



## Activité expérimentale

## « Molécules organique – synthèse organique »

**Objectif:** Mettre en œuvre un protocole de synthèse pour étudier l'influence de la modification des conditions expérimentales sur le rendement ou la vitesse. Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.

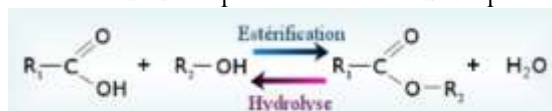
**Introduction :**

L'éthanoate d'éthyle est un ester présent dans le vin, résultant de la transformation de l'éthanol avec l'acide éthanoïque sous l'effet des levures. Il est également employé dans les solvants permettant d'enlever le vernis à ongles par exemple ou pour décaféiner les grains de café. Sa synthèse industrielle est donc courante et doit être optimisée.

**Comment peut-on optimiser à la fois la vitesse de formation de cette espèce et le rendement de sa synthèse ?**

**Doc 1 : Généralités sur les esters**

- Les esters sont des molécules odorantes présentes dans les fruits mûrs. Le chimiste en effectue la synthèse afin de fabriquer des arômes alimentaires (banane, rhum...) ou des parfums.
- Cette synthèse est modélisée par la réaction chimique d'estérification d'équation générale :



- L'estérification est une transformation chimique limitée qui est modélisée par un équilibre chimique dont la constante d'équilibre  $K(T)$  varie peu avec la température et vaut environ 4. La réaction inverse de l'estérification est l'hydrolyse de l'ester.

**Doc 2 : Informations concernant les espèces mises en jeu**

	Densité	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Température ébullition (°C)	Sécurité
éthanol	0,79	46	78,5	
Acide éthanoïque	1,05	60	118	
Ethanoate d'éthyle	0,90	88,0	77	
eau	1,00	18,0	100	
APTS (solide)		172,2	186	

**Doc. 3 : Protocoles expérimentaux****Mélange ① :**

- Dans un ballon de 250 mL, introduire 1,00 g d'acide para-toluènesulfonique ou APTS (catalyseur) et quelques grains de pierre ponce.
- Ajouter, avec précaution  $V_1 = 29,0$  mL d'éthanol pur et un volume  $V_2 = 28,5$  mL d'acide éthanoïque pur.
- Réaliser le montage à reflux et maintenir une ébullition douce (thermostat 150°C) pendant 30 minutes (chrono) à partir du reflux.
- Au bout de 30 min, arrêter le chauffage et laisser refroidir le ballon à l'air quelques minutes puis dans un bain d'eau froide tout en laissant la circulation d'eau dans le réfrigérant.

**Mélange ② :**

- Dans un ballon de 250 mL, introduire 1,00 g d'acide para-toluènesulfonique ou APTS (catalyseur) et quelques grains de pierre ponce.
- Ajouter, avec précaution  $V_1 = 37,5$  mL d'éthanol pur et un volume  $V_2 = 20,0$  mL d'acide éthanoïque pur.
- Réaliser le montage à reflux et maintenir une ébullition douce (thermostat 150°C) pendant 30 minutes (chrono) à partir du reflux.
- Au bout de 30 min, arrêter le chauffage et laisser refroidir le ballon à l'air quelques minutes puis dans un bain d'eau froide tout en laissant la circulation d'eau dans le réfrigérant.

**Mélange ③ :**

- Dans un ballon de 250 mL, introduire  $V_1 = 29,0$  mL d'éthanol pur et un volume  $V_2 = 28,5$  mL d'acide éthanoïque pur.
- Ajouter quelques grains de pierre ponce.
- Réaliser le montage à reflux et maintenir une ébullition douce (thermostat 150°C) pendant 30 minutes (chrono) à partir du reflux.
- Au bout de 30 min, arrêter le chauffage et laisser refroidir le ballon à l'air quelques minutes puis dans un bain d'eau froide tout en laissant la circulation d'eau dans le réfrigérant.

## Travail préparatoire à la maison :

1. Pour chacun des protocoles réalisés, identifier les facteurs cinétiques qui favorisent la formation de l'éthanoate d'éthyle.
2. Ecrire l'équation de la réaction modélisant la transformation d'estérification, avec les formules semi-développées et nommer les différentes espèces.
3. Pour chacun des mélanges proposés, déterminer les quantités de matière d'éthanol  $n_E$ , d'acide éthanoïque  $n_A$  et d'acide paratoluènesulfonique  $n_C$  introduites dans le mélange initial.
4. A l'aide éventuellement d'un tableau d'avancement, déterminer le réactif limitant et la quantité de matière maximale d'ester que l'on peut théoriquement synthétiser dans chaque mélange.
5. Quel est l'intérêt du chauffage à reflux ?
6. Comparer les différents protocoles proposés (points communs et différences).



## En classe :

On note  $n_R$  la quantité de matière d'acide éthanoïque restant dans l'état d'équilibre. Afin de déterminer cette quantité  $n_R$ , on procède à un titrage colorimétrique d'une prise d'essai d'un volume  $V$  du milieu réactionnel.

### Protocole de titrage :

- Dans un erlenmeyer, prélever  $V = 4,0 \text{ mL}$  du milieu réactionnel (dans le fond du ballon de préférence).
- Ajouter quelques gouttes de bleu de bromothymol (virage du jaune au bleu).
- Placer l'erlenmeyer dans un cristalliseur contenant de l'eau glacée (pour éviter une réaction lente qui parasiterait le titrage de l'acide).
- Remplir la burette avec la solution d'hydroxyde de sodium ( $\text{Na}^+_{(aq)}$ ,  $\text{HO}^-_{(aq)}$ ),  $C_B = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$
- Effectuer le titrage : dès que la coloration bleue persiste, noter la valeur du volume équivalent  $V_E$ .

7. Quels sont les acides présents dans le volume  $V$ , qui sont titrés par l'hydroxyde de sodium ?
8. Ecrire l'équation de la réaction support du titrage en notant les acides  $\text{AH}_{(aq)}$ .
9. En déduire l'expression puis calculer  $n_{AH}$  la quantité de matière d'acide dosée dans le volume  $V$ .
10. Rappeler la valeur du volume total  $V_T$  du mélange réactionnel.  
On note  $n_{RT}$  la quantité d'acide restant dans le volume total  $V_T$ .
11. Justifier que  $n_{RT} = 14,4 \cdot n_{AH}$ . Calculer alors  $n_{RT}$ .

La quantité d'acide  $n_{RT}$  comprend la quantité d'acide éthanoïque restant  $n_R$  et la quantité d'acide apporté par le catalyseur  $n_C$  (APTS).

12. Exprimer littéralement la quantité d'acide éthanoïque restant  $n_R$  en fonction de la quantité d'acide total titré  $n_{RT}$  et de la quantité de catalyseur  $n_C$ . Calculer alors  $n_R$ .
13. On note  $n_{ESTER}$  la quantité de matière d'ester formée dans l'état final d'équilibre. Quelle relation lie l'avancement final  $x_f$  et la quantité d'ester  $n_E$  formé ?
14. Etablir la relation entre les quantités  $n_A$ ,  $n_{ESTER}$  et  $n_R$ .
15. Calculer la quantité de matière d'ester  $n_{ESTER}$  formé dans le mélange que vous avez étudié.
16. Calculer le taux d'avancement final de la réaction d'estérification étudiée, appelé aussi rendement de la transformation.
17. La transformation d'estérification est-elle totale ?
18. Commenter les valeurs de rendement obtenus dans les deux autres mélanges.