

### Estérification de Fischer : un, deux, trois... partez !

**Résumé** L'estérification de Fischer joue un rôle prédominant dans l'enseignement de la chimie. Ce TP exploite cette réaction pour en obtenir certaines caractéristiques, sur ses aspects cinétiques et thermodynamiques. L'étude utilise comme outil central un dosage pH-métrique mais aussi, des compétences relatives à la chimie organique. L'expérience est très exigeante au regard de la manipulation et pour obtenir de bons résultats, l'étudiant doit être particulièrement appliqué.

**Mots-clés** Travaux pratiques, estérification, Fischer, cinétique, titrage, modélisation.

**Abstract** Fischer esterification: one, two, three... go!

Fischer esterification plays a predominant role in the teaching of chemistry. This practical work uses this reaction to obtain certain characteristics, on its kinetic and thermodynamic aspects. The study uses as a central tool a pH-metric dosage but also skills related to organic chemistry. The experiment is very demanding on the experimental level and to obtain good results, the student must be particularly applied.

**Keywords** Practical work, esterification, Fischer, kinetics, titration, modeling.

Le TP décrit dans cet article a pour objet d'étude l'estérification de Fischer. Cette réaction a une place centrale dans la chimie, que ce soit dans son histoire [1] ou dans nos enseignements. En effet, elle illustre de façon simple et directe beaucoup de notions fondamentales, essentielles à la bonne compréhension d'un système chimique et en particulier les aspects cinétique / thermodynamique, dont l'articulation pose toujours beaucoup de problèmes aux étudiants. Ici, il peut être précieux d'avoir un TP comme allié, l'étude d'un système concret et l'analyse d'une expérience permet souvent d'obtenir une bonne représentation des concepts théoriques, qui semblent très abstraits quand ils restent au tableau. Mais aussi, ce TP permet de voir comment l'expérimentateur doit gérer de nombreuses contraintes pour trouver un protocole qui lui permettra de mettre en évidence certaines caractéristiques d'une réaction, ici par le biais d'une étude cinétique paramétrée avec précision.

#### La genèse du TP

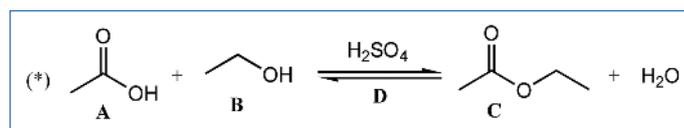
L'idée de ce TP est issue du désir de faire, pour la préparation de mes élèves aux épreuves expérimentales des oraux des concours de CPGE, une séance qui mêle chimie générale et chimie organique. L'estérification de Fischer semblait être l'objet d'étude idéal, cette réaction intervenant de façon transversale dans tout le cours de chimie [2]. Le thème en serait son étude cinétique, la pH-métrie en serait l'outil principal mais aussi, la nécessité de connaître l'état d'équilibre du système – pour linéariser les valeurs expérimentales – obligera l'élève à prendre une initiative qui fait écho à la chimie organique. Toujours dans l'objectif de faire une épreuve type concours, je voulais un TP très expérimental, où la manipulation serait centrale et assez délicate, avec en particulier le problème du contrôle de la température, inévitable pour une expérience de cinétique. Après quelques recherches, le système retenu est l'estérification entre l'acide éthanoïque (composé noté A) et l'éthanol (B) pour conduire à l'éthanoate d'éthyle (C), la catalyse sera faite par de l'acide sulfurique concentrée (ou D, amenée par du vitriol). On a ainsi une expérience qui nécessite des composés peu onéreux et accessibles. Le principe global sera de titrer à un instant  $t$  la quantité d'acide éthanoïque et

de valider, après étude théorique et procédé de linéarisation, un modèle cinétique pour cette transformation.

L'idée est très simple, mais de là à obtenir la droite finale de régression, il y a de nombreuses contraintes, expliquées dans la suite, qui font que la *fenêtre de tir* est extrêmement étroite pour pouvoir obtenir un TP. La version finale de l'énoncé est mise en annexe librement téléchargeable<sup>(1)</sup>, ce TP a la forme du concours Centrale-Supélec avec des appels périodiques du jury, essentiellement pour qu'un étudiant qui fait des erreurs ou ne comprend pas l'expérience, soit remis dans le droit chemin. Ce texte, dont on suivra la progression et les questions, servira de feuille de route pour la suite de l'article, les valeurs traitées sont celles obtenues par un groupe d'élèves, qui a testé ce TP cette année.

#### Partie théorique

On peut résumer le cœur de ce TP par la transformation suivante, notée (\*):



L'estérification directe, à condition d'être accélérée par un chauffage et une catalyse, est sous contrôle thermodynamique. Ainsi, le système évolue jusqu'à un équilibre dynamique, dont l'état est obtenu par la loi d'action de masse. Pour un alcool primaire (le cas de B), on a un rendement de l'ordre de 2/3 si on part des réactifs en proportions stœchiométriques. Pour améliorer ce dernier, il est d'usage de mettre l'alcool en excès (méthode de Fischer) et ainsi, déplacer l'équilibre vers l'ester C. Dans notre cas, la réaction (\*) ne sera pas totale car, de façon *a priori* curieuse, on met également de l'eau dans la solution initiale S où elle va se dérouler ; on verra l'intérêt de cet ajout plus tard. Aussi, du fait de la présence d'eau, on peut utiliser de l'éthanol à 95°, bien moins onéreux que l'éthanol absolu. L'acide sulfurique va catalyser cette transformation et permettre d'avoir une évolution significative dans le temps caractéristique de l'expérience, sa concentration sera constante (le catalyseur est régénéré) ce qui

permettra de simplifier l'étude cinétique. Le volume de 2 mL de **D** est un compromis entre avoir une vitesse raisonnable et ne pas alourdir les titrages acido-basiques. De même, la température choisie  $T_0$  de l'ordre de 35 °C permet d'accélérer la réaction. Et enfin, du regard de la thermodynamique – et ce point sera déterminant après – la réaction est quasi athermique donc la température est peu facteur d'équilibre. Ainsi, la constante thermodynamique  $K^\circ$  dépend faiblement de  $T$ , comme la composition finale à l'équilibre.

