

Activité expérimentale n°23 – Optimisation d'une synthèse

L'objectif de l'activité est de vérifier expérimentalement les méthodes permettant :

- D'optimiser la vitesse de formation d'un produit.
- D'optimiser le rendement d'une synthèse.

On s'appuiera sur une réaction de chimie organique : l'estérification (et sa réaction inverse : l'hydrolyse 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 éthanoïque et d'éthanol permettant de former l'éthanoate d'éthyle.

Deux étapes successives sont nécessaires :

- 1 – Réaliser la préparation de différents mélanges (mélanges initiaux 1 à 8).
- 2 – Titrer en acide les mélanges obtenus par de l'hydroxyde de sodium (soude).

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.

Numéro	Mélanges initiaux			Conditions expérimentales
1	Éthanol 1,0 mol	Acide éthanoïque 1,0 mol		Quelques mois à température ambiante
2	Éthanol 1,0 mol	Acide éthanoïque 1,0 mol	Acide sulfurique concentré 1 mL	1 semaine à température ambiante
3	Éthanol 1,0 mol	Acide éthanoïque 1,0 mol		Préparation en début de séance et à température ambiante Titrage à 0 h*, 0,5 h et 1,0 h
4	Éthanol 1,0 mol	Acide éthanoïque 1,0 mol	Acide sulfurique concentré 1 mL	Préparation en début de séance et à température ambiante Titrage à 0 h*, 0,5 h et 1,0 h
5	Éthanol 1,33 mol	Acide éthanoïque 0,67 mol	Acide sulfurique concentré 1 mL	1 semaine à température ambiante
6	Éthanol 1,0 mol	Acide éthanoïque 1,0 mol	Acide sulfurique concentré 1 mL	Préparation en début de séance, reflux pendant 20 min et titrage à 0,5 h
7	Éthanoate d'éthyle	Eau 1,0 mol	Acide sulfurique concentré	1 semaine à température ambiante

	1 mol		1 mL	
8		Eau 115 mL	Acide sulfurique concentré 1 mL	Indifférent

* Le titrage est réalisé le plus rapidement possible après le mélange

Données physico-chimiques.

Espèce chimique	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Densité par rapport à l'eau à 20 °C	$\theta_{\text{éb}}$ (°C)	Concentration molaire (mol.L ⁻¹)
Acide éthanoïque	60	1,05	118	
éthanol	46	0,79	78	
Acide sulfurique concentré				18
Éthanoate d'éthyle	88	0,90	78	
Eau	18	1,00	100	

- ☞ Tous les titrages se font sur un prélèvement refroidi d'un volume $V_0 = 2,00 \text{ mL}$ de mélange, avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_B = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ en présence de BBT comme indicateur coloré.
- ☞ Ne pas ajouter d'eau ni de glace au prélèvement.
- ☞ Chaque binôme réalise le titrage du mélange n°8.
- ☞ Les titrages des autres mélanges sont répartis entre les différents binômes.
- ☞ Les binômes étudiant les mélanges 3 et 4, les réalisent au début de la séance, les titrent immédiatement, puis une demi-heure et une heure.

Questions.

1. Écrire les équations des réactions mises en jeu dans les différents mélanges sachant que l'acide sulfurique n'y apparaît pas et que l'ester formé est de l'éthanoate d'éthyle.
2. Montrer que les mélanges numérotés de 1 à 8 ont le même volume total $V_T = 115 \text{ mL}$ à moins de 1 % près.
3. Sachant que, dans les mélanges où coexistent l'acide sulfurique et l'acide éthanoïque, ces deux acides ont intégralement réagi avec l'hydroxyde de sodium lors du virage du BBT, expliquer comment il est possible de déterminer la quantité d'acide éthanoïque restant ou formé dans la prise d'essai de 2 mL puis dans le mélange.
4. Comment obtenir, à l'aide des mesures, le taux d'avancement / rendement des différentes transformations ?
5. Quelles sont les deux principales caractéristiques des réactions d'estérification et d'hydrolyse d'un ester ?

6. Analyser les résultats expérimentaux afin de déterminer :

- ☞ Comment optimiser la vitesse de formation d'un produit.
- ☞ Comment optimiser le rendement d'une synthèse.

Tableau des résultats expérimentaux.

Numéro	Mélanges initiaux			Volume de soude (mL)	Taux d'avancement
1	Éthanol 1 mol	Acide éthanoïque 1 mol			
2	Éthanol 1 mol	Acide éthanoïque 1 mol	Acide sulfurique concentré 1 mL		
3	Éthanol 1 mol	Acide éthanoïque 1 mol		0 h	
				0,5 h	
				1 h	
4	Éthanol 1 mol	Acide éthanoïque 1 mol	Acide sulfurique concentré 1 mL	0 h	
				0,5 h	
				1 h	
5	Éthanol 1,33 mol	Acide éthanoïque 0,67 mol	Acide sulfurique concentré 1 mL		
6	Éthanol 1 mol	Acide éthanoïque 1 mol	Acide sulfurique concentré 1 mL	Préparation en début de séance, reflux pendant 20 min et titrage à 0,5 h	
7	Éthanoate d'éthyle 1 mol	Eau 1 mol	Acide sulfurique concentré 1 mL		
8		Eau 115 mL	Acide sulfurique concentré 1 mL		