

**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 H_2SO_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°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°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 pK_A expérimental de A ? Justifier précisément votre réponse.

3) En déduire n_0 , la quantité de matière (en mmol) effective de H_2SO_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_{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 θ_∞), 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 θ (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 θ_∞ 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° 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 éthanóïque **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°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 H_2SO_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.

