

Optimisation d'une réaction d'estérification

▪ Dans le cadre actuel des mesures de confinement :

Vous pouvez visionner cette vidéo pour des conseils autour de quelques « mesures barrière » : <https://www.youtube.com/watch?v=KSa3qAl5-M4>

▪ Introduction / objectif(s) pour les élèves de TERMINALE, spécialité SPCL.

Les esters ont des arômes souvent agréables et fruités ; ils sont fréquemment employés pour reproduire les arômes dans l'industrie alimentaire et/ou comme espèce chimique odorante dans l'industrie de parfums. **Nous allons nous intéresser dans un premier temps à la synthèse de l'acétate d'isoamyle (éthanoate de 3-méthylbutyle) qui est responsable de l'odeur de la banane.**

Les objectifs sont ici de :

- découvrir un moyen expérimental de déplacement d'équilibre ;
- identifier les facteurs permettant d'optimiser un rendement de synthèse ;
- comprendre l'intérêt d'un montage Dean-Stark et d'être capable d'en expliquer le fonctionnement ;
- déterminer le rendement de cette synthèse ;
- mettre en évidence les produits obtenus lors d'une synthèse.

▪ Documents généraux :

Document 1 : propriétés physico-chimiques de quelques espèces chimiques

	Masse volumique (g.cm ⁻³)	Masses molaires (g.mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'eau salée	Pictogramme
Acide éthanoïque	1,05	60	118	Très grande	grande	
3-méthylbutan-1-ol	0.81	88	128.5	Faible	Très très faible	
Ethanoate de 3-méthylbutyle	0.87	130	142	Très faible	Très faible	
Eau salée	1,3					

Document 2 : la réaction d'estérification

Une réaction conduisant à la formation d'un ester est appelée **estérification**. On parle d'estérification de Fischer lorsque celle-ci fait réagir un **acide carboxylique** et un **alcool** (conduisant alors à la formation d'un **ester** et d'**eau**).

Caractéristiques de cette réaction :

- ✚ La réaction d'estérification est **limitée** (non totale), **lente** et **athermique**.
- ✚ La réaction inverse s'appelle l'**hydrolyse**.
- ✚ Les acides forts permettent de catalyser cette réaction.

Document 3 : Notion d'équilibre dynamique

La réaction d'estérification et la réaction d'hydrolyse d'un ester sont deux réactions inverses l'une de l'autre qui se limitent mutuellement. Le système constitué des quatre espèces {acide, alcool, ester et eau} est dit en **équilibre dynamique** lorsque les quatre composants de ce système coexistent dans des proportions qui n'évoluent plus au cours du temps. Ces proportions relatives à l'équilibre sont fixées par la température du système.

Pour maximiser la quantité d'ester formée, il existe plusieurs moyens, comme par exemple :

- mettre l'un des réactifs en fort excès
- éliminer l'un des produits formés lors de la synthèse : le système cherchera à compenser les pertes de ce produit en favorisant la réaction conduisant à sa formation

Ces deux exemples illustrent le principe de modération (principe de Le Châtelier) : « **Quand une action extérieure modifie l'état d'équilibre, le système réagit de façon à s'opposer à cette action extérieure** ».

Document 4 : dispositif Dean-Stark

Au laboratoire, un dispositif utilisé pour éliminer l'eau d'un milieu réactionnel est le montage hétéroazéotropique de **Dean-Stark**. Le montage est présenté ci-contre : l'appareil de Dean-Stark est fixé sur le ballon dans lequel a lieu la synthèse. Il est composé d'un tube décanteur, souvent gradué, et surmonté d'un réfrigérant à boules.

