

TP: SYNTHÈSE D'UN ESTER

Doc. 1 Réaction d'estérification

Historiquement, ce sont les chimistes Marcellin Berthelot et Léon Péan de Saint-Gilles qui se sont intéressés aux réactions d'estérification. Ils sont à l'origine des notions d'équilibre chimique et de réaction limitée. Ils se sont intéressés au mélange d'acide éthanóique et d'éthanol permettant de former l'éthanoate d'éthyle.

Les esters sont formés par l'union des acides et des alcools ; ils peuvent reproduire en se décomposant les acides et les alcools. [...] En général, les expériences consistent soit à faire agir sur un alcool pur un acide pur, les proportions de l'alcool et de l'acide étant déterminées par des pesées précises, soit à faire agir sur un ester de l'eau. Dans tous les cas de ce genre, le produit final se compose de quatre corps, à savoir : l'ester, l'alcool libre, l'acide libre, l'eau. Mais ces quatre 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.

D'après M. Berthelot et L. Péan de Saint-Gilles,
*Recherche sur les affinités de la formation
et de la décomposition des éthers, 1862.*

Doc. 3 Conditions initiales

État initial du mélange 1 : mélange équimolaire :

- $n_1 = 0,20$ mol d'acide éthanóique $C_2H_4O_2$;
- $n_2 = 0,20$ mol d'éthanol C_2H_6O ;
- 1,0 mL d'acide sulfurique ;
- bain-marie à 50 °C.

État initial du mélange 2 : éthanol en excès :

- $V_1 = 10$ mL d'acide éthanóique $C_2H_4O_2$;
- $V_2 = 30$ mL d'éthanol C_2H_6O ;
- 1,0 mL d'acide sulfurique ;
- bain-marie à 50 °C.

Données

- **Masses molaires atomiques :** $M(C) = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M(H) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- **Masses volumiques :** $\rho(\text{alcool}) = 0,789 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,
 $\rho(\text{acide}) = 1,04 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ et $\rho(\text{ester}) = 0,902 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

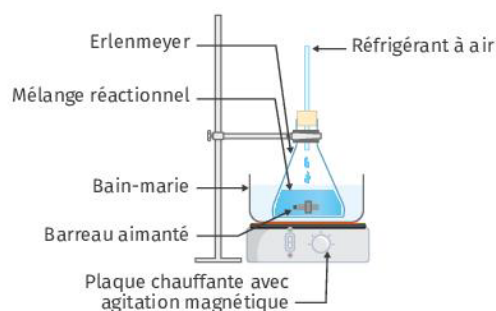
Doc. 2 Matériel nécessaire

- Pipettes jaugée et graduée
- Grands béchers
- Erlenmeyer et réfrigérant à air
- Bain thermostaté à 50 °C et thermomètre
- Burette graduée
- Acide acétique glacial (acide éthanóique pur)
- Éthanol absolu
- Solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c = 5,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- Bleu de bromothymol (BBT)
- Solution d'acide sulfurique concentrée

Doc. 4 Protocole opératoire

Réaction d'estérification :

- verser le volume V_1 d'acide éthanóique pur, puis le volume d'acide sulfurique, tous deux à l'aide d'une pipette jaugée adaptée ;
- ajouter le volume V_2 d'éthanol à l'aide d'une éprouvette, puis fixer sur l'erlenmeyer un tube réfrigérant et placer l'ensemble au bain-marie à 50 °C pendant 45 minutes ;



- récupérer le mélange final et y ajouter quelques gouttes de bleu de bromothymol. Titrer cette solution avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ;

- repérer la valeur du volume à l'équivalence V_{E_1} .

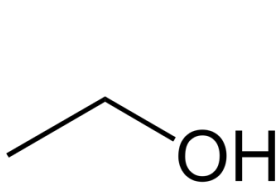
Titrage de l'acide sulfurique concentré :

- verser 1,0 mL d'acide sulfurique dans un bécher et rajouter environ 50 mL d'eau distillée ;
- y ajouter quelques gouttes de BBT ;
- titrer cette solution avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, puis repérer la valeur du volume à l'équivalence V_{E_2} .

