ACTIVITE EXPERIMENTALE : OPTIMISER UNE SYNTHESE ORGANIQUE

Beaucoup de synthèses organiques ont un rendement faible, principalement parce que les transformations associées sont non totales (on dit aussi « limitées »). C'est le cas par exemple de la réaction d'estérification qui permet par exemple de synthétiser l'acétate d'éthyle (=éthanoate d'éthyle), une molécule odorante légèrement fruitée présente naturellement dans le rhum et les raisins endommagés par la grêle et utilisée comme solvant ou agent de saveur dans l'industrie.

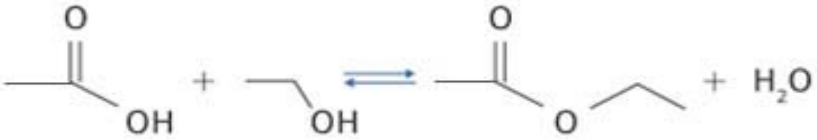
Problème posé : Comment augmenter le rendement d'une synthèse ?

Document 1 : La 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.
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.

Equation de la réaction modélisant la synthèse de l'éthanoate d'éthyle :



acide éthanoïque (acide carboxylique) — *éthanol (alcool)* — *éthanoate d'éthyle (ester)* — *eau (eau)*

Document 2 : Données physico-chimiques

	Masse volumique ($g.mL^{-1}$)	Masse molaire ($g.mol^{-1}$)	Pictogrammes
acide éthanoïque	1,05	60	
éthanol	0,79	46	
éthanoated'éthyle	0,90	88	
acide sulfurique	1,83	98	
Solution d'hydroxyde de sodium à 5,00 mol/L			

Document 3 : Rendement

Le **rendement** d'une **synthèse** est égal au rapport de la quantité de matière (ou de la masse) en produit obtenue par celle maximale attendue.
La quantité de matière (ou la masse) maximale attendue est déterminée à l'aide de l'équation de la réaction et de la composition initiale du système, en déterminant le réactif limitant, comme si la réaction était totale.

$$\eta = \frac{n_{obtenue}}{n_{attendue}} = \frac{m_{obtenue}}{m_{attendue}}$$

Travail préliminaire :

En utilisant les valeurs des volumes de réactifs du protocole expérimental écrit plus bas, réaliser les calculs pour compléter les 5 premières lignes du tableau suivant :

	mélange A	**mélange B**
$n_i(acide)$		
$n_i(éthanol)$		
Réactif limitant (comme si la réaction était totale)		
réactif en excès		
$n_{max}(ester)$		
$n_{exp}(ester)$		
rendement		

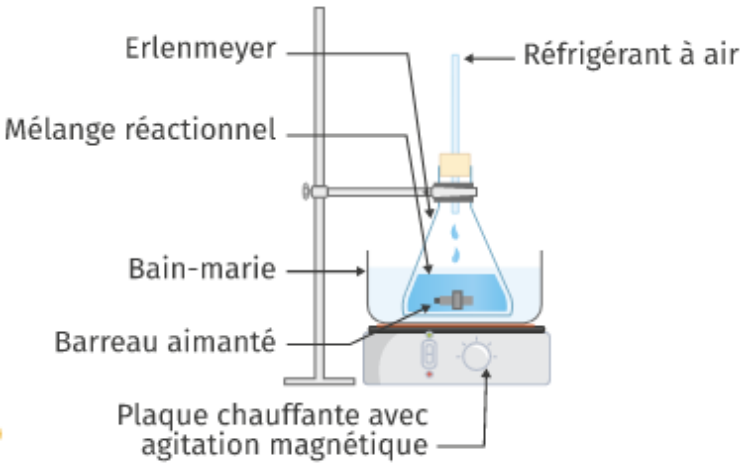
Protocole expérimental : **Le port de gants et de lunettes est obligatoire !**

	Mélange A	**Mélange B**
acide éthanoïque	11,4mL	11,4mL
éthanol	11,6mL	29,1mL
acide sulfurique	1,0 mL	1,0 mL

- Dans un erlenmeyer, réaliser le mélange réactionnel correspondant à votre groupe en respectant les volumes indiqués dans le tableau ci-dessous.
- Fixer sur l'erlenmeyer un réfrigérant à air.
- Placer l'ensemble au bain-marie à 50 °C et mettre sous agitation.
- Attendre environ 45 minutes.

Pendant ce temps, répondre aux questions.

- Au bout de 45 min, arrêter l'agitation.



