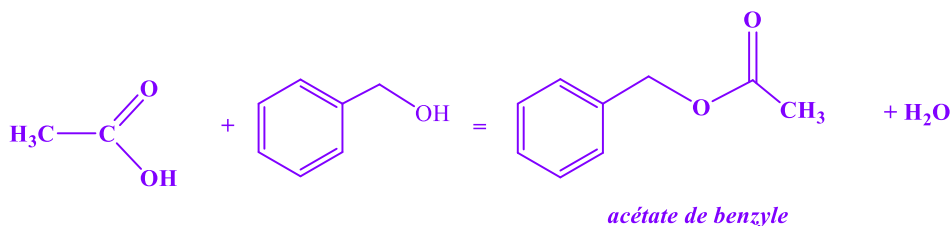
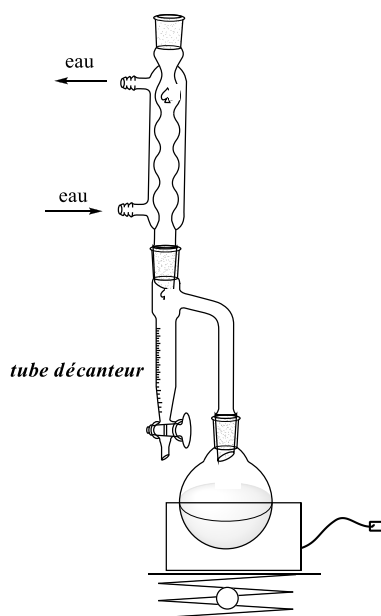


Q1. Equation bilan de la réaction d'estérification :



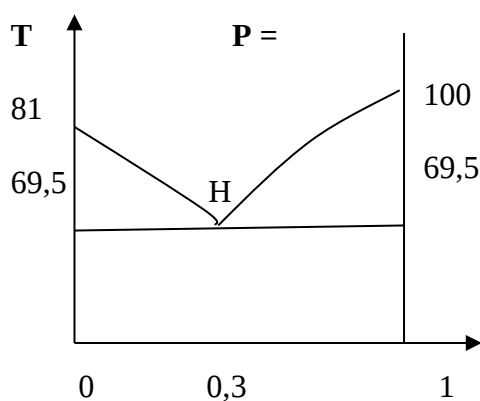
Remarque : L'acide acétique (éthanoïque) peut être qualifié de glacial à cause de sa tendance à cristalliser dès que la température descend en-dessous de 16,7°C, qui est sa température de fusion.

Q2. Le Dean-Stark



**Caractéristiques du solvant organique (cyclohexane) : non miscible à l'eau et de densité plus faible.**

L'eau n'est pas miscible avec le cyclohexane : ils donnent un hétéroazeotrope de coordonnées  $x_{\text{eau}} = 0,3$  et  $T = 69,5^\circ\text{C}$  sous pression atmosphérique.



Lorsque la réaction se produit il se forme de l'eau, non miscible au cyclohexane présent.

▪ Lors du chauffage du milieu réactionnel, on provoque l'ébullition du mélange hétérogène eau-cyclohexane.

D'après le diagramme cette ébullition se produit pour  $t = 69,5^\circ\text{C}$  et les vapeurs émises ont la composition de H (soit  $x_{\text{eau}} = 0,3$ ) ; l'eau est ainsi éliminée du milieu réactionnel, ce qui a pour effet d'augmenter le rendement en ester.

D'autre part, les vapeurs parvenues dans le réfrigérant se condensent et refluent dans le tube décanteur. Or l'eau liquide est plus dense que le cyclohexane et alors elle « tombe » au fond du tube (ce qui est bien visible lors de l'expérience) ; elle est bien éliminée du milieu. De plus en se déposant au fond du tube, elle relève le niveau du cyclohexane liquide : si le tube a bien été rempli au préalable, la remontée du niveau du liquide conduit le surplus du cyclohexane à se reverser dans le ballon, ce qui évite d'arriver à sec de solvant !

