

TP de chimie : contrôle d'une réaction d'estérification

Attention : dans ce TP, chaque binôme aura à sa charge des manipulations différentes et donnera à la classe entière ses résultats. Il faut donc être particulièrement attentionné pour éviter toute erreur qui se répercuterait sur l'ensemble des groupes. Les questions (*) et (**) sont à préparer à l'avance mais les questions (***) seront à rendre sur une feuille simple recto-verso maxi en rentrant dans la salle de TP en faisant attention à la rédaction. Le TP sera ramassé pour tout le monde.

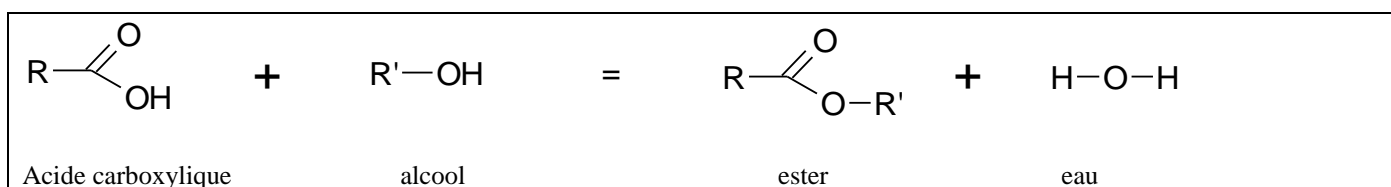
I But du TP

Mettre en évidence les principales caractéristiques des transformations mettant en jeu des réactions d'estérification et d'hydrolyse :

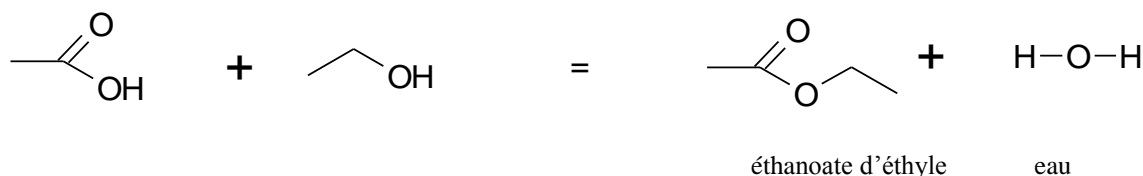
- Sens de la réaction
- Caractère +/- total de la réaction
- Vitesse de la réaction
- Influence du chauffage
- Influence d'un catalyseur
- Influence des conditions initiales (quantités introduites)

II Préliminaires

Lorsqu'on mélange un acide carboxylique avec un alcool, une transformation chimique a lieu. On obtient un composé, souvent parfumé, nommé ester ainsi que de l'eau. La transformation peut être modélisée par la réaction dont l'équation associée est la suivante :



Dans ce TP, on s'intéresse à la synthèse de l'éthanoate d'éthyle :



(*) Donner le nom de l'acide et de l'alcool mis en jeu.

III Matériel et produits

1) Matériel

balances ;
dispositif de chauffage à reflux ;
erlenmeyers + bouchons ;
burettes graduées 25 mL ;
béchers ;
pipettes bâton ;
pipette jaugées 2,0 mL, 1,0 mL, 20, 0 mL ;
agitateurs magnétiques et barreaux aimantés ;
verres en plastique ;
gants + lunettes.

2) Produits

acide éthanoïque pur ;
éthanol pur ;
acide sulfurique concentré 2 mol.L^{-1} ;
hydroxyde de sodium ($c_B = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) ;
phénolphtaléine.

IV Protocoles expérimentaux

Plusieurs mélanges sont à réaliser, d'autres sont déjà réalisés depuis 5 jours ou depuis 1 an. Il faut doser l'acide des différents mélanges à différents instants. Chaque groupe doit prendre en charge la préparation d'un mélange et / ou le dosage d'un ou plusieurs mélanges.

