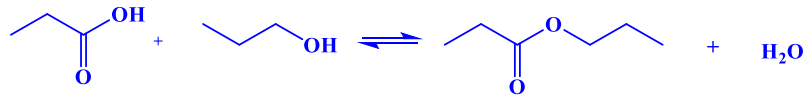


Contrôle 15 Octobre – Thermodynamique chimique

Q40- Écrire l'équation de la réaction d'estérification entre l'acide propanoïque et le propan-1-ol en formule topologique.

Réponse :



Q41- Déterminer la valeur de la constante d'équilibre à 298 K de cette réaction à partir des données thermodynamiques fournies en annexe ci-dessous .

Réponse :

La constante d'équilibre K° est définie par la relation $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$.

D'autre part $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$ avec

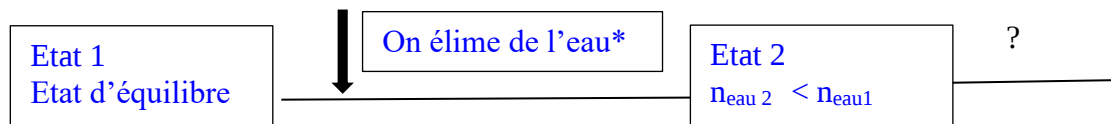
$$\Delta_r H^\circ = \sum \bar{v}_i \Delta_f H_i^\circ \simeq 0 \quad \text{et}$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum \bar{v}_i S_i^\circ \simeq 10 \text{ JK}^{-1} \text{mol}^{-1}$$

On en déduit $\Delta_r G^\circ (298 \text{ K}) = -2980 \text{ Jmol}^{-1}$; $\ln K^\circ = 10 / 8$ et $K^\circ(298\text{K}) = 4$

Q42- Montrer que l'élimination d'eau est une stratégie intéressante pour favoriser la formation d'ester. La réponse sera argumentée en faisant appel à la notion de quotient réactionnel.

Pour analyser l'effet de l'élimination d'eau , on considère le raisonnement classique :



* On diminue la quantité d'eau sans l'éliminer totalement

La condition d'évolution à partir de l'état 2 s'exprime selon $\Delta_r G_2 d\xi < 0$

Or $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{K^\circ} \right)$

Or pour un état quelconque $Q_r = \frac{a_{ester} a_{eau}}{a_{acide} a_{alcool}}$

En supposant que le milieu réactionnel se comporte comme un mélange idéal , l'activité d'une espèce s'identifie à sa fraction molaire x , alors :

$$Q_r = \frac{x_{ester} x_{eau}}{x_{acide} x_{alcool}} = \frac{n_{ester} n_{eau}}{n_{acide} n_{alcool}}$$

De plus , l'état 1 étant un état d'équilibre $Q_{r1} = K^\circ$

Ainsi $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{Q_{r2}}{Q_{r1}} \right) = RT \ln \left(\frac{n_{eau2}}{n_{eau1}} \right)$

$n_{eau2} < n_{eau1} \Rightarrow \Delta_r G_2 < 0$; par conséquent l'évolution se fait dans le sens direct $d\xi > 0$.

En d'autres termes , l'élimination d'eau a pour effet de déplacer l'équilibre dans le sens de formation de l'ester et donc d'améliorer le rendement en ester .

Données thermodynamiques (considérées indépendantes de la température).

<i>Espèce</i>	Propan-1-ol _(ℓ)	Acide propanoïque _(ℓ)	Propanoate de propyle _(ℓ)	H ₂ O _(ℓ)
$\Delta_f H^\circ$ (kJ·mol ⁻¹)	- 490	- 280	- 480	- 290
S° (Jmol ⁻¹ K ⁻¹)	160	160	260	70