### Analyse préliminaire

L'étudiant commence par étalonner le pH-mètre et doit mettre de l'eau distillée et de l'éthanol (à 95°, appelé simplement l'éthanol jusqu'à la fin) à refroidir, ceci est une indication masquée pour la suite. Ensuite, il doit réfléchir à la constitution de  $S$  et trouver que celle-ci doit être faite dans une **fiolle jaugée** de  $V_t = 100$  mL, verrerie de type IN. Ainsi, en prélevant  $V_0 = 5$  mL à la pipette jaugée (de type EX), il sait qu'il aura exactement 5 % (ou  $1/20^e$ ) de la quantité de matière de  $S$ . Le titrage de ces prises permettra de remonter à  $S$  et donc à la concentration de **A** suivant le temps  $C_A(t)$ . Ensuite, si on veut ralentir (\*), il faut faire une **trempe**, le plus simple étant de refroidir la solution à 0 °C dans un bain eau/glace, d'où le pré-refroidissement des liquides. L'**Appel n°1** est là pour vérifier que cette analyse est correcte, que le pH-mètre est bien branché et fonctionnel, que la verrerie a été bien choisie (fiolle jaugée de 100 mL) et que le choix du refroidissement et sa mise en œuvre sont corrects.

### Préparation de S

La partie expérimentale commence vraiment, on se prépare à mettre nos coureurs sur la ligne de départ. Ainsi, l'élève doit refroidir la fiolle jaugée, mettre des gants (du fait du caractère

corrosif de **A** et **D**) puis commencer par introduire les liquides refroidis soit beaucoup d'éthanol puis (avec des pipettes jaugées) 5 mL d'eau et 10 mL de **A** et enfin, en se fiant à la graduation de la pipette en plastique, 2 mL de **D**. Ici, il est important de bien refroidir car le mélange chauffe. Il finit de compléter à 100 mL à l'éthanol glacé et homogénéise en retournant la fiolle jaugée bouchée. La solution  $S$  est prête, elle est mise en attente dans un erlenmeyer baignant toujours dans un bain eau/glace, on le munit d'un réfrigérant à air en prévision de la suite. Nos coureurs sont dans les starting-blocks, il faut éviter les faux-départs ! L'**Appel n°2** contrôle que les règles de sécurité associées à la manipulation des liquides dangereux (surtout le vitriol) sont bien respectées. En particulier, une fois  $S$  obtenue, l'élève devra sécuriser ce composé et nettoyer d'éventuelles traces d'acides puis ôter les gants qui, s'ils étaient souillés, présenteraient plus un danger qu'une protection. Aussi, lors de cet appel, il faut vérifier que l'étudiant a bien compris dans quel ordre il fallait introduire les réactifs, toujours pour éviter que la réaction n'avance.

### Étude du milieu réactionnel initial

La partie analytique commence, d'abord par le tracé de la courbe  $\text{pH} = f(V)$  lors du dosage de  $V_0$  de  $S$  par de la soude aqueuse (à  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , et ceci dans toute la suite). Le but est de comprendre en quoi cette courbe permet de remonter à la concentration en **A** et donc de faire le suivi cinétique de l'estérification. Ici encore, il faut bloquer (\*) lors du dosage, le plus simple est de diluer la prise de  $V_0$  de  $S$  dans de l'ordre de 25 mL d'eau froide (mise dans un bécher, associé aux électrodes du pH-mètre) ce qui diminue toutes les concentrations et permet d'avoir, lors du titrage, une image fidèle de la solution prélevée. Bien sûr, la pipette qui a prélevée avant de l'eau est d'abord rincée avec un peu de  $S$ . On obtient typiquement la courbe optimisée mise en *figure 1*.

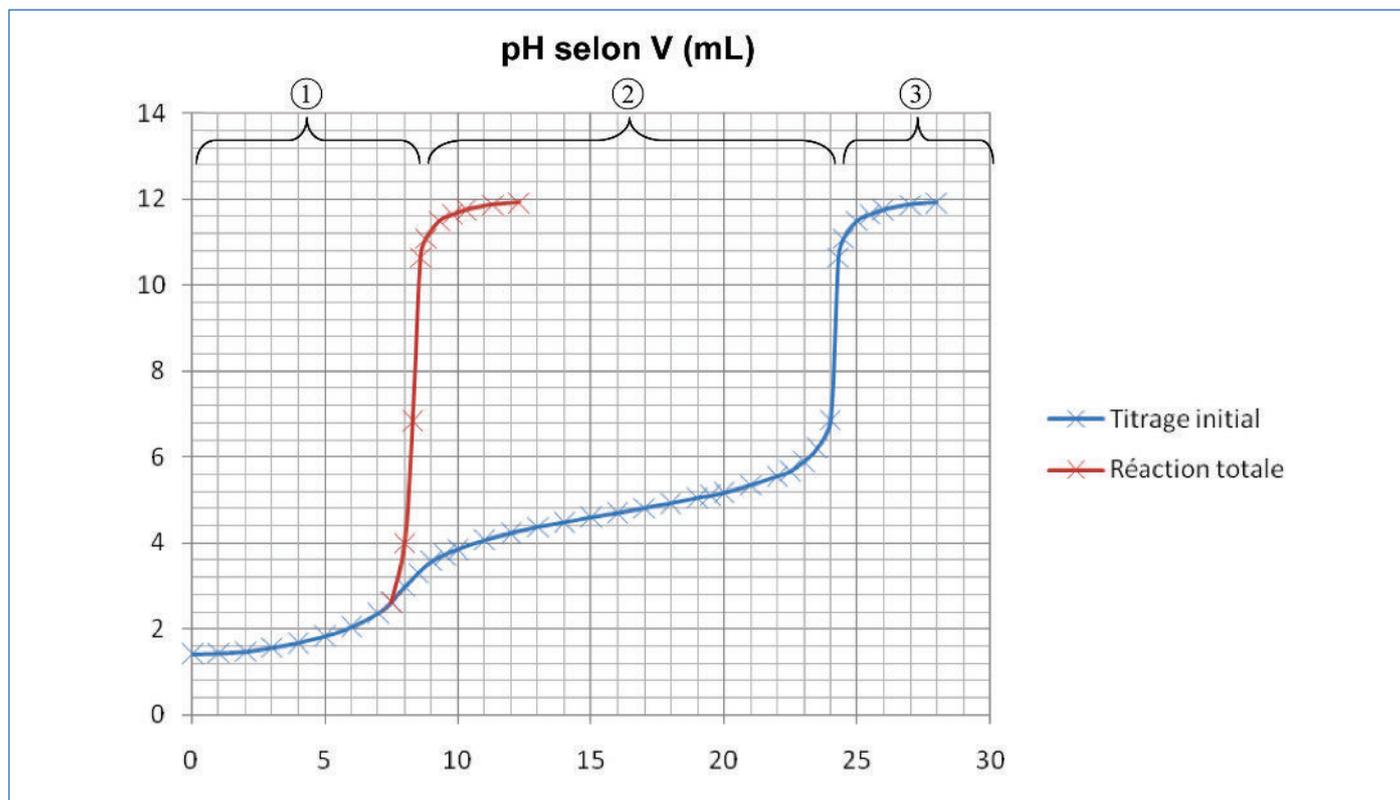
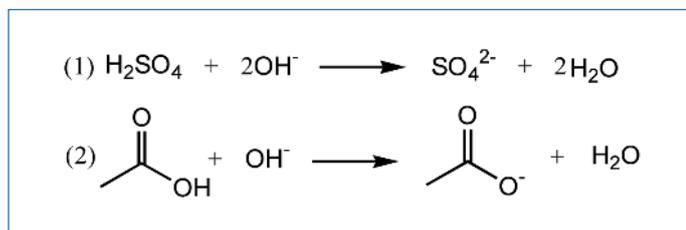


