

Préparation à l'agrégation TP6 : TP de chimie organique n°3

La réaction d'estérification

I. L'équilibre d'estérification

L'estérification d'un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol conduit théoriquement, à l'équilibre, à un pourcentage de 66,7 % d'alcool et d'acide estérifiés. Le but de la manipulation est de vérifier ce pourcentage et d'en déduire la constante thermodynamique d'équilibre en partant d'un mélange initial de 0,1 mole d'acide et 0,1 mole d'alcool.

Calculs préalables :

La méthode consiste à doser l'acide éthanoïque restant quand l'équilibre est atteint. Calculer la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium à préparer pour qu'à l'équivalence, le volume versé soit environ 10 mL.

Expérience:

- Introduire dans un ballon rodé :
 - 0,1 mole d'éthanol (4,6 g)
 - 0,1 mole d'acide éthanoïque (6 g)
 - 3 gouttes d'acide sulfurique concentré
 - 2 grains de pierre ponce
- Chauffer à reflux 30 minutes.
- Pendant le chauffage, doser avec la solution de soude 3 gouttes d'acide sulfurique concentré prélevés avec la même pipette que précédemment.
- Quand le chauffage est terminé, refroidir le contenu du ballon et doser l'acide éthanoïque restant, le ballon étant maintenu dans la glace.

Questions

- Ecrire l'équation de la réaction
- Calculer la quantité d'acide et d'alcool estérifiés.
- En déduire la constante d'équilibre. Dépend-elle de la température à laquelle s'est déroulée l'expérience?
- Pourquoi doit-on refroidir le mélange pour le dosage?

II. Synthèse d'un ester utilisé comme arôme alimentaire et en parfumerie : l'acétate d'isoamyle ou éthanoate de 3-méthylbutyle.

Expérience(ref. Nathan TermS p 273 ou doc. d'accompagnement Term S spécialité TP B4)

- Introduire dans un ballon rodé :
12 mL d'alcool isoamylique ou 3-méthylbutan-1-ol
16 mL d'acide éthanoïque glacial(càd pur)
0,5 mL d'acide sulfurique concentré
2 grains de pierre ponce
- Chauffer à reflux 30 min.
- Refroidir le ballon et verser son contenu dans un bécher contenant 75 mL d'eau froide, rincer le ballon et récupérer les eaux de rinçage.
- Verser dans l'ampoule à décanter et éliminer la phase aqueuse.
- Recueillir la phase organique dans un bécher et y ajouter progressivement environ 25 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.
- Après cessation du dégagement gazeux, décanter à nouveau et éliminer la phase aqueuse.
- Laver la phase organique restante à l'eau et vérifier que le pH de l'eau de lavage n'est pas acide.
- Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer et la sécher sur sulfate de sodium anhydre. Peser cette phase organique.
- Noter l'odeur de l'ester.

Questions

- Ecrire l'équation de la réaction et donner son mécanisme.
- Pourquoi l'acide et l'alcool ne sont-ils pas en quantités stoechiométriques ? En supposant que la constante d'équilibre est égale à 4, quelle est la composition du mélange à l'issue du chauffage à reflux, si l'équilibre est atteint ? Quelle masse théorique d'ester obtient-on ?
- Que contient la première phase aqueuse éliminée ? Que reste-t-il dans l'ampoule ?
- Quel est le rôle de l'hydrogénocarbonate de sodium ? Pourquoi n'a-t-on pas utilisé de la soude ?
- Que contient la phase organique après séchage ?
- Comment pourrait-on purifier l'ester obtenu ? Quels sont les éventuels problèmes posés sachant que :
 - ◇ l'alcool isoamylique et l'eau forment un azéotrope à 95°C (50-50)
 - ◇ l'alcool et l'ester forment un azéotrope à 130°C (97,4-2,6)

