

Esterifications avec et sans Dean-Stark

Yanny-Yannou, Jambon-Beurre et la naine hargneuse

Mai 2021

Le protocole est issu du Barbe (sur Zotero : "Esterification : une réaction équilibrée"). C'est dans ce protocole qu'il y a les quantités de réactifs à mettre etc ...

On réalise les 2 mêmes estérifications, la seule chose différente est le montage utilisé : l'un est un simple chauffage à reflux, l'autre utilise un Dean-Stark (DS dans la suite parce que je suis une feignasse).

Pour le DS, on utilise du cyclohexane, qui est moins dense que l'eau et non miscible à l'eau. ATTENTION : on obtiendra donc un milieu réactionnel biphasique !

Calorifuger le DS et le ballon, on peut même faire une papillote alu/coton pour encore mieux calorifuger. Pour le montage sans DS, calorifuger le ballon également.

Utiliser un ballon bicol et pas monocol pour mesurer la température. Si la température n'est pas la même dans les 2 montages, on peut argumenter que l'aspect cinétique était différent (en plus du déplacement d'équilibre). Il est donc nécessaire de savoir si les températures étaient égales. Même si on n'exploite pas les données de température, on peut être conscient de l'aspect cinétique pour des potentielles remarques/questions.

Chauffer fort au début pour que ça aille vite : 250°C puis on baisse.

On laisse 1h. Pour la synthèse avec le DS, on obtient 2,7mL d'eau dans le DS.

On titre avec de la phénolphthaléine l'acide sulfurique utilisé pour la synthèse (concentré 18M d'après la bouteille) avec de la soude à 1M (0,5mL d'acide sulfurique dans 10 mL d'eau) pour connaître sa concentration avec précision. ATTENTION : l'acide sulfurique a 2 protons acides qui sont titrés. On obtient ici $\frac{C_{soude}V_{eq,H_2SO_4}}{2} = C_{H_2SO_4}V_{H_2SO_4}$ d'où ici $C_{H_2SO_4} = 17,1M$. On a donc $n_{acidesulfu} = 8,55e - 3mol$.

On titre ensuite les 2 milieux réactionnels (avec et sans DS) : on titre l'acide acétique restant et l'acide sulfurique du milieu par de la soude, c'est un titrage colorimétrique avec de la phénolphthaléine. Par précaution pour le milieu qui est diphasique, on titre l'ensemble du ballon (il est difficile de pipeter un mélange biphasique de telle sorte à obtenir dans ce volume prélevé des proportions représentatives de chaque phase dans le ballon). Avec le DS : quand on titre le milieu diphasique, il faut agiter très fort ! Pour la phase qui reste aqueuse (sans DS), on aurait pu se contenter de prélever 5mL comme dit dans le protocole car pour l'ensemble du ballon, le volume équivalent est énorme avec la soude à 1M !

Pour l'estérification sans DS, on trouve en titrant l'entièreté du ballon $V_{eq} = 65,2mL = c_{soude}V_{eq}$ (car $c_{soude} = 1M$) dont on peut déduire $n_{acidesulfu} + n_{acideacétique}$ quantité d'acides restant. On considère qu'il reste entièrement l'acide sulfurique après réaction puisque c'est un catalyseur. De même, avec DS on trouve $V_{eq} = 39,7mL$.

On avait initialement $n_{acideacétique} = \frac{Vd\rho_{eau}}{M} = 0,171mol$ et de même $n_{ethanol} = \frac{Vd\rho_{eau}}{M} = 0,171mol$.

	Acide éthanoïque	Ethanol	Ester	Eau
EI	171 mmol	171 mmol	0 mmol	0 mmol
EF	171 mmol - ξ	171 mmol - ξ	ξ	ξ

On a $\xi_f=171$ mmol (si la réaction