Figure 1 - Suivi pH-métrique du dosage de  $V_0 = 5$  mL de la solution  $S$  initiale par la soude. La courbe bleue est le résultat expérimental, la rouge en est déduite.

L'analyse de la première courbe expérimentale (en bleue) est déjà, dans l'optique d'un TP, très intéressante. Tout d'abord, à l'aide par exemple de la méthode des tangentes, on détermine expérimentalement  $V_{\text{eq}1} = 8,1 \text{ mL}$  et  $V_{\text{eq}2} = 24,2 \text{ mL}$ . On peut alors interpréter ce titrage par deux réactions totales et successives, la (1) se faisant dans la zone ① pour  $V < V_{\text{eq}1}$  puis (2) pour la zone ② avec  $V_{\text{eq}1} < V < V_{\text{eq}2}$ ; la soude s'accumulant ensuite dans la zone ③.



Ici, il est important de raisonner point à point avec les espèces réelles introduites car, du fait de l'acidité forte de **D**, les élèves se perdent vite entre  $\text{H}^+$  et les autres acides présents. Pour contourner cette difficulté, le sujet du TP assimile l'acide sulfurique à un diacide fort pour éviter le problème de la deuxième acidité de ce composé, de  $\text{p}K_{\text{A}}$  proche de 2. Ainsi, en notant  $n_0$  (respectivement  $n_1$ ) la quantité totale de **D** (respectivement **A**) dans la prise de volume  $V_0$ , on a  $n_0 = CV_{\text{eq}1}/2 \approx 2 \text{ mmol}$  et  $n_1 = C(V_{\text{eq}2} - V_{\text{eq}1})$ .

Au milieu du domaine ② à  $(V_{\text{eq}1} + V_{\text{eq}2})/2 \approx 16 \text{ mL}$ , on lit  $\text{pH} = 4,7$  soit le  $\text{p}K_{\text{A}}$  expérimental de **A**, cette espèce étant alors autant sous forme protonée que déprotonée. À  $V_{\text{eq}2}$ , on a  $\text{pH} \approx 9$  et un milieu qui passe brusquement d'un milieu acide à basique donc la phénolphtaléine est bien adaptée pour suivre par colorimétrie le dosage de l'acidité totale de la prise, la solution passant de l'incolore au rouge à l'équivalence.

Une fois cette première analyse faite, on peut aller plus avant dans la compréhension de ce dosage en lien avec la cinétique de l'estérification. Le premier point important est associé à la propriété de catalyseur de **D** qui fait que, quelque soit l'état d'avancement de (\*), on retrouvera toujours  $V_{\text{eq}1}$  identique associé aux dosages des  $n_0$  moles de **D**. En revanche, plus l'ester **C** sera produit, plus **A** sera consommée et donc plus  $V_{\text{eq}2}$  va diminuer, cette diminution nous permettra ensuite de faire le suivi cinétique. Si jamais la réaction est totale, comme l'éthanol est en large excès, **A** va disparaître et l'accumulation de la soude (domaine ③) apparaîtra dès  $V_{\text{eq}1}$ . Ainsi, on peut construire la courbe rouge sur la *figure 1* en translatant les points associés.

On déduit enfin des volumes théoriques des réactifs introduits les concentrations soit pour **D**,  $C_0 \approx 0,4 \text{ mol/L}$  et pour **A**,  $C_1 = 1,75 \text{ mol/L}$ . Si la trempe avait été parfaite, on aurait du obtenir  $V_{\text{eq}1} = 8,0 \text{ mL}$  et  $V_{\text{eq}2} = 25,5 \text{ mL}$  (17,5 mL nécessaire pour doser  $n_1$  mole de **A**). Pour  $V_{\text{eq}1}$ , l'écart est inévitable du fait de l'imprécision dans la quantité introduite de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , d'une part sur la mesure des 2 mL et aussi dans les approximations faites sur le vitriol (qui contient en réalité un peu d'eau). Mais il est à noter que cela n'a aucune importance car ce  $V_{\text{eq}1}$  étant constant, il n'interviendra pas dans l'interprétation de la cinétique. Pour  $V_{\text{eq}2}$ , l'analyse est autre car on obtient systématiquement une valeur plus faible que celle attendue. Ceci s'explique très bien par la trempe qui n'est pas absolument efficace. Aussi, lors des multiples essais pour mettre au point cette expérience, quelle ne fut pas ma surprise de voir combien cette réaction, même à température ambiante, donne une sorte de faux-départ imprévu.