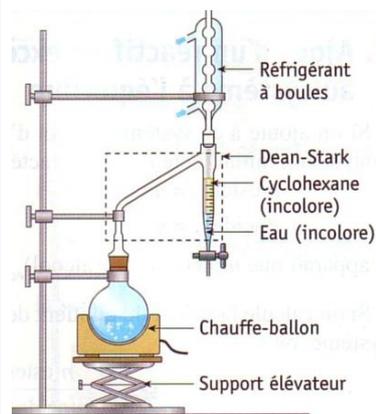
<https://www.youtube.com/watch?v=oxRybMWYcG4>

ou en anglais

<https://www.youtube.com/watch?v=XxAwwYnNjc>

Remarques : Un solvant est ajouté au milieu réactionnel (en général, le cyclohexane ou le toluène conviennent). Celui-ci doit être moins dense que l'eau et former un hétéroazéotrope avec l'eau dont la température d'ébullition est la plus faible de toutes les espèces présentes.

En cours de synthèse, l'hétéroazéotrope eau-cyclohexane est évaporé, puis condensé dans le réfrigérant : il tombe alors dans le tube décanteur. Le cyclohexane, moins dense que l'eau, constitue la phase supérieure du mélange recueilli dans le tube décanteur et retourne donc en partie dans le ballon : cela permet une alimentation continue en cyclohexane dans le ballon. L'eau extraite dans le tube décanteur se retrouve donc dans la phase inférieure. Ainsi, lorsque la réaction est terminée, il n'y a plus d'eau qui se forme et le volume de la phase aqueuse est constant.



Montage expérimental

Document 5 : température d'ébullition de quelques hétéroazéotropes

Température d'ébullition / °C(*)	Cyclohexane	Acide acétique	Alcool iso-amylique	Acétate d'isoamyle	Eau
Cyclohexane		79	x	x	70
Acide acétique			133	NR	x
Alcool iso-amylique				NR	95
Acétate d'isoamyle					NR
Eau					

X : les espèces ne forment pas un hétéroazéotrope

NR : Non référencé dans la littérature.

Les valeurs avec un ester de structure proche (acétate de butyle), donnent comme information :

- Pas d'hétéroazéotrope avec l'acide acétique et l'alcool isoamylique
- Hétéroazéotrope avec l'eau, de température d'ébullition 90 °C.

D'après *Handbook of Organic Solvent Properties*, de I. Smallwood

Document 6 : synthèse de l'acétate isoamyle

Protocole expérimental de synthèse de l'acétate isoamyle :

- a) Introduire dans un ballon rodé :
 - 9 mL d'acide éthanoïque ;
 - 17 mL d'alcool isoamylique ;
 - 25 mL de cyclohexane ;
 - 1 mL d'acide sulfurique ;
 - quelques grains de pierre ponce.
- b) Mettre en place le Dean-Stark sur le ballon, et le surmonter d'un réfrigérant adapté.
- c) Chauffer à reflux doux pendant une durée d'environ **30 minutes**. Stopper la réaction lorsque le volume d'eau reste constant dans le tube décanteur.
- d) Refroidir le ballon à l'aide d'un cristalliseur d'eau froide.
- e) Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter contenant 20 mL de solution saturée en chlorure de sodium : c'est le relargage. Agiter **lentement** l'ampoule à décanter (pour éviter la formation d'une émulsion). Éliminer la phase aqueuse.
- f) Laver ensuite la phase organique avec 20 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (à 1 mol.L⁻¹). Agiter **lentement** l'ampoule à décanter.

- g) Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer de 100 mL et la sécher sur sulfate de magnésium anhydre.
- h) Filtrer sur coton et recueillir le filtrat dans un erlenmeyer préalablement taré. Éliminer par évaporation le cyclohexane et peser le produit obtenu. La masse obtenue à l'issue de l'expérience est de 14,6 g.

Document 7 : études de rendements de synthèse

Pour étudier l'influence de l'utilisation du montage de Dean-Stark, des élèves réalisent deux séries d'expériences. Celles-ci consistent à synthétiser le benzoate de butyle selon les protocoles suivants :

Protocole A :

Dans un ballon rodé, introduire 6,7 g d'acide benzoïque, 4,1 g de butanol, 0,9 g d'APTS¹ (Acide paratoluènesulfonique) et 50 mL de cyclohexane. Chauffer à reflux pendant 1h30. Réaliser les lavages adaptés. Sécher la phase organique et évaporer le solvant. Peser le produit obtenu.

Protocole B : Même protocole, en y adaptant un montage de Dean-Stark.