- Récupérer l'erlenmeyer AVEC le réfrigérant à air et le passer sous l'eau du robinet pour refroidir le milieu réactionnel.
- Réaliser un titrage colorimétrique de l'acide éthanoïque restant et l'acide sulfurique introduit initialement par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C = 5,00 mol/L. On utilisera comme indicateur coloré le bleu de bromothymol.

⇒ Noter le volume versé à l'équivalence : V_{E1} = ……

Questions

1) Ecrire l'équation de la réaction d'estérification en utilisant les formules semi-développées.
Entourer et nommer les groupes caractéristiques des espèces chimiques mises en jeu.

2) Quel est le rôle de l'acide sulfurique lors de la synthèse ?

3) Quel est le rôle du bain-marie lors de la synthèse ?

4) Quel est le rôle du réfrigérant à air lors de la synthèse ?

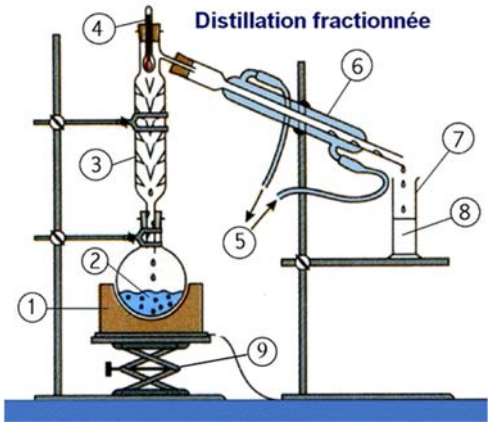
5) Détermination de la quantité de matière d'ester obtenu expérimentalement : $n_{exp}(ester)$
On suppose que l'état final (état d'équilibre) est atteint au bout de 45 minutes de synthèse.
   a- Lors du titrage réalisé, identifier l'espèce titrante et les deux espèces titrées.
   b- Sachant que le titrage de 1,0 mL d'acide sulfurique par une solution d'hydroxyde de sodium à 5,00 mol/L donne un volume versé à équivalence V_{E2} = 7,5 mL, déterminer le volume de solution titrante nécessaire pour titrer uniquement l'acide éthanoïque restant. Ce volume sera noté V_E.
   c- Ecrire l'équation modélisant le titrage de l'acide éthanoïque par la solution d'hydroxyde de sodium.
   d- Déterminer la quantité de matière d'acide éthanoïque restant à la fin de la réaction de synthèse. Cette quantité sera notée $n_{restant}(acide)$.
   e- En déduire la quantité de matière d'ester obtenu expérimentalement, notée $n_{exp}(ester)$. Compléter le tableau.

6) A l'aide du travail préliminaire, déterminer le rendement de la synthèse réalisée. Compléter le tableau.

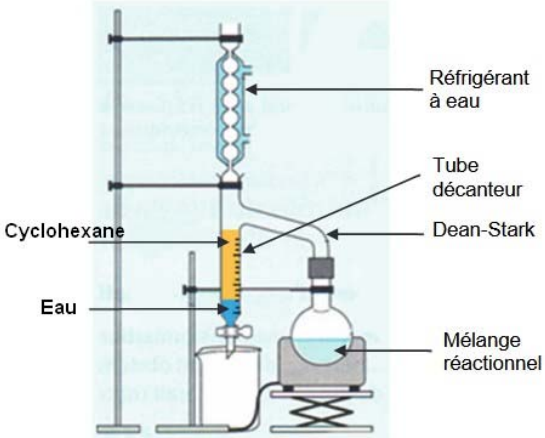
7) Répondre au problème posé en introduction.

Pour aller plus loin :
Un autre moyen d'augmenter le rendement d'une synthèse est de récupérer au fur et à mesure de sa formation un des produits. Ceci est souvent possible dans le cas d'une estérification car l'ester formé est très volatile ; il peut donc être récupéré par distillation au cours de la réaction (voir montage ci-dessous).

⇒ Proposer une explication à cette méthode pour améliorer le rendement de la synthèse.



① Chauffe ballon
② Milieu réactionnel
③ Colonne de Vigreux
④ Thermomètre
⑤ Circulation d'eau
⑥ Réfrigérant à eau
⑦ Eprouvette graduée
⑧ Distillat (**ester formé**)
⑨ Support élévateur

⇒ Proposer une explication au montage Dean Stark pour améliorer le rendement de la synthèse.

Montage Dean Stark qui permet de récupérer l'eau formée au fur et à mesure de la synthèse