**Conclusion : le Dean Stark est un montage bien ingénieux**

► Nécessité d'isoler la partie inclinée (\*\*) : Si la partie inclinée n'était pas isolée, les vapeurs pourraient se condenser à ce niveau et alors l'eau retomberait dans le ballon ! Il faut que la condensation des vapeurs ne puisse se produire que dans le réfrigérant.

### Q3. Mise en œuvre expérimentale

► Lors de la réalisation du montage, bien réfléchir à l'utilisation des pinces 2 doigts, trois doigts, clips.

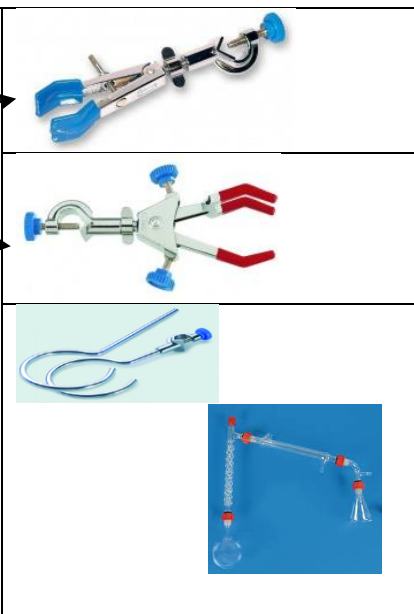
#### Rappels – Cahier de TP

##### Noix et pinces

- Les pinces doivent être fixées uniquement aux barres verticales au moyen de noix de serrage. Ces noix doivent être vissées dans le sens qui permet de soutenir les pinces.
- Il est nécessaire de savoir distinguer les **pinces de fixation** (destinées au serrage d'un col) ou les pinces plates des **pinces de guidage ou de soutien** qui sont des pinces à trois ou quatre doigts.
- Sur les noix peuvent aussi être fixés des anneaux servant à maintenir les ampoules à décanter ou les entonnoirs.

##### Sécurisation des assemblages par rodages

- Les pièces de verrerie assemblées par rodages peuvent être solidarisées par des « clips » de rodage.
- Lorsque les pièces de verrerie peuvent se déboîter du seul fait de la gravité, l'utilisation du « clip » est obligatoire (Exemple : montage de distillation).
- **Un montage en verrerie rodée ne doit être fixé qu'en un seul point avec le cas échéant un ou deux points de soutien ou de guidage.**



### Q4. Quantités de matière :

$$n(\text{alcool benzylique}) = \frac{m}{M} = \frac{10,0 \cdot 1,04}{108,14} = 9,6 \cdot 10^{-2} \quad (1 \text{ eq})$$

$$n(\text{acide acétique}) = \frac{m}{M} = \frac{6,0 \cdot 1,05}{60,0} = 1,05 \cdot 10^{-1} \quad (1,1 \text{ eq})$$

$$n(\text{APTS}) = \frac{m}{M} = \frac{0,99 \cdot 200 \cdot 10^{-3}}{190,22} = 1,0 \cdot 10^{-3} \quad (0,01 \text{ eq})$$

**L'acide para toluène sulfonique est introduit en quantité catalytique**

#### ■ Quantité d'eau maximale que l'on peut recueillir

A partir des calculs précédents, on constate que le **réactif limitant** est l'alcool benzylique. Si on se base sur la stoechiométrie de la réaction, on obtient

$$n_{\max}(\text{eau}) = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mole soit } m_{\max}(\text{eau}) \approx 1,8 \text{ g soit } 1,8 \text{ mL}$$

**Lors de l'expérience, la quantité recueillie lue au niveau des graduations du tube décanteur est plutôt de l'ordre de 2,7 mL**

