

Complément TP estérification

On peut étudier la réaction d'estérification d'un double point de vue :

- sur le plan thermodynamique, **la réaction est limitée et considérée comme athermique** (Le fait que les liaisons formées soient identiques aux liaisons cassées explique que l'enthalpie standard de réaction soit quasiment nulle). Avec un alcool primaire le rendement est de 66 % si l'alcool et l'acide sont introduits en proportions stœchiométriques ($K = 4$). Le rendement est nettement plus faible avec des alcools de classe supérieure.
- sur le plan cinétique, **la réaction est très lente à la température ordinaire**, en l'absence de catalyseur. **Sa vitesse est accrue par élévation de la température et en présence d'un catalyseur. On utilise souvent H_2SO_4 ou l'acide paratoluènesulfonique (APTS)** qui est soluble en phase organique. Notons que la concentration en acide ne doit pas être trop grande afin de ne pas protoner l'oxygène de l'alcool ce qui bloquerait son pouvoir nucléophile. Il faut proscrire HCl (Cl^- pouvant faire une SN avec l'alcool) et l'acide nitrique (oxydant donc oxydation possible de l'alcool).

La réaction étant quasiment athermique, on ne peut espérer déplacer la position de l'état d'équilibre en élevant la température. Pour favoriser la formation d'ester, on peut utiliser un excès du réactif le moins cher (ou le réactif en excès qui pourra facilement s'éliminer à la fin par extraction : exemple acide acétique très soluble dans l'eau) ou éliminer l'un des produits au fur et à mesure de sa formation. Il y a deux possibilités :

- éliminer l'ester au fur et à mesure de l'avancement de la réaction par distillation fractionnée si c'est le constituant le plus volatil (ce qui est souvent le cas car les esters ne sont pas associés par liaison hydrogène mais attention aux azéotropes possibles) ;
- éliminer l'eau en ajoutant du toluène ou du cyclohexane au milieu réactionnel et en utilisant un décanteur de Dean-Stark. L'ester et le cyclohexane (ou toluène) doivent ensuite être séparés par distillation.

Un appareil de Dean-Stark a donc pour but d'enlever l'eau du milieu. Pour cela, on ajoute un solvant qui va former avec l'eau un hétéroazéotrope dont la température d'ébullition sera la plus faible de tous les composés présents ainsi que de tous les azéotropes possibles ! Le mélange eau/solvant est alors condensé et récupéré dans un tube décanteur (en général gradué). Le choix du solvant s'orientera aussi de manière à obtenir un hétéroazéotrope (plutôt qu'un azéotrope) : la séparation avec l'eau sera d'autant plus facile. Enfin, la densité de ce solvant devra être plus faible que celle de l'eau afin de faciliter la récupération de l'eau.

Distillation hétéroazéotropique

La distillation hétéroazéotropique est utile, non pour séparer les deux phases non miscibles, mais pour soit extraire un composé d'un mélange soit déplacer un équilibre chimique en éliminant un composé du milieu.

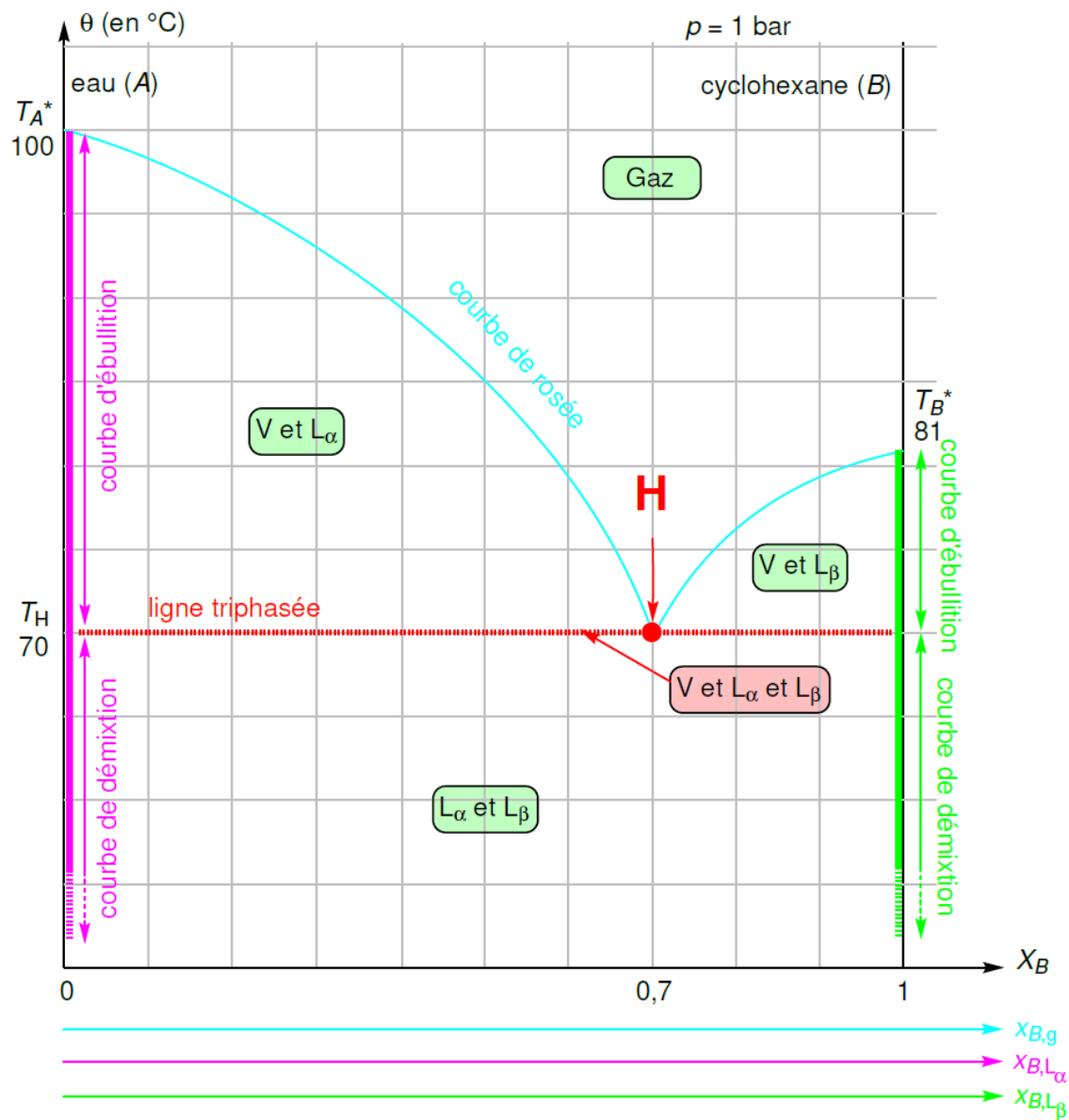


Diagramme binaire isobare du mélange d'eau et de cyclohexane

Le point H est appelé " hétéroazéotrope". (c'est à dire un mélange "intime" eau-cyclohexane qui a une température d'ébullition différente de 100°C ou de 81°C . En ce point, la composition de chaque phase et la température sont bien déterminées. Le cyclohexane est introduit dans le dean-stark en excès.