## Mise en place du dispositif expérimental pour l'étude cinétique

La solution **S** étant analysée, on arrive au cœur du TP avec l'étude cinétique. La principale difficulté est de contrôler la température, fixée autour de  $T_0 \approx 35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Là encore, il a fallu de nombreux essais pour converger vers une forme compatible avec un TP. Le protocole final est le suivant, en accord avec la *figure 2* : on dispose un thermostat réglé vers  $T_0$  et stabilisé en température. La solution **S** est sortie de son bain de glace puis chauffée jusqu'à  $T_0$ . La façon la plus efficace est d'utiliser un four à micro-onde à puissance maximale avec des impulsions successives de quelques secondes. On sort l'erlenmeyer, on homogénéise et on contrôle la température. Ceci doit être fait rapidement car alors, la course est partie ! Une fois à bonne température, l'erlenmeyer est muni d'un réfrigérant à air et placé dans le thermostat, lesté d'un anneau métallique lourd (bleu ici). L'**Appel n°4** n'est là que pour vérifier que le protocole de réglage de la température est bien assimilé (en particulier l'utilisation du micro-onde) et que le principe du suivi cinétique, en lien avec le dosage précédent, est acquis car ensuite, tout s'accélère.



Figure 2 - L'estérification est en train de courir à température fixée.

## Mesure de la concentration temporelle de l'acide acétique $C_{\text{A}}(t)$

Cette partie demande une grande application de l'élève s'il veut obtenir des résultats exploitables. Il est même préférable que l'expérience soit menée par un binôme, pour donner un peu de marge dans la gestion des multiples opérations à conduire lors de la cinétique. Ainsi, une fois **S** à  $T_0$  dans le thermostat, on prélève  $V_0 = 5 \text{ mL}$  de solution (en lançant le chronomètre, on a alors  $t = 0$ ) qu'on dose (toujours à la soude à  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ) de façon colorimétrique avec de la phénolphthaléine en prenant la précaution de faire une trempe. Ainsi, le prélèvement est versé dans 25 mL d'eau glacée. Une fois

Tableau I - Résultats obtenus pour le suivi cinétique de l'estérification.

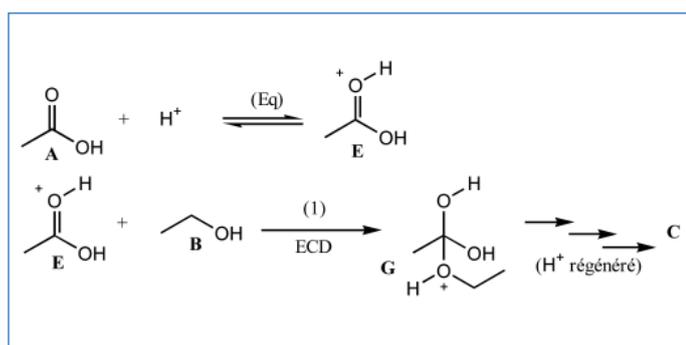
t (min)	0	5	10	15	20	30	40	50	∞
V <sub>eq</sub> (mL)	22,3	21,2	19,7	18,9	18,2	17	15,6	14,7	10,0
C <sub>A</sub> (mol/L)	1,42	1,31	1,16	1,08	1,01	0,89	0,75	0,66	0,19
θ (%)	18,9	25,1	33,7	38,3	42,3	49,1	57,1	62,3	89,1
y	0,21	0,11	-0,03	-0,12	-0,20	-0,36	-0,58	-0,76	

l'indicateur coloré totalement viré (couleur rouge), on note le volume équivalent V<sub>eq</sub>. Ces mesures se reproduisent au début toutes les 5 minutes puis toutes les 10 minutes. À l'équivalence observée V<sub>eq</sub> (accumulation de OH<sup>-</sup>), on a dosé l'acide sulfurique D, toujours associée au volume équivalent V<sub>eq1</sub> du IV et ensuite n<sub>A</sub> mole d'acide éthanoïque présent dans la prise ; on a donc C<sub>A</sub>(t) = C(V<sub>eq</sub> - V<sub>eq1</sub>)/V<sub>0</sub> et aussi θ(t) = 1 - C<sub>A</sub>(t)/C<sub>1</sub>. Ici intervient l'initiative que doivent prendre les élèves. Pour linéariser les valeurs, on a besoin de connaître l'état d'équilibre associé à C<sub>A,∞</sub>.

L'Appel n°5 est surtout là pour vérifier que la proposition associée à l'initiative est correcte et la corriger si nécessaire. L'élève doit demander le matériel pour mettre une fraction de S à reflux pendant au moins 15 minutes (ce temps lui est alors indiqué). Il doit ensuite ramener cette solution à température ambiante puis doser, comme lors de la cinétique, un volume V<sub>0</sub> avec le même protocole. On trouve alors le temps infini en considérant qu'amener T vers 75 °C permet d'atteindre rapidement l'état d'équilibre. Ici, un aspect théorique important, introduit au début du TP, intervient. Comme la réaction est athermique, la composition du système à l'équilibre dépend peu de T, on peut donc assimiler le C<sub>A,∞</sub> à celui obtenu si on avait laissé longtemps S à T<sub>0</sub>. On obtient les résultats réunis en tableau I.

### Étude cinétique de l'estérification

On arrive près de la ligne d'arrivée, ce qui va nous permettre de mieux comprendre pourquoi S a la composition donnée en début du TP. On cherche à vérifier que la vitesse volumique de (\*) s'écrit  $\mathcal{R} = k_1 C_A - k_2 C_C$  en accord avec une réaction équilibrée ; on commence par analyser le premier terme. Pour un élève, l'absence déjà de l'éthanol dans la loi cinétique peut surprendre. L'explication est simple : le composé B est mis en large excès (on introduit près de n<sub>B</sub> ≈ 1,4 mol d'alcool au départ soit de l'ordre de 8 équivalents, en accord avec la méthode de Fischer) donc sa concentration varie peu au cours de la réaction, on a une dégénérescence de l'ordre. Ainsi, sa contribution cinétique passe dans k<sub>1</sub> qui est en réalité une constante apparente. Mais bien sûr, plus il y a de l'éthanol, plus la vitesse de la réaction augmente par le biais de k<sub>1</sub>. Ceci peut se justifier par un petit modèle cinétique :



Ainsi, on a un premier équilibre qui fait l'activation *in situ* de A en E, avec le rôle favorable de H<sup>+</sup> d'où la catalyse par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. On peut imaginer que E doit réagir dans un acte cinétique déterminant (1) avec le nucléophile B pour conduire vers G, espèce donnant *in fine* l'ester C. Ce petit modèle justifierait un ordre partiel de 1 par rapport à A, B et H<sup>+</sup>. On a C<sub>B</sub> quasi constante et H<sup>+</sup> régénéré (dans la suite du mécanisme) d'où le premier terme de la loi cinétique. Pour mesurer l'ordre partiel de H<sup>+</sup>, il faudrait par exemple doubler la quantité de Vitriol introduite et voir comment évolue les vitesses (k<sub>1</sub>+k<sub>2</sub> devrait doubler, cf. le paramètre a lors de la linéarisation ci-après).