Mélanges et dosages à réaliser :

mélanges	Composition initiale					Cond. Exp. De température	Jour de réalisation	Travail à effectuer	binôme
	Ethanol	Acide éthanoïque	Ethanoate d'éthyle	eau	Acide sulfurique				
1	1,0 mol	1,0 mol	0 mol	0 mol	0 mol	ambiante	Il y a un an	Réalisation	Prof
								Dosage	1
2	1,0 mol	1,0 mol	0 mol	0 mol	0 mol	ambiante	Il y a 5 jours	Réalisation	Prof
								Dosage	1
3	1,0 mol	1,0 mol	0 mol	0 mol	0 mol	ambiante	Aujourd'hui	Réalisation	2
								Dosage 15 mn	2
								Dosage 30 mn	2
								Dosage 40 mn	2
4	1,0 mol	1,0 mol	0 mol	0 mol	1,0 mL	ambiante	Il y a un an	Réalisation	Prof
								Dosage	3
5	1,0 mol	1,0 mol	0 mol	0 mol	1,0 mL	ambiante	Il y a 5 jours	Réalisation	Prof
								Dosage	3
6	1,0 mol	1,0 mol	0 mol	0 mol	1,0 mL	ambiante	Aujourd'hui	Réalisation	4
								Dosage 15 mn	4
								Dosage 30 mn	4
								Dosage 40 mn	4
7	1,0 mol	1,0 mol	0 mol	0 mol	1,0 mL	chauffage	Aujourd'hui	Réalisation	5
								Dosage 30 mn	5
8	1,33 mol	0,67 mol	0 mol	0 mol	1,0 mL	ambiante	Il y a un an	Réalisation	Prof
								Dosage	Prof
9	1,33 mol	0,67 mol	0 mol	0 mol	1,0 mL	ambiante	Il y a 5 jours	Réalisation	Prof
								Dosage	6
10	1,33 mol	0,67 mol	0 mol	0 mol	1,0 mL	ambiante	Aujourd'hui	Réalisation	6
								Dosage 30 mn	6
11	0 mol	0 mol	1,0 mol	1,0 mol	0 mol	ambiante	Aujourd'hui	Réalisation	7
								Dosage 15 mn	7
								Dosage 30 mn	7
								Dosage 40 mn	7
12	0 mol	0 mol	1,0 mol	1,0 mol	1,0 mL	ambiante	Il y a un an	Réalisation	Prof
								Dosage	8
13	0 mol	0 mol	1,0 mol	1,0 mol	1,0 mL	ambiante	Il y a 5 jours	Réalisation	Prof
								Dosage	8
14	0 mol	0 mol	1,0 mol	1,0 mol	1,0 mL	ambiante	Aujourd'hui	Réalisation	9
								Dosage 15 mn	9
								Dosage 30 mn	9
								Dosage 40 mn	9

1) Réalisation des mélanges et réaction

Les mélanges sont à réaliser dans des erlenmeyers sauf pour le mélange 7 (ballon).

(*) Calculer la masse d'éthanol pur, d'acide éthanoïque pur, d'eau et d'éthanoate d'éthyle pur à peser en vous servant des données suivantes, pour tous les mélanges :

Espèce chimique	densité	T _{eb} (°C)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Concentration (mol.L ⁻¹)
Acide éthanoïque	1,05	118	60	
Ethanol	0,79	78	46	
Acide sulfurique				2
Ethanoate d'éthyle	0,90	78	88	
eau	1,00	100	18	

Utiliser les balances pour réaliser les mélanges avec leur fonction tare. Utiliser des pipettes jetables pour la précision quand vous approchez de la masse désirée. Introduire en dernier l'acide sulfurique pour les mélanges 6, 7, 10 et 14. Les chronomètres, pour les mélanges 3, 6, 7, 10, 11 et 14 sont à lancer dès que la dernière espèce est introduite. Mélanger en faisant effectuer un mouvement circulaire à l'erlenmeyer pour homogénéiser le tout. Laisser le système évoluer sur votre paillasse pour les mélanges 3, 6, 10, 11 et 14.