Données

	acide éthanoïque	3-méthylbutan-1-ol	éthanoate de 3-méthylbutyle
masse molaire en g.mol ⁻¹	60	88	130
température d'ébullition en °C	118	130	142
densité à 20°C	1,05	0,81	0,87

III. Synthèse sous micro-ondes

Réf. TS Hachette Physique-Chimie. Enseignement spécifique programme 2015 p. 445

La chimie sous micro-ondes est une technique de plus en plus utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie car elle répond aux critères de la chimie verte. A la fois simple à mettre en œuvre, rapide et sélective, elle présente de nombreux intérêts et permet de synthétiser de nombreux composés. On peut s'affranchir de l'utilisation d'un solvant.

B Une synthèse d'ester

Réaction et dosage

- Observer les pictogrammes mentionnés sur les réactifs utilisés. Rechercher les risques que peut présenter leur utilisation et s'organiser en conséquence.
- Dans un bécher sec, introduire, à l'aide de pipettes graduées sèches, 11,4 mL d'acide acétique pur et 21,6 mL de 3-méthylbutan-2-ol (alcool isoamylique).
- Ajouter 1,0 mL d'acide sulfurique concentré. Homogénéiser.
- En introduire 5,0 mL, prélevés à la pipette jaugée, dans un erlenmeyer sec de 250 mL.
- Regrouper les erlenmeyers des différents groupes, les positionner sur le bord du plateau tournant d'un four à micro-ondes et les irradier 20 secondes (puissance 800 W).
- Homogénéiser les mélanges, puis les irradier 10 secondes.
- Sortir les erlenmeyers du four, laisser refroidir quelques minutes, puis ajouter 50 mL d'eau glacée et quelques gouttes de phénolphthaléine dans chacun d'entre eux.
- Ajouter, à l'aide d'une burette graduée, une solution de soude de concentration $C_b = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et noter le volume équivalent V_{E1} pour lequel la coloration rose persiste.

Dosages complémentaires.

- Dans un bécher, introduire 33,0 mL d'eau distillée et 1,0 mL d'acide sulfurique concentré. Homogénéiser.
- En prélever 5,0 mL et les introduire dans un erlenmeyer. Y ajouter quelques gouttes de phénolphthaléine.
- Ajouter, à l'aide d'une burette graduée, une solution de soude de concentration $C_b = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et noter le volume équivalent V_{E2} pour lequel la coloration rose persiste.

- 5 Écrire l'équation de la réaction de la synthèse.
 - 6 Déterminer les quantités initiales n_0 d'alcool et n_1 d'acide acétique dans le mélange réactionnel.
 - 7 a. Montrer que la quantité finale n_f d'acide acétique dans le mélange réactionnel est donnée par : $n_f = C_b \cdot (V_{E1} - V_{E2})$.
b. Calculer n_f .
 - 8 a. En déduire la quantité n_E d'ester formé, puis le rendement de l'estérification.
b. Cette même synthèse réalisée à l'aide d'un chauffage à reflux de 30 minutes conduit à un rendement de 65 %. Commenter.
- Données : $d(\text{alcool}) = 0,81$, $d(\text{acide acétique}) = 1,08$.

Remarque : on pourra prendre $C_b = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

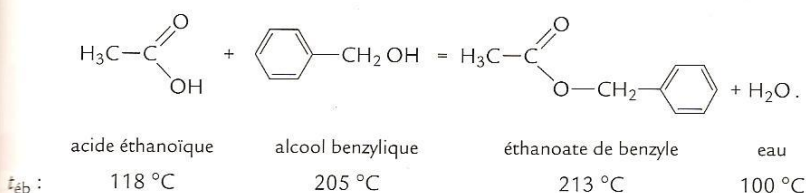
IV. Déplacement de l'équilibre d'estérification par utilisation d'un appareil de Dean et Stark

Réf : Bordas Term S p 247

Le montage Dean Stark est une distillation simple où on recueille la vapeur liquéfiée sans qu'elle ne retourne dans le ballon : il s'agit d'un déplacement d'équilibre.
hétéroazéotrope eau – cyclohexane à 70 °C.