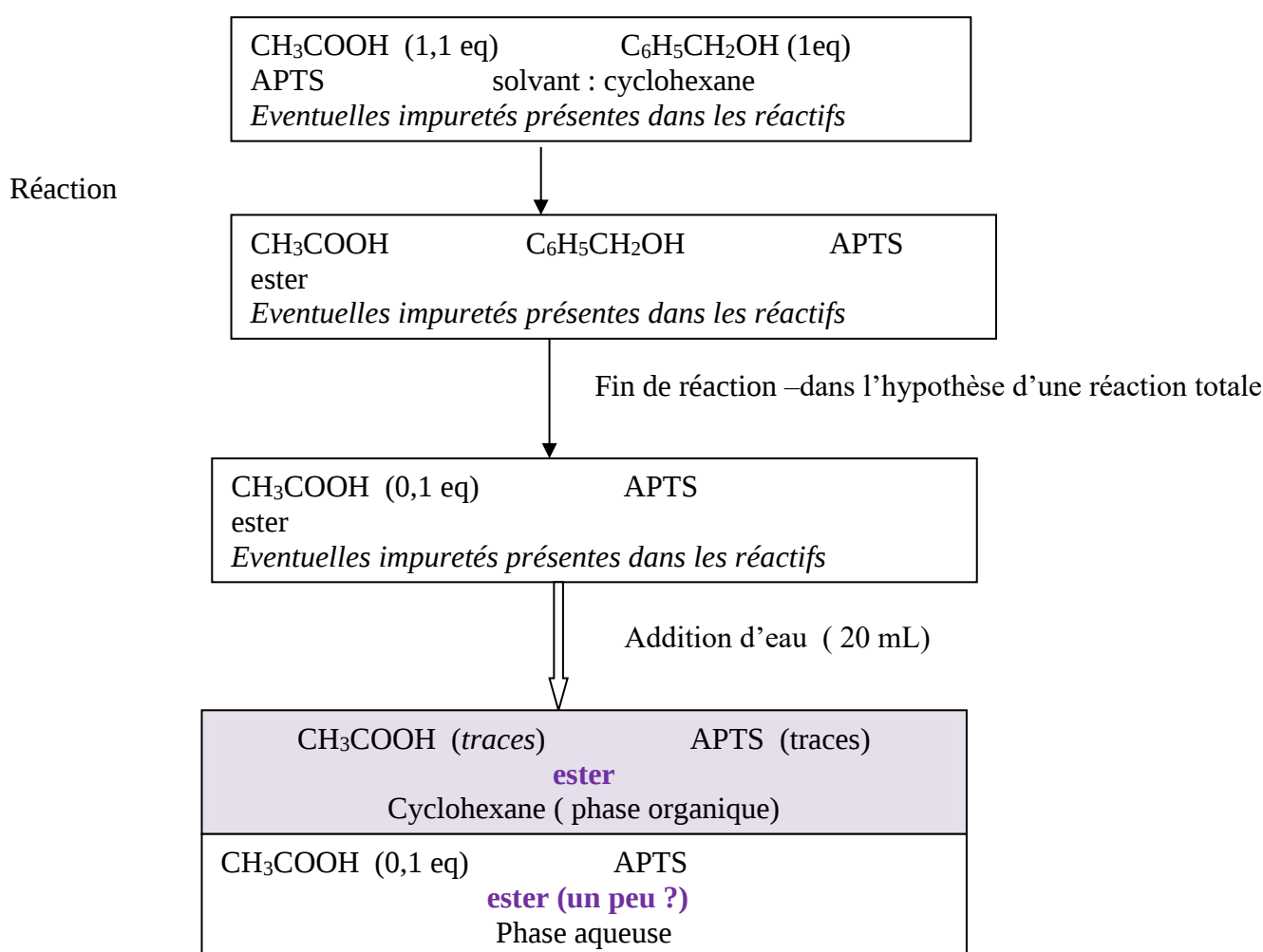
Pour interpréter que cette quantité est supérieure à celle attendue on peut penser que de l'eau a été introduite involontairement ( !) par le biais des réactifs ou que de la vapeur d'eau peut polluer le montage . Une purification préalable aurait du être envisagée .

