonne à froid) ou laisser évaporer, en chauffant légèrement, les autres produits (notamment le solvant) puis refroidir.
2. Si le produit synthétisé est liquide quand il est pur :
 - S'il est non miscible avec les autres produits, on laisse décanter le milieu réactionnel (ampoule à décanter) (voir fiche décanter), on prélève la phase qui nous intéresse (celle correspondant au produit voulu). Pour augmenter la non miscibilité d'un produit organique avec la phase aqueuse, on ajoute souvent du sel qui se dissout en phase aqueuse et qui diminue la miscibilité du produit dans cette phase (l'opération s'appelle le relargage).
 - S'il est miscible avec les autres produits,
 - on peut le séparer par distillation fractionnée (voir fiche) quand les températures d'ébullition sont différentes.
 - on peut le séparer par extraction par solvant : on trouve un solvant dans lequel ce produit est miscible et pas les autres espèces chimiques, seul le produit désiré passe dans la phase du solvant alors que les autres restent dans l'autre phase. Pour séparer les phases, on utilise alors une ampoule à décanter. (voir fiche). Pour ensuite séparer le produit du solvant, on peut laisser évaporer le solvant à l'air libre ou en chauffant un peu ou sous pression réduite (abaisser la pression permet d'abaisser les températures d'ébullition).

e Purification du produit

Le produit obtenu après séparation est rarement très pur. Différentes méthodes permettent d'augmenter sa pureté en supprimant les impuretés :

Si le produit est solide, on utilise la méthode de recristallisation (voir fiche).

Si le produit est liquide, on peut faire une deuxième voire une troisième extraction par solvant.

L'eau est généralement supprimée par chauffage dans une étuve et/ou par essorage prolongé dans le büchner du montage de filtration sous vide (voir fiche) ou encore

f Calcul du rendement de la synthèse

On appelle rendement d'une transformation chimique, le rapport entre la quantité de matière effectivement récupérée du produit désiré à la fin de la synthèse (après purification) et la quantité de matière théorique que l'on pourrait obtenir si :

- La réaction était totale,
- Il n'y avait aucune perte du produit désirable lors des opérations de séparation et purification.

Le rendement η est bien sûr toujours inférieur à 1 et est toujours inférieur au taux d'avancement final :

Rappel très important : le taux d'avancement final d'une réaction dépend :

De la réaction considérée via la constante K de cette réaction (donc τ dépend – mais assez légèrement – de la température),

Des conditions initiales (quantités introduites relatives de réactifs).

2 La réaction d'estérification

- point de vue cinétique : c'est une réaction lente (température ordinaire)
- point de vue avancement : c'est une réaction non totale, « limitée », à cause de la réaction inverse d'hydrolyse de l'ester : il y a équilibre chimique.

$\tau = 66\%$ pour la réaction et les conditions initiales de II.2.b

3 La réaction d'hydrolyse d'un ester

- point de vue cinétique : c'est une réaction lente (température ordinaire)
- point de vue avancement : c'est une réaction non totale, « limitée », à cause de la réaction inverse d'estérification : il y a équilibre chimique.

4 Qu'est-ce que recherche le chimiste ?

Le chimiste recherche l'obtention d'un produit :

le plus rapidement possible : la réaction doit être rapide (aspect cinétique)

avec un excellent rendement (au sens chimique du terme) :

- recherche d'un taux final le plus grand possible,
- recherche d'un minimum d'étapes de séparation et de purification possible.

IV Contrôle de l'évolution d'un système

1 Température

a Point de vue cinétique

Chauffer le milieu réactionnel permet dans la plupart des cas d'accélérer la réaction : **la température est un facteur cinétique**

b point de vue rendement

Une augmentation de la température fait varier légèrement la constante de la réaction donc le taux d'avancement donc le rendement, dans un sens ou dans l'autre suivant les cas. **Mais cette influence est la plupart du temps très négligeable.**

2 Excès de réactifs

a point de vue cinétique

rien à savoir. Rappelons cependant que pour une réaction totale en phase aqueuse, augmenter la concentration d'un des réactifs permet d'augmenter la vitesse. (facteur cinétique).

b point de vue rendement

Les résultats théoriques sont ceux obtenues dans le paragraphe « déplacement d'équilibre » du chapitre IV :

Un système chimique, initialement à l'équilibre, perturbé par l'ajout d'une espèce chimique (le système n'est alors plus à l'équilibre), va évoluer de telle manière) retrouver un état d'équilibre et ceci de telle manière à s'opposer à cette perturbation donc à consommer cette espèce. Le taux d'avancement final est alors changé. Cela se passe également si l'on rajoute l'espèce chimique directement dans l'état initial.