Pour la réaction retour (deuxième terme de  $\mathcal{R}$ ), il en est de même car le mécanisme de l'estérification est quasiment un palindrome sachant que pour l'hydrolyse de l'ester (le sens retour), l'espèce à activer sera C (et non A) et le nucléophile l'eau. On comprend alors l'obligation de mettre de l'eau au départ pour effectuer une dégénérescence de l'ordre également par rapport à ce réactif. Ici, le 5 mL introduit est un compromis entre mettre un excès (on a n<sub>eau</sub> ≈ 0,4 mol en incluant une estimation de l'apport d'eau lié à l'utilisation d'éthanol à 95°) pour simplifier  $\mathcal{R}$  mais ne pas en mettre trop non plus sinon le rendement final baisserait. Comme le montre θ, on a C<sub>eau</sub> qui varie peu, on produit moins de 0,1 mol d'eau (pour 100 mL de S) entre 0 et 50 minutes donc k<sub>2</sub> est bien quasi constante lors de l'étude cinétique.

La résolution commence par écrire  $\mathcal{R} = 0$  à l'équilibre, on obtient C<sub>C,∞</sub> = k<sub>1</sub>C<sub>1</sub>/(k<sub>1</sub> + k<sub>2</sub>) et C<sub>A,∞</sub> = k<sub>2</sub>C<sub>1</sub>/(k<sub>1</sub> + k<sub>2</sub>) et l'équation différentielle donne alors C<sub>A</sub>(t) = C<sub>A,∞</sub> + C<sub>C,∞</sub>exp(-(k<sub>1</sub> + k<sub>2</sub>)t). Ainsi, le tracé de y = ln(C<sub>A</sub> - C<sub>A,∞</sub>) donne une droite de pente a = -(k<sub>1</sub> + k<sub>2</sub>). Ici, il faut être prudent car le t = 0 expérimental (première valeur du tableau) n'est pas le même que celui de C<sub>A</sub>(t) écrit ci-dessus car inévitablement, la réaction notée (\*) a déjà avancé pendant la phase de mise en place (de près de 20 %). Mais ceci n'a aucune importance car seule l'ordonnée à l'origine est impactée, le modèle sur les ordres partiels et la pente restent corrects. Les valeurs de y ont été ajoutées dans le tableau I et on obtient la courbe mise (figure 3).

Ainsi, avec toutes ces précautions, on observe un comportement en accord avec notre modèle cinétique. Mais cette étude est délicate, il suffit de sortir de ce compromis expérimental pour que la linéarisation soit décevante. On obtient une régression linéaire correcte qui nous donne typiquement la valeur de k<sub>1</sub> + k<sub>2</sub> ≈ 0,02 min<sup>-1</sup> (avec θ<sub>∞</sub> = 0,9 et T<sub>0</sub> ≈ 35 °C). On peut alors estimer le temps nécessaire pour avoir un taux de conversion de 75 % de A avec S instantanément à T<sub>0</sub>, on trouve de l'ordre de 90 minutes, valeur qui semble cohérente avec le suivi cinétique.

Si on revient un peu sur le titrage qui sous-tend cette étude (figure 1), on réalise l'astuce mise en jeu. On a vu que V<sub>eq1</sub> était très incertain, d'une part parce que la quantité d'acide sulfurique est approximative, et aussi car l'équivalence associée est peu marquée. Mais en revanche, comme sa valeur est constante du fait de la catalyse, ce terme s'élimine dans y qui

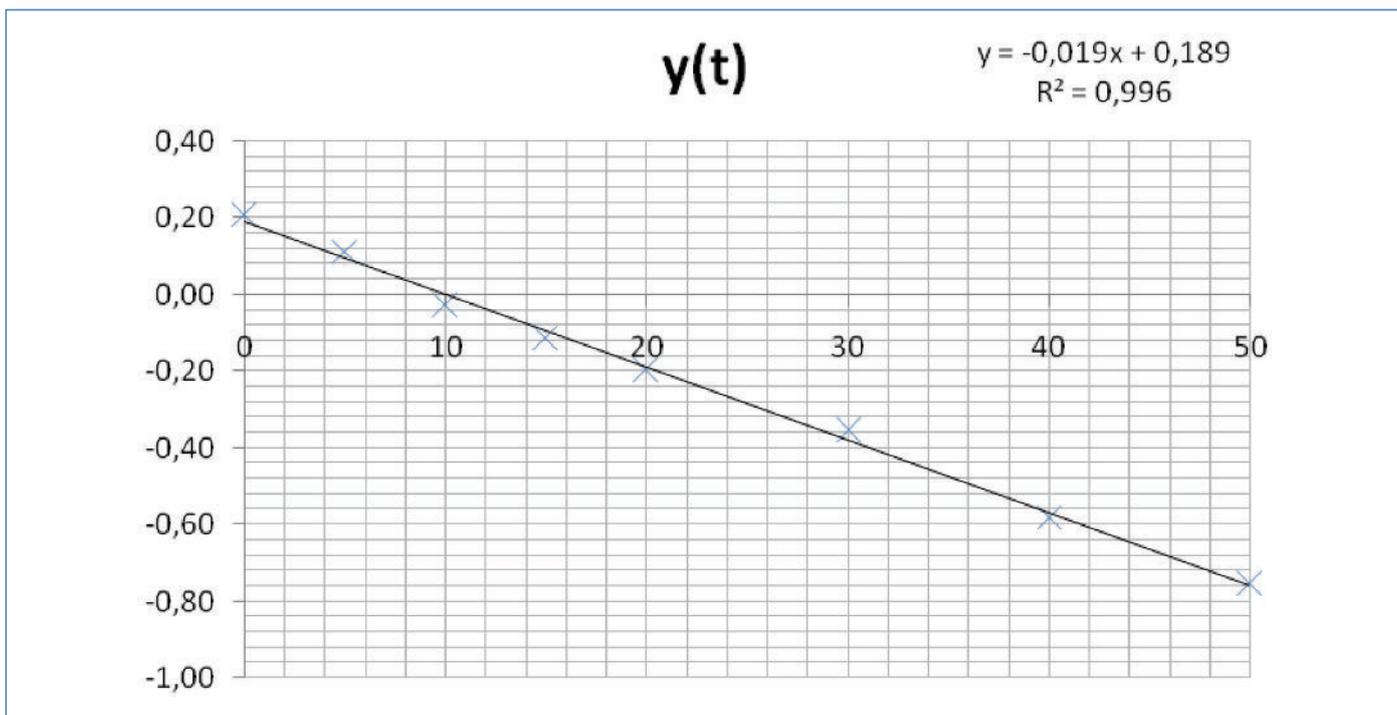


Figure 3 - Évolution de  $y$  suivant  $t$  (en minutes) ainsi que la régression linéaire associée.

fait intervenir une différence. On observe donc que seul le deuxième saut de pH est en réalité exploité, saut très marqué et précis.