On notera aussi que l'APTS utilisé se présente sous la forme :  $\text{APTS} \cdot \text{H}_2\text{O}$  , ce qui apporte  $10^{-3}$  mole d'eau soit 0,018mL : cela ne suffit pas expliquer l'écart entre 1,8 et 2,7 mL !!

► Une autre interprétation est que le volume de 2,7 mL ne correspond pas à de l'eau pure , en effet on **observe** que le liquide présent au bas du tube décanteur est encore trouble .

**Q5.** La réponse à cette question suppose

- de garder comme objectif l'isolement de l'ester
- de s'interroger sur les espèces présentes dans le milieu réactionnel en fin de réaction puis dans les différentes phases

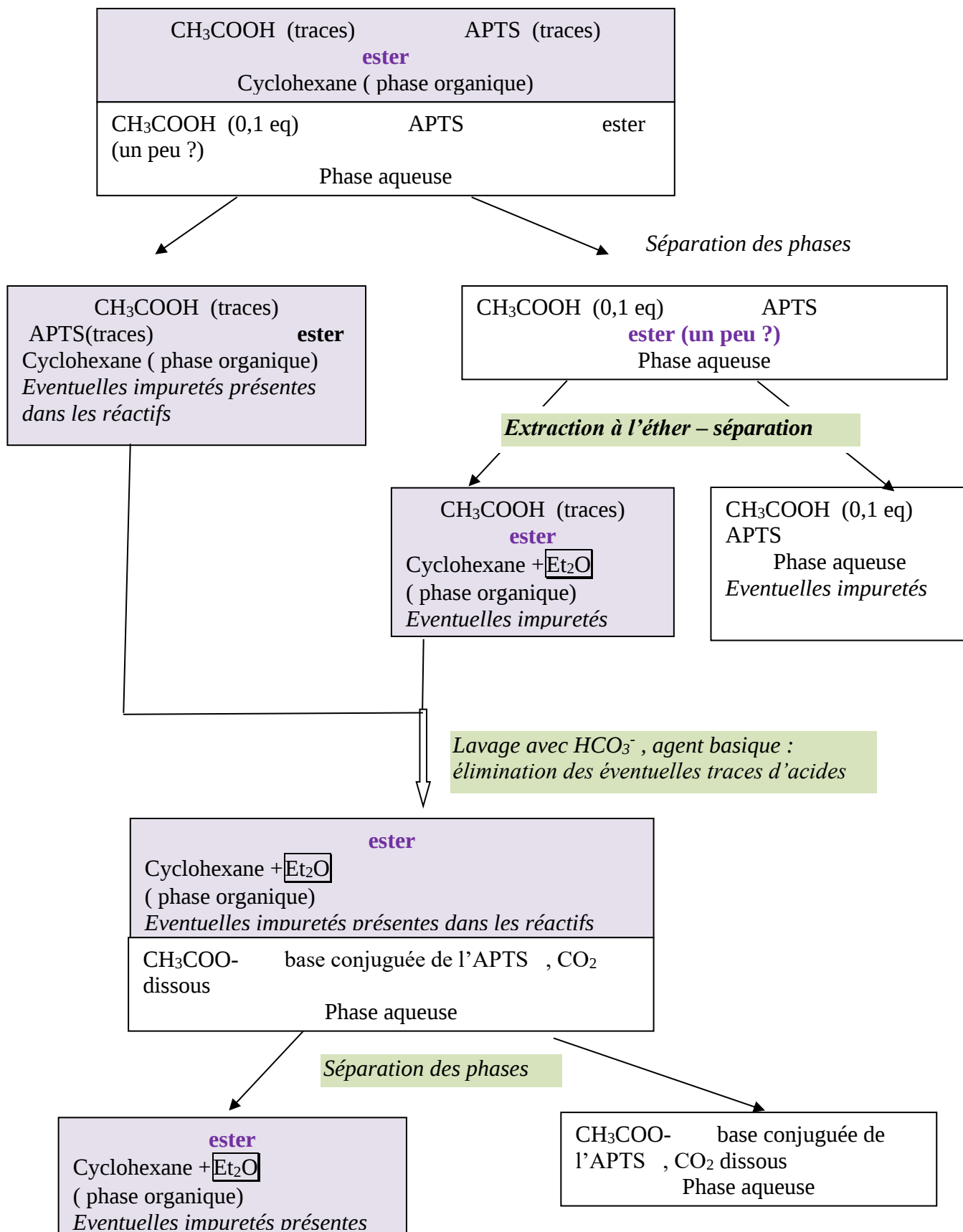


Si la réaction n'est pas totale , il restera aussi dans le milieu de l'alcool benzylique qui , apres l'addition d'eau, se partagera entre la phase aqueuse et la phase organique .

La solubilité de l'ester est bien plus grande dans le cyclohexane que dans l'eau : la majeure quantité d'ester reste en phase organique mais on ne pas négliger la présence d'ester en phase aqueuse.

L'objectif étant de recueillir la totalité de l'ester , on doit alors envisager une étape d'extraction apres séparation des phases aqueuse et organique .

Le solvant d'extraction doit être choisi de façon à ce que la solubilité de l'ester y soit tres grande et celle des autres composés organiques éventuellement présents dans la phase aqueuse tres faible .