Appelons EF1 l'état final du système correspondant à un état initial EI1 où les réactifs sont introduits en proportion stoechiométrique. A l'état final EF1 correspond un taux d'avancement final τ_{f1} . Prenons un deuxième état initial EI2 où l'on a rajouté au départ une quantité de l'un des réactifs par rapport à l'état EI1. Ce réactif est donc en excès. Le système va évoluer pour atteindre un état final EF2 « plus éloigné » de EI2 que ne l'était EF1 par rapport à EI1. Le taux d'avancement final τ_{f2} est alors supérieur à τ_{f1} .

Introduire en excès l'un des réactifs permet d'augmenter le taux d'avancement final d'une réaction chimique (et donc le rendement de la synthèse). L'état d'équilibre se trouve alors déplacé dans le sens de formation des produits.

En pratique, quel est le réactif à rajouter en excès ? Le moins cher bien sûr.

3 Elimination d'un produit

a point de vue cinétique

rien à savoir.

b point de vue rendement

Les mêmes conclusions sont à retenir que pour le paragraphe précédent : en éliminant du milieu réactionnel un des produits de la réaction, on force le système chimique à évoluer de façon à s'opposer à cette perturbation donc en produisant encore plus de produits (déplacement d'équilibre dans le sens direct). Ceci est à l'origine d'un meilleur taux d'avancement final.

Si l'un des produits d'une réaction est éliminé au fur et à mesure de sa formation, l'état d'équilibre est déplacé dans les sens qui favorise la production de ce produit. Le taux d'avancement final est ainsi augmenté.

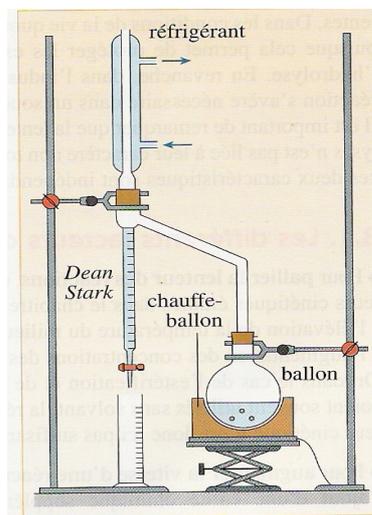
c Mise en oeuvre

Si les espèces liquides du milieu réactionnel sont miscibles, un moyen rapide et efficace pour supprimer une des espèces est d'utiliser, en plus du chauffage à reflux, un montage de distillation fractionnée (voir fiche). L'espèce la plus volatile s'échappe ainsi du milieu réactionnel. Cette méthode est exploitable si l'espèce la plus volatile (température d'ébullition la plus basse) est

(limite du programme :)

Si les espèces liquides du milieu réactionnel sont non miscibles, si l'on désire supprimer l'eau par distillation lors d'une estérification, et si l'eau présente une densité supérieure aux autres espèces, on peut utiliser un appareil nommé Dean-Stark :

L'eau et les autres espèces non miscibles montent en même temps vers le réfrigérant qui ne les sépare pas à cause de leur non miscibilité (différence avec un montage de distillation simple). Elles sont recondensées en même temps et retombent alors dans



4 Utilisation d'un catalyseur

a point de vue cinétique

Rajouter un catalyseur permet d'augmenter, parfois de façon considérable, la vitesse d'une réaction chimique.

b point de vue rendement

Un catalyseur catalyse la réaction dans un sens. Mais le même catalyseur catalysera toujours et de la même manière la réaction opposée (qui a lieu en même temps).