Pour le mélange 7, la réaction avec chauffage se réalise sous hotte. Mettre en route le chauffe-ballon, mettre en place le réfrigérant sur le ballon, lui-même retenu par une pince au dessus du chauffe-ballon. Eviter les fuites. Mettre en place la circulation d'eau. Porter à reflux pendant 20 min. Après ces 20 minutes, baisser le chauffe-ballon, l'arrêter. Attendre 5 minutes que le ballon refroidisse. Retirer le réfrigérant à eau.

2) Titrage

Remplir les burettes de solution d'hydroxyde de sodium.

On titre de façon colorimétrique les acides présents à différents instants **dans $V_{\text{éch}} = 2,0 \text{ mL}$** du mélange avec la solution d'hydroxyde de sodium ($c_B = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$) en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur coloré (3-4 gouttes).

Pour les mélanges 1, 2, 4, 5, 9, 12 et 13 venir pipeter les 2,0 mL à titrer dans les tubes à essais du bureau. Utiliser des petits béchers pour l'échantillon à titrer.

Pour les mélanges 3, 6 et 7, 10, 11 et 14 pipeter dans le milieu réactionnel. Utiliser des petits béchers pour l'échantillon à titrer. Rappel : la préparation de ces échantillons peut se faire un peu à l'avance, le système évoluant de la même façon dans les béchers que dans les erlenmeyers. Ne perdez pas de temps lors du dosage à proprement parlé et indiquer le temps, au chronomètre, du virage lors du titrage.

3) Résultats

Indiquer le résultat des volumes équivalents obtenus au tableau de la classe et les inscrire dans le tableau suivant (2^{ème} ligne)

exp	3			2	1	6			5	4	7
	15 min	30 min	40 min			15 min	30 min	40 min			
V_E (mL)											
V_E' (mL)											
x (mol)											
n_{acide} (mol)											
n_{alcool} (mol)											
n_{ester} (mol)											
n_{eau} (mol)											
Qr (mol)											
X_{max}											
τ											

exp	10	9	8	11			14			13	12
				15 min	30 min	40 min	15 min	30 min	40 min		
V_E (mL)			-----								
V_E' (mL)			1,9 mL								
x (mol)											
n_{acide} (mol)											
n_{alcool} (mol)											
n_{ester} (mol)											
n_{eau} (mol)											
Qr (mol)											
X_{max}											
τ											

IV Exploitation

- 1) (*) Montrer que les mélanges ont le même volume (à 1% près) en considérant que les volumes d'un mélange sont, en première approximation, additifs. On notera $V_{\text{mélange}}$ ce volume que l'on prendra égale à 116 mL pour tous les mélanges (en ayant à l'esprit l'incertitude sur le 3^{ème} chiffre significatif).
- 2) (***) Etablir les tableaux d'avancement : pour la réaction d'estérification en sens direct puis pour la réaction opposée (réaction d'hydrolyse de l'ester).
- 3) (*) Sachant que dans les mélanges coexistent l'acide sulfurique et l'acide éthanóique et qu'ils sont dosés tous deux intégralement en même temps par la solution d'hydroxyde de sodium lors des titrages, et sachant que l'acide sulfurique ne réagit pas dans le mélange, comment peut-on obtenir le volume V_E' équivalent qui correspondrait au dosage de l'acide éthanóique seul ? Observez notamment le résultat de l'expérience 11 à 15 mn. Conclusion ?
- 4) Remplir alors la troisième ligne du tableau précédent.
- 5) (***) Ecrire la réaction de titrage de l'acide éthanóique seul et dresser un tableau d'avancement correspondant à l'.....
- 6) (***) Utiliser entre autres ce tableau (donc V_E') pour déterminer la relation permettant de calculer l'avancement de la réaction étudiée en fonction de n_0 (quantité initiale d'acide éthanóique), $V_{\text{mélange}}$, V_E' , $V_{\text{éch}}$ et c_b : avancement pour la réaction d'estérification en sens direct puis faire le même travail pour déterminer l'expression de l'avancement pour la réaction opposée (hydrolyse de l'ester). **On rappelle que l'on raisonne toujours sur le mélange réactionnel comme si celui n'avait pas subi les différents prélèvements (qui ne changent en rien l'évolution des concentrations en fonction du temps).** Faites les calculs et remplir le tableau.
- 7) (***) En déduire les expressions puis les valeurs des quantités d'acide, d'alcool, d'ester et d'eau *présentes dans le mélange* (comme s'il n'avait pas subi de prises d'essai) pour les deux réactions.
- 8) Calculer le quotient de réaction pour chaque colonne. **Attention ! L'eau n'est plus le solvant dans ces mélanges qui ne sont pas des solutions.** On admet que Q_r doit avoir pour expression, pour la réaction d'estérification en sens direct :
$$Q_r = \frac{n_{\text{ester}} \times n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \times n_{\text{alcool}}}$$
. On adaptera pour la réaction opposée.
- 9) (***) Déterminer l'expression puis les valeurs de x_{max} puis le taux d'avancement pour chaque expérience.