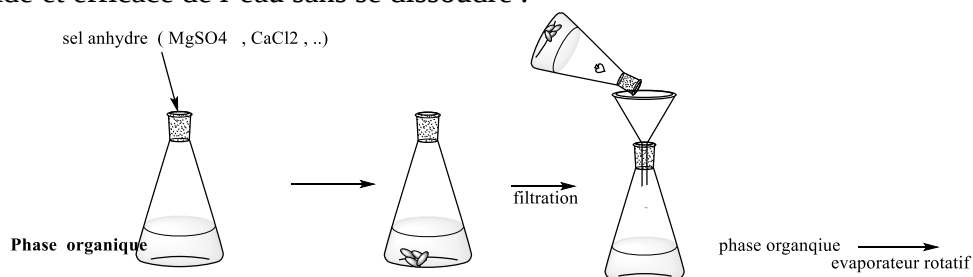
Cette dernière phase organique peut être lavée à l'aide d'une solution saturée de  $\text{NaCl}$ . Cette opération est désignée par **relargage**.

Au cours du relargage les molécules d'eau encore présentes dans la phase organique sont déplacées vers la phase aqueuse et la présence de  $\text{NaCl}$  contribue à diminuer fortement la solubilité du produit organique d'intérêt dans la phase aqueuse.

Enfin , à l'issue de tous ces traitements ,même s'ils sont parfaitement réalisés , il reste des traces d'eau dans La phase organique . Le séchage permet de les éliminer .

Principe du séchage : on introduit des sels anhydres qui doivent présenter les caractéristiques suivantes :

- inertes chimiquement
- absorption rapide et efficace de l'eau sans se dissoudre .



Il ne reste alors qu'à éliminer le solvant à l'évaporateur rotatif .

A la fin de toutes ces opérations on isole un liquide incolore odorant .

**Q6. En se basant sur la stoechiométrie de la réaction d'estérification et l'alcool étant le réactif limitant , le rendement en ester s'exprime selon :**

$$\text{rendement} = 100 \frac{\text{quantité de matière d'ester obtenue}}{\text{quantité d'alcool introduite}}$$

Si  $m$  désigne la masse d'ester recueillie et  $M$  sa masse molaire (  $M = 150 \text{ gmol}^{-1}$  )