Voici les résultats obtenus par les élèves :

Groupe	Protocole A Rendement / %	Protocole B Rendement / %
1	28,5	36,0
2	22,2	48,5
3	40,4	50,0
4	29,4	17,4
5	44,3	48,0
6	31,5	44,5
7	28,0	55,4
8	6,0	46,5
9	38,7	43,5
10	5,4	53,0
11	34,1	43,4
12	30,6	49,5
13	33,6	44,0
14	19,0	37,7
15	48,9	48,0
16	-	42,9

¹ L'APTS est une molécule qui joue le rôle de catalyseur. Il s'agit d'une espèce organique solide, qui n'apporte pas d'eau au milieu réactionnel (contrairement à l'acide sulfurique), ce qui limite la réaction d'hydrolyse de l'ester.

▪ **Consignes pour la tâche n°1 :**

Préciser, en justifiant, les EPI à utiliser pour mettre en œuvre cette synthèse.

Justifier l'utilisation du montage expérimental Dean-Stark. Le représenter et indiquer, sur ce schéma, le trajet de l'eau formée au cours de la synthèse. Chercher la signification du terme "hétéroazéotrope" et justifier la phrase "un hétéroazéotrope avec l'eau ***dont la température d'ébullition est la plus faible de toutes les espèces présentes***". Justifier, à l'aide du **document 5**, que le cyclohexane constitue un solvant de choix dans cette synthèse.

▪ **Consignes pour la tâche n°2 :**

Identifier, dans le **document 6**, les différentes étapes de la synthèse.

Donner la composition de la phase organique ainsi que celle de la phase aqueuse à l'issue de l'étape **e**. Déterminer le rendement de la transformation effectuée.

▪ **Consignes pour la tâche n°3 :**

Proposer une démarche expérimentale permettant de vérifier la pureté de l'ester synthétisé.

▪ **Consignes pour la tâche n°4 :**

Analyser les résultats présentés dans le document 7 afin de déterminer si les rendements obtenus en utilisant le montage de Dean-Stark sont significativement différents de ceux obtenus en utilisant un montage à reflux. Une étude quantitative précise est attendue.

Grille des compétences de la démarche scientifique Auto-positionnement

Niveau A : j'y suis parvenu(e) seul(e), sans aucune aide

Niveau B : j'y suis parvenu(e) après avoir obtenu une aide (de mon binôme, d'un autre groupe, de mon professeur)

Niveau C : j'y suis parvenu(e) après plusieurs « coups de pouce »

Niveau D : je n'y suis pas parvenu(e) malgré les différents « coups de pouce »

Compétences	Critères de réussite correspondant au niveau A	A	B	C	D
S'APPROPRIER	<ul style="list-style-type: none"> Énoncer une problématique. Rechercher et organiser l'information en lien avec la problématique étudiée. Représenter la situation par un schéma. 				
ANALYSER RAISONNER	<ul style="list-style-type: none"> Formuler des hypothèses. Proposer une stratégie de résolution. Planifier des tâches. Choisir un modèle ou des lois pertinentes. Choisir, élaborer, justifier un protocole. Faire des prévisions à l'aide d'un modèle. Procéder à des analogies. 				
REALISER	<ul style="list-style-type: none"> Mettre en œuvre les étapes d'une démarche. Utiliser un modèle. Effectuer des procédures courantes (calculs, représentations, collectes de données etc.). Mettre en œuvre un protocole expérimental en respectant les règles de sécurité. 				
VALIDER	<ul style="list-style-type: none"> Faire preuve d'esprit critique, procéder à des tests de vraisemblance. Identifier des sources d'erreur, estimer une incertitude, comparer à une valeur de référence. Confronter un modèle à des résultats expérimentaux. Proposer d'éventuelles améliorations de la démarche ou du modèle. 				
COMMUNIQUER	<p>À l'écrit comme à l'oral :</p> <ul style="list-style-type: none"> présenter une démarche de manière argumentée, synthétique et cohérente ; utiliser un vocabulaire adapté et choisir des modes de représentation appropriés ; échanger entre pairs. 				