EXPÉRIENCE

On réalise la synthèse de l'éthanoate de benzyle (constituant de l'essence de jasmin).



Dans le ballon, on verse :

- $m_{\text{acide}} = 6,0\text{ g}$ ($n_{\text{acide}} = 0,10\text{ mol}$) d'acide éthanoïque « glacial » ;
- $m_{\text{alcool}} = 10,8\text{ g}$ ($n_{\text{alcool}} = 0,10\text{ mol}$) d'alcool benzylique ;
- 5 mL de cyclohexane (solvant) ;
- quelques cristaux d'acide paratoluène sulfonique (catalyseur) ;
- quelques grains de pierre ponce pour régulariser l'ébullition.

Le tube récepteur gradué est rempli de cyclohexane.

On réalise le montage de la **figure 20**, puis on chauffe.

■ Observation

Dans le mélange réactionnel, l'eau formée et le cyclohexane constituent un mélange plus volatil que les deux corps purs seuls. Après distillation et condensation, le cyclohexane se sépare de l'eau par décantation dans le tube récepteur du Dean-Stark. Les deux liquides n'étant pas miscibles, l'eau condensée dans le réfrigérant s'écoule dans le fond du réservoir et ne peut en aucun cas retourner dans le mélange réactionnel.

Le tube gradué déborde, le solvant condensé, moins dense que l'eau, retourne dans le mélange réactionnel.

Le tube récepteur gradué permet de suivre la réaction d'estérification par l'intermédiaire du volume d'eau formée.

L'eau est « piégée » dans le réservoir.

■ Interprétation

L'élimination de l'eau favorise sa propre synthèse, donc celle de l'ester.

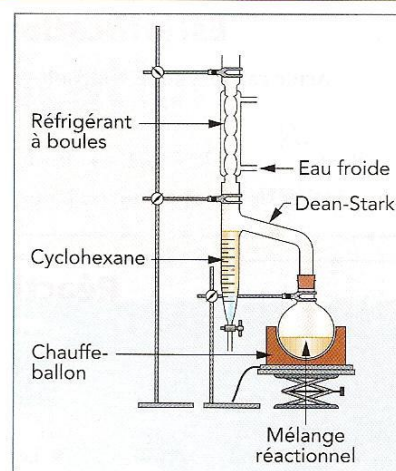


Fig. 20 - L'eau peut être éliminée au fur et à mesure de sa formation en utilisant un montage spécial : le Dean-Stark.

- Qu'est ce qui s'évapore lors de la réaction ?
- Quelle est la propriété de ce mélange ?
- Quand sait-on que la réaction est terminée ?

• V. Déplacement de l'équilibre d'estérification par distillation de l'ester formé

Le formiate d'éthyle (ou méthanoate d'éthyle) est préparé par estérification directe à partir d'acide méthanoïque et d'éthanol. Sa température d'ébullition, inférieure à celles de l'acide et de l'alcool, permet de le séparer au fur et à mesure de sa formation lors de la réaction d'estérification.

Expérience (ref. HachetteTerm S p 245)

- Réaliser le montage de la distillation fractionnée avec le ballon à colonne Vigreux.
- Introduire dans le ballon :
 - 0,2 mol d'acide méthanoïque
 - 0,2 mol d'éthanol
 - 3 gouttes d'acide sulfurique concentré
 - 2 grains de pierre ponce
- Distiller l'ester au fur et à mesure de sa formation.
- Peser la masse d'ester obtenue et déterminer le rendement.

Données

	acide méthanoïque	éthanol	méthanoate d'éthyle
masse molaire en g.mol ⁻¹	46	46	74
température d'ébullition en °C	100,7	78,5	54,3
densité à 20°C	1,22	0,79	0,91