A partir des résultats obtenus, répondre aux questions suivantes en justifiant par le n° des expériences qui vous permettent de conclure. On précise de plus que le mélange 1, au bout de 10 ans, donnerait un avancement égal à 0,66 mol et que celui-ci ne varierait plus par la suite (l'état d'équilibre serait atteint, cette valeur valant x_f pour ce mélange).

Sur la cinétique des réactions :

- 10) (*) Justifier l'ordre des expériences (par exemple la série 3 à 15min, 3 à 30 min, 3 à 40 lin puis 2 puis 1) dans le tableau des résultats.
- 11) Les transformations mettant en jeu des réactions d'estérification (et d'hydrolyse) sont-elles rapides ?
- 12) Quelle est l'influence de l'ajout d'acide sulfurique ? Soyez très précis. Comment nomme-t-on une telle espèce ?
- 13) Quelle est l'influence d'un chauffage du milieu réactionnel ? Soyez très précis.
- 14) Un réactif en excès a-t-il une influence notable sur la cinétique de la réaction d'estérification ?

Sur l'état d'équilibre (état final) :

- 15) Calculer la constante d'équilibre de la réaction d'estérification en utilisant la donnée sur le mélange 1 dans 10 ans.
- 16) En déduire celle de la réaction d'hydrolyse de l'ester.
- 17) Quels sont les mélanges qui sont à l'équilibre (ou quasi équilibre) ?
- 18) L'ajout d'acide sulfurique a-t-il une influence sur le taux d'avancement final ?
- 19) Quelle est l'influence d'un réactif en excès par rapport à l'autre dans les conditions initiales ? Soyez très précis.

Conclusion : comment faire :
- pour accélérer une réaction ?
- pour obtenir le meilleur rendement d'une réaction ?

Matériel TP chimie : contrôle d'une réaction d'estérification

Par paillasse :

Agitateur magnétique, petit barreau aimanté,
Burette 25 mL
Pipette jaugée de 2,00 mL
Pipette jaugée de 1,00 mL
Poire à pipeter en caoutchouc et poire à pipeter pour les petites pipettes.
Phénolphtaléine
eau

Sous hotte :

Un montage à reflux avec ballon à fond rond 250 mL
Olive aimantée
pierre ponce
valet

Au bureau :

produits

Acide éthanóique pur : 1 L
Ethanol pur : 1 L
Eau distillée :
Ethanoate d'éthyle pur : 1 L
Acide sulfurique 2 M : 100 mL
Solution d'hydroxyde de sodium $c = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, 3 L en tout

Verrerie :

12 erlen bien secs 250 mL
6 éprouvettes 100 mL
6 béchers 250 mL
12 tubes à essais avec deux porte-tubes linéaires
30 petits béchers 50/80 mL ou équivalent (erlen...)
pipettes jetables
balances
Gants

Si possible salle avec deux hottes.

Merci pour tout !