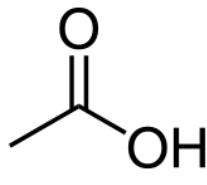
Le document 3 ci-dessus montre deux conditions initiales pour cette même réaction. La réaction dans les conditions du mélange 1 donne un rendement de 65%. Vous allez réaliser la réaction dans les conditions du mélange 2.

Préparez et lancez la réaction dans les conditions initiales du mélange 2.

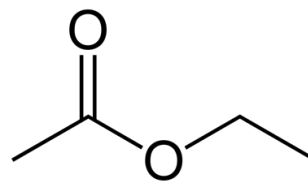
1) Écrire les formules topologiques de l'acide, de l'alcool et de l'ester formé.



Éthanol

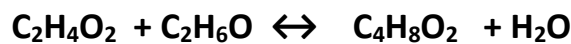


acide éthanoïque



éthanoate d'éthyle

2) Écrire l'équation chimique de la synthèse de l'ester.



3) Calculez les quantités initiales des deux réactifs et comparez-les à celle du *mélange 1*.

Les volumes de liquide sont donnés, nous calculons donc : $n = \frac{\rho \times V}{M}$

Acide éthanoïque : $n_{acide} = \frac{1,04 \times 10,0}{60,0} = 0,173 \text{ mol}$

Éthanol : $n_{ethanol} = \frac{0,789 \times 30,0}{46,0} = 0,515 \text{ mol}$

On remarque que l'acide est limitant.

4) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

Il catalyse la réaction.

Réalisez le titrage de l'acide sulfurique concentré et conservez la valeur du volume à l'équivalence noté V_{E2} obtenu.

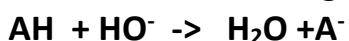
5) Écrire l'équation chimique de la réaction support de titrage.



Expérimentalement, on trouve : $V_{E2} = 6,5 \text{ mL}$

6) Lors du titrage du mélange final, quels seront les espèces titrées ? Précisez la seconde équation chimique de support.

Lors du second dosage, on titre l'acide sulfurique puis l'acide éthanoïque restant.



Réalisez au bout des 45 minutes le second titrage et conservez la valeur du volume à l'équivalence noté V_{E1} obtenu.

On trouve $V_{E1}=15,3\text{mL}$

7) Calculez le rendement de la réaction dans les conditions initiales du *mélange 2*.

Définition du rendement : $r = \frac{n_{ester}}{n_{limitant}} \times 100$

Le limitant est l'acide : $n_{acide} = 0,173 \text{ mol}$

Pour connaître la quantité d'ester produite, il faut connaître la quantité d'acide éthanoïque restant :

$$n_{restant} = n_{deuxième\ dosage} - n_{premier\ dosage}$$

La concentration molaire en solution titrante (soude) est de $5,0 \text{ mol.L}^{-1}$

Soit : $n_{restant} = C_{HO^-} \times V_{E21} - C_{HO^-} \times V_{E2} = C_{HO^-} \times (V_{E1} - V_{E2})$
 $n_{restant} = 5,0 \times (15,3 - 6,5) = 4,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$

Pour connaître la quantité d'ester produite, on peut écrire le tableau :

	$C_2H_4O_2$	+	C_2H_6O	\leftrightarrow	$C_4H_8O_2$	+	H_2O
	Acide (<i>limitant</i>)		Éthanol		Ester		Eau
Initial	n_{acide}		$n_{ethanol}$		0		0
Final	$n_{restant} = n_{acide} - x_f$		<i>excès</i>		x_f		x_f

On constate que la quantité d'ester produite correspond à l'avancement final de la réaction donc : $x_f = n_{acide} - n_{restant} = 0,173 - 4,4 \times 10^{-2} = 0,129 \text{ mol}$

Donc : $r = \frac{0,129}{0,173} \times 100 = 74,6\%$

8) Conclure sur l'influence des conditions initiales sur un rendement.

Nous constatons un meilleur rendement avec le mélange 2. Or, la quantité de réactif en excès est plus importante dans ce mélange, On en conclut donc que l'augmentation de la quantité de réactif en excès permet d'optimiser le rendement.