Pour finir, on revient à l'aspect thermodynamique. En appliquant la loi d'action de masse à l'équilibre, en considérant les espèces comme des solutés, on a  $K^\circ = (C_C C_{\text{eau}} / C_A C_B)_\infty$  soit, dans notre modèle où l'éthanol et l'eau sont en excès,  $K^\circ = [(\theta n_{\text{eau}} / n_B) / (1 - \theta)]_\infty$  ce qui donne  $K^\circ \approx 2$ ; ce chiffre étant un ordre de grandeur car tout dépend de la valeur mise pour  $n_{\text{eau}}$ . On peut observer que le modèle reste très correct avec une bonne idée de la valeur de la constante, en réalité plutôt proche de 4. Il est évident que ce résultat n'est pas précis car l'activité d'un soluté ne s'écrit  $a_i \approx C_i / C^\circ$  que si  $i$  est dilué, ce qui n'est absolument pas le cas dans notre solution S.

### Pour aller plus loin...

Cette expérience peut être le point de départ de beaucoup de séances de TP, voici quelques pistes :

- On peut partir sur un système anhydre en utilisant de l'éthanol absolu, ralentir la réaction (on baisse  $T$  ou la quantité de Vitriol). Ainsi, on se ramène à une réaction totale plus simple avec  $R \approx k_1 C_A$  (tant que  $\theta$  reste modéré) ce qui permet une linéarisation plus classique.

- On peut accentuer l'aspect chimie organique et passer directement sur le reflux. On ne ferait alors que l'**initiative** c'est-à-dire l'étude de l'équilibre. Ici, on mettrait l'accent sur l'aspect thermodynamique. Ainsi, on peut faire par exemple varier l'apport initial d'eau entre différents groupes d'élèves, avec mise en commun des résultats pour étudier la loi d'action de masse. On peut aussi basculer sur une partie distillation pour récupérer l'ester C sachant que la présence d'éthanol risque de rendre cette séparation délicate, beaucoup de possibilités à explorer.

- On peut substituer à A l'acide benzoïque ce qui faciliterait l'aspect chimie organique dans une optique extraction / lavage / distillation. En revanche, le dosage pH-métrique, pour

étudier l'équilibre, se complique car l'acide benzoïque est peu soluble dans l'eau et on peut avoir à gérer un précipité important.

- On peut utiliser cette expérience comme point de départ pour construire un sujet d'écrit tant ce TP présente de nombreuses facettes qui peuvent faire l'objet d'une étude théorique pertinente.

### Bilan

Ce TP, qui gravite autour de l'estérification de Fischer, éclaire de nombreux aspects fondamentaux de la chimie. Il est très exigeant du regard de la pratique expérimentale, c'était le premier objectif. Mais néanmoins, il utilise du matériel et des réactifs peu onéreux et disponibles dans un établissement scolaire, il représente un investissement pédagogiquement très rentable. Intervient de façon centrale un titrage acido-basique pour remonter à une cinétique, qui valide un mécanisme réactionnel de chimie organique ; beaucoup de thématiques abordées qui permettent, à partir de cette expérience, d'être étudiées.

*L'auteur tient à remercier Mme Cécile PERRIN, professeure attachée au laboratoire de chimie du lycée Pierre de Fermat, pour s'être prêtée au jeu des multiples tests de cette expérience. Sans son aide, jamais ce TP n'aurait pu passer la ligne d'arrivée !*

(1) <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/n497-septembre-2024>

[1] K. Ganaras, A. Dumon, La construction du concept d'équilibre chimique, *L'Act. Chim.*, **2003**, 266, p. 37-46.

[2] Pour une présentation à la fois succincte et assez précise de cette réaction, le mieux est de se référer à un livre d'enseignement, par exemple : B. Fosset, J.-B. Baudin, F. Lahitète, *CHIMIE PC/PC\* TOUT-EN-UN*, 4<sup>e</sup> ed., DUNOD, **2022**, p. 922 et suivant.

**Jean-Christophe HANNACHI**,  
Professeur en CPGE P-C,

Lycée Pierre de Fermat, Toulouse.

\*[jean-christophe.hannachi@ac-toulouse.fr](mailto:jean-christophe.hannachi@ac-toulouse.fr)

**Énoncé du TP « Estérification de Fischer : un, deux, trois ... partez ! »  
par J.-C. Hannachi (voir *L'Act. Chim.*, 2024, 497, p. 58)**

### Étude cinétique de l'estérification de Fischer

**Critère global de notation :** attitude, façon de manipuler, respect du matériel et courtoisie. Le compte rendu devra être précis, clair et concis, une partie des réponses est oralisée. Les résultats devront être donnés avec un nombre de chiffres significatifs réfléchi. Tout commentaire pertinent sera un plus dont on tiendra compte dans la notation. Le poste sera restitué propre et rangé, verrerie lavée qui s'égoutte, matériel sécurisé et avec une gestion intelligente des déchets.

**Il est nécessaire de prendre des initiatives pour compléter les protocoles, recherche de données, demande éventuelle de matériel complémentaire en justifiant.**

Ce TP étudie la cinétique de la réaction notée (\*) d'estérification entre l'acide éthanoïque **A** (ou acide acétique) et l'éthanol **B**, pour donner (entre autre) l'ester **C**.