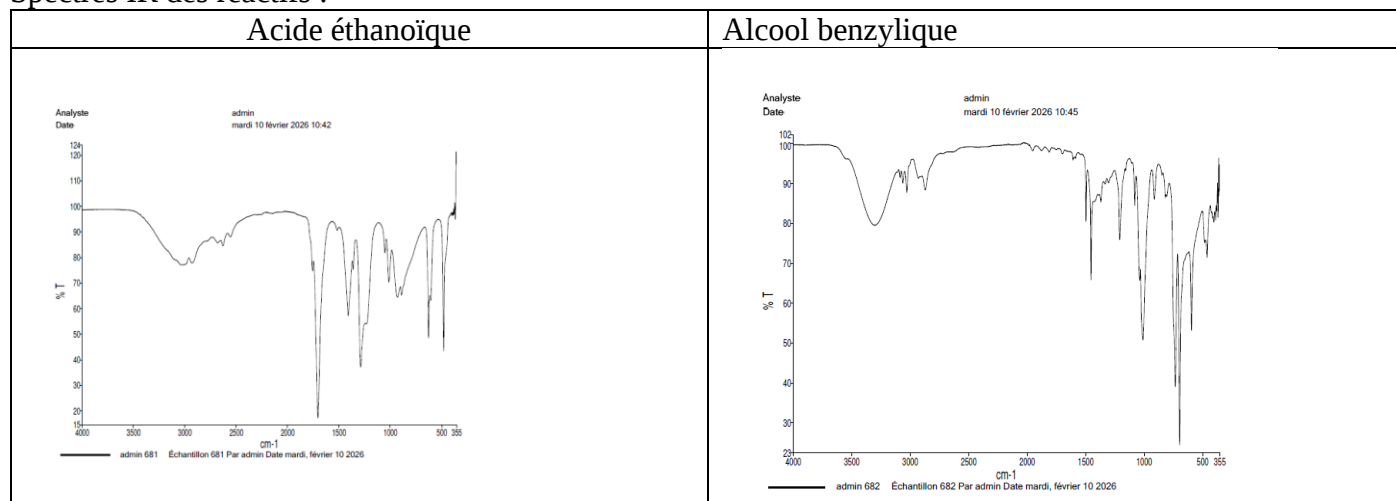
$$\text{rendement} = 100 \frac{m}{M n_0(\text{alcool})}$$

**Quantité maximale d'ester que l'on peut recueillir**  $m_{\max} = M n_0 (\text{alcool}) = 150 \times 9,6 \cdot 10^{-2} = 14,4 \text{ g}$

**Q7. L'ester étant liquide , la pureté peut être contrôlée en mesurant l'indice de réfraction ; la valeur relevée dans le Hand book est : 1,523**

La structure de l'ester peut être confirmée par le spectre IR . On pourrait aussi utiliser le spectre RMN<sup>1</sup>H.

Spectres IR des réactifs :



Exemple de spectre IR obtenu :

Q8. Le proton d'un groupe carboxyle est fortement déblindé, on a un déplacement chimique de l'ordre de 12 ppm, ce qui permet d'associer le spectre 2 à l'acide éthanóïque.

Une différence essentielle entre l'alcool et l'ester est la présence d'un groupe méthyle pour l'ester. Aux protons de ce groupe  $\text{CH}_3$  doit correspondre un singulet d'un déplacement chimique voisin de 2 ppm (déblindage par  $\text{C}=\text{O}$ ) d'intensité 3H.

Les protons du groupe méthylène ( $-\text{CH}_2-$ ) sont beaucoup plus déblindés (effet  $-I$  de l'oxygène).

En conclusion :

Spectre 1 : spectre de l'ester

Spectre 3 : spectre de l'alcool benzylique.

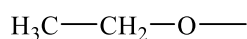
### Spectres a et b :

Rappels : deux isomères ont la même formule brute.

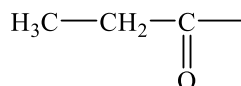
Ces spectres se caractérisent entre autres par la présence de deux signaux triplet – quadruplet classiques pour un motif structural  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2$ .

De plus dans le spectre a, le quadruplet est beaucoup plus déblindé que dans le spectre b, les valeurs de leurs déplacements chimiques permettent de proposer :

spectre a

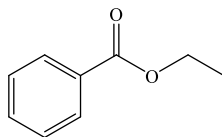


spectre b



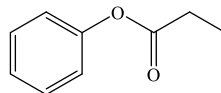
En conclusion :

spectre a



ethyl benzoate

spectre b



phenyl propionate