Il s'en suit qu'un catalyseur n'a aucune influence sur l'état d'équilibre d'un système et donc le taux d'avancement final d'une réaction (et par la suite le rendement).

c Conclusion

Un catalyseur est une entité chimique accélérant la réaction mais n'apparaissant pas dans l'équation chimique. Il permet d'atteindre l'état d'équilibre du système rapidement mais ne modifie en rien cet état d'équilibre final : le taux d'avancement final est invariant avec l'utilisation ou non d'un catalyseur.

d Différentes catalyses

catalyse hétérogène :

catalyse homogène :

Cas particulier de la catalyse enzymatique :

e Spécificité d'un catalyseur

f Sélectivité d'un catalyseur

5 Changement de réaction

a Obtention d'ester à partir d'anhydride d'acide et d'alcool

Les anhydrides d'acide forment une famille de composés chimiques dérivés des acides carboxyliques et qui possède le groupe d'atomes caractéristique suivant :

Ils possèdent deux chaînes alkyle R et R' qui peuvent être différentes

La réaction d'un anhydride d'acide avec un alcool mène à un ester et à un acide carboxylique :

Exemple :

Il s'agit encore d'un équilibre.

Cette nouvelle méthode d'obtention des esters a les avantages suivants :

- point de vue cinétique : elle est rapide
- point de vue rendement : la réaction, quelles que soient les conditions initiales est très souvent quasi-totale : le taux d'avancement final **dans le sens d'obtention de l'ester** est proche de 1.

b Hydrolyse basique d'un ester

Un ester réagit avec les ions HO⁻ en milieu basique pour donner l'alcool correspondant et l'ion carboxylate, espèce basique du couple acido-basique acide carboxylique/ ion carboxylate correspondant :

Exemple :

Il s'agit encore d'un équilibre.

Cette réaction, par rapport à la réaction d'hydrolyse en milieu neutre ou acide, a les avantages suivants :

- point de vue cinétique : elle est rapide, beaucoup plus rapide que l'hydrolyse en milieu neutre ou acide.
- point de vue rendement : la réaction est très souvent quasi-totale : le taux d'avancement final **dans le sens de l'obtention de l'alcool** est proche de 1.

c Application : hydrolyse basique des corps gras

Cette dernière réaction est utilisée pour hydrolyser des esters particuliers que sont les corps gras. On obtient comme produits le glycérol (une molécule avec trois fonctions alcool) et des ions carboxylates R-COO⁻ à longue chaîne carbonée qui, quand ils sont mis en contact avec une solution contenant des ions sodium Na⁺ (par exemple une solution de chlorure de sodium) donnent des espèces chimiques qui précipitent (ce sont des sels de sodium R-COONa_(s)) et qui sont des savons.

L'hydrolyse basique des corps gras porte ainsi le nom de saponification.

Exemple : le palmitate de glycérol est un corps gras qui possède trois fonctions ester, les identifier :

Une molécule de palmitate de glycérol peut réagir avec ions HO⁻ pour donner une molécule de glycérol (un trialcool) et trois ions palmitate :

Les ions palmitate donnent un savon en présence d'ions sodium :

Les espèces chimiques RCOONa qui possèdent une longue chaîne carbonée R (plus de 10 atomes de carbone en moyenne) et qui correspondent à des savons se dissolvent en partie dans l'eau pour donner les ions carboxylates RCOO⁻ correspondants. La structure microscopique de ces ions permet de comprendre leurs propriétés au niveau macroscopique.

Dans l'ion R-COO⁻, le groupement R non chargé (appelé queue) est hydrophobe (« qui craint l'eau ») et lipophile (« qui aime les graisses ») tandis que le groupe COO⁻ (la tête) chargé, bien solvato par les molécules d'eau, est au contraire hydrophile (« qui aime l'eau » ou « qui a des affinités avec l'eau ») et lipophile (« qui craint les graisses ») :

L'ion carboxylate qui présente donc une partie hydrophile et une partie hydrophobe est qualifié d'amphiphile.

Propriété macroscopique	Interprétation microscopique	
	Situation sans savon	Situation avec savon
Emulsion* d'une phase grasse dans une phase aqueuse		
Agent de nettoyage des tâches de graisse		
Obtention de bulles de savon		

*Rappel de la définition d'une émulsion :