On cherche en particulier à évaluer le temps nécessaire pour obtenir un taux de conversion de **A** de  $\theta = 75\%$ . Pour que la réaction soit assez rapide, il est nécessaire de manipuler à une température de l'ordre de  $T_0 \approx 35^\circ\text{C}$ , d'utiliser un large excès d'éthanol (au moins 5 équivalents) et d'ajouter au milieu réactionnel du vitriol (c'est-à-dire de l'acide sulfurique concentrée, assimilé à  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pur ou **D**, composé très corrosif). On utilisera pour cette expérience 10,0 mL de **A**,  $V_0 = 5$  mL d'eau (précis) et de l'ordre de 2 mL de vitriol en se fiant à la graduation d'une pipette en plastique neuve (la partie fine contient 1 mL) ; le solvant sera de l'éthanol à  $95^\circ\text{C}$ . On constituera une solution **S** lieu de (\*) dont on dosera des prélèvements de  $V_0 = 5$  mL (soit 5 % de la solution suivie). La pipette de 5 mL associée à  $V_0$  ne sera pas rincée ce qui augmenterait en fait les erreurs (sauf bien sûr lors du premier prélèvement de **S**, pour retirer les traces d'eau, elle sera simplement vidée.

#### I - Partie théorique

- 1) Donner le bilan de la réaction (\*) et préciser la structure de **C**.
- 2) Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ? Quel est l'intérêt d'utiliser un large excès de **B** ? Pourquoi la réaction ne sera-t-elle pas totale dans notre cas ?
- 3) Pourquoi, vu **S**, est-il inutile d'utiliser de l'éthanol absolu (pur) ?
- 4) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ? Que pourra-t-on dire au court du temps ?
- 5) Discuter l'influence de la température sur (\*), du regard de la cinétique et de la thermodynamique. Pourquoi vaut-il mieux être vers  $T_0 \approx 35^\circ\text{C}$  ?

*Nota bene :* il ne faut pas trop chauffer non plus sinon les composés peuvent s'évaporer dans la durée et fausser l'expérience.

#### II - Analyse préliminaire

Pour estimer la cinétique de (\*), on va utiliser les propriétés acido-basiques de **A**. La difficulté vient de la présence d'acide sulfurique **D** dans le milieu réactionnel, introduite en quantité importante mais relativement imprécise, du fait des contraintes associées à la manipulation du vitriol en lien avec sa dangerosité. Ainsi, dans une première phase, il faut préparer la solution réactive **S**, essayer de bloquer la réaction (\*) et analyser rapidement **S** par titrage avant que la réaction n'ait significativement avancée.

#### Manipulation :

Rendre le pH-mètre opérationnel.

Mettre à refroidir de l'eau distillée et de l'éthanol à  $95^\circ\text{C}$  (de l'ordre de 100 mL).

#### Questions :

- 1) Quelle verrerie faut-il obligatoirement utiliser lors de la confection de **S** si on veut que le suivi de (\*) soit ensuite précis ?
- 2) Comment faire pour éviter en pratique que (\*) ne commence dès le mélange fait, ou une fois un prélèvement effectué ? Comment se nomme cette méthode ?

#### APPEL n°1 :

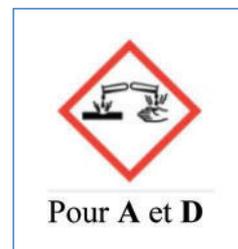
Contrôle des réponses de la partie I pour vérifier que les propriétés de (\*) utiles à l'expérience sont bien maîtrisées.

Contrôle de la méthode pour confectionner (\*) et précautions associées.

Contrôle de la mise en marche du pH-mètre.

### III - Préparation de S

La première étape est de préparer la solution S et de l'analyser avant réaction en ayant bloqué (\*). On rappelle que pour S, on utilisera 10,0 mL de A, 5 mL d'eau, de l'ordre de 2 mL de vitriol D et de l'éthanol (à 95 °C) comme solvant ; les titrages mettront en jeu  $V_0 = 5$  mL de solution S soit 5 % de son volume total. Le vitriol sera dans un petit bécher identifié par un fond rouge et prélevé avec une pipette en plastique dédiée (repérée aussi avec du rouge) pour essayer de respecter le plus fidèlement possible le volume de 2 mL.



#### Manipulation :

Confectionner S et bloquer (\*) en accord avec les parties précédentes.

*Nota bene* : Une fois S obtenue, elle sera transvasée dans un erlenmeyer pour la suite de l'expérience.

#### APPEL n°2 : (en lien avec la manipulation ci-dessus)

Lors de la confection de S, on signale à l'examinateur le moment où on va manipuler le vitriol.

### IV - Étude du milieu réactionnel initial

#### Manipulation :

Effectuer immédiatement un premier prélèvement de  $V_0$  de S en bloquant toujours la réaction.

Suivre la variation du pH par ajout de soude ( $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  à  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Tracer et imprimer la courbe associée en optimisant son apparence.

#### APPEL n°3 :

Vérification du protocole de suivi pH-métrique.

Validation de la courbe avant impression.

#### Questions :

1) De la courbe, déterminer graphiquement le (ou les) équivalence(s)  $n^\circ i$  associée(s) à  $V_{\text{eq } n^\circ i}$ .

2) Pour chaque partie de la courbe, indiquer les réactions associées. Que vaut le  $\text{p}K_A$  expérimental de A ? Justifier précisément votre réponse.

3) En déduire  $n_0$ , la quantité de matière (en mmol) effective de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  présente en réalité dans un prélèvement de  $V_0$  de S.

4) Montrer que la phénolphaléine est adaptée au suivi colorimétrique du titrage de l'acidité totale du prélèvement.

5) Quelle serait la courbe obtenue si l'estérification était terminée et totale ? En superposer l'allure au crayon sur la courbe imprimée.

6) Calculer, en vous basant sur les volumes engagés de A et D pour confectionner S, les concentrations initiales de chaque acide introduit,  $C_0$  pour l'acide sulfurique D et  $C_1$  pour l'acide éthanoïque A.

Vu cette composition théorique, quels devraient être les volumes équivalents si la réaction (\*) n'avait pas débuté ? On risque d'obtenir ici des valeurs expérimentales différentes, pourquoi ?

### V - Mise en place du dispositif expérimental pour l'étude cinétique

La réaction, pour avoir une durée caractéristique qui est compatible avec un temps de TP, doit être conduite vers  $T_0 \approx 35^\circ\text{C}$  (stable). Pour maintenir cette température, on doit utiliser un thermostat qui va contenir l'erlenmeyer où est placée S, ce dernier sera lesté par un anneau métallique et confiné avec un réfrigérant à air (pour recondenser d'éventuelles vapeurs qui, si elles sortaient du système, entraîneraient l'échec de l'expérience par dérive du volume de la solution).

La difficulté principale est de porter S à  $T_0$  de façon précise et rapide. On utilisera pour cela un four à micro-onde mis à puissance maximale (sinon aucun contrôle n'est possible). On sera très prudent car on a deux écueils : soit on va trop lentement et on fausse l'étude car (\*) a trop avancé pendant cette phase de réglage de la température, soit on dépasse  $T_0$  et l'étude est aussi faussée.

#### Questions :

Faire le bilan des informations et proposer sur feuille un protocole expérimental qui permette de satisfaire toutes les contraintes. Décrire alors la façon de lancer l'expérience. Ceci ne sera fait que quand la partie VI aura été étudiée car ces deux phases doivent s'enchaîner.

#### APPEL n°4 : (validation nécessaire avant de passer à la phase de manipulation)

Vérification que le protocole est correct et que la phase de lancement de l'expérience cinétique est bien comprise.

### VI - Mesure de la concentration temporelle de l'acide acétique $C_A(t)$

Le dispositif validé au V étant prêt (la température de S est stabilisée à  $T_0$ ), on lance le chronomètre lors d'un premier prélèvement de  $V_0 = 5$  mL du milieu réactionnel. Cette prise est analysée par titrage acido-basique colorimétrique (avec de la phénolphaléine) à l'aide de soude (toujours à  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ), on prendra le volume équivalent (noté  $V_{\text{eq}}$ ) lorsque l'indicateur coloré

aura viré. On réalise alors un suivi cinétique en reproduisant les prélèvements toutes les 5 minutes si possible (jusqu'à  $t = 20$  minutes) puis toutes les 10 minutes jusqu'à 50 minutes (au maximum). Une **initiative** est également à prendre en lien avec la suite, pendant les mesures.

*Nota bene* : Il faut prévoir de garder une heure pour faire la suite du TP, quitte à ne pas réaliser toutes les mesures.

#### Questions :

- 1) Quelle précaution prendre lors d'un prélèvement ?
- 2) Déterminer l'expression littérale de  $C_A(t)$  en fonction de paramètres expérimentaux, de  $V_{eq}$  ainsi que d'un ou plusieurs  $V_{eq\ n^i}$  (cf partie IV).
- 3) Que vaut alors  $\theta(t)$ , le taux de conversion de **A** par (\*) à  $t$ , en fonction des concentrations ?
- 4) Sachant que, pour traiter numériquement cette expérience, il est nécessaire de connaître la valeur limite de  $C_A$  quand  $t \rightarrow \infty$  (notée  $C_{A,\infty}$  associée à  $\theta_\infty$ ), quelle **initiative** doit-on prendre au cours de la réalisation de cette cinétique ? Comment sera exploitée cette **initiative** ?

#### APPEL n°5 (et contrôle périodique lors de la phase de manipulation) :

Aspect théorique de ce suivi cinétique par titrages.

**Initiative** décrite, pour son protocole opératoire et son exploitation.

#### Manipulation :

Mettre  $S$  à  $T_0 \approx 35^\circ\text{C}$  à l'aide du dispositif choisi.

Réaliser les différents titrages ainsi que l'**initiative**.

#### Résultat :

Établir un tableau qui fait correspondre  $t$  (min) à  $V_{eq}$  (mL) puis  $C_A(t)$  (en mol/L) ainsi que  $\theta$  (en %).

*NB* : on gardera ce jeu d'unités dans la suite.

Ajouter les valeurs associées à  $t \rightarrow \infty$  suite à la réalisation et l'exploitation de l'**initiative**.

### VII - Étude cinétique de l'estérification

On considère dans cette partie que la vitesse volumique de (\*) s'écrit  $R = k_1 C_A - k_2 C_C$ .

1) Analyse de  $R$

a) Pourquoi l'éthanol n'apparaît-il pas dans  $R$  ? Y a-t-il quand même un intérêt à l'utiliser comme solvant du regard de la cinétique ?

b) Quel problème serait apparu si on n'avait pas mis 5 mL d'eau au départ ? Que peut-on dire de  $\theta_\infty$  du fait de cet ajout ?

c) Pourquoi l'acide sulfurique n'apparaît-elle pas dans  $R$  ? Comment faudrait-il faire pour mesurer son ordre partiel ?

2) Montrer que pour linéariser les valeurs expérimentales, il faut tracer  $y = \ln(C_A - C_{A,\infty})$  en fonction de  $t$ . Relier la pente de la droite obtenue  $a$  aux  $k_i$ .

3) Tracer (à l'aide du logiciel par exemple Excel) et imprimer la courbe  $y = f(t)$  ainsi que la régression linéaire associée et en déduire la valeur de  $a$ . Le modèle est-il vérifié ?

4) Application : en considérant que le mélange initial  $S$  est instantanément à  $T_0$ , estimer le temps nécessaire pour avoir  $\theta = 75\%$ .

5) Estimer la constante thermodynamique  $K^\circ$  de (\*) en assimilant toutes les espèces actives à des solutés dilués ?

A-t-on une bonne cohérence ? Comment justifier un éventuel écart ?

#### Données :

• Pour l'acide éthanóique **A** :  $M_A = 60\text{ g/mol}$  -  $d = 1,05$  -  $T_{vap} = 117,9^\circ\text{C}$

• Pour l'éthanol **B** :  $M_B = 46\text{ g/mol}$  -  $T_{vap} = 78,5^\circ\text{C}$  -  $d = 0,8$

L'éthanol à  $95^\circ\text{C}$  utilisé est un mélange éthanol / eau (homoazéotrope) de fraction massique 96 % en éthanol (fraction molaire de 0,9) et de densité quasi identique à celle de l'éthanol pur.

• Pour le vitriol : solution d'acide sulfurique 96 % (en masse) avec pour  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ou **D**, assimilé à un diacide fort) :  $M_D = 98\text{ g/mol}$  -  $d = 1,8$  - on considérera pour les calculs que le vitriol est de l'acide sulfurique pur.

• La phénolphaléine a un  $\text{p}K_A$  de 9,6 et passe de l'incolore au rouge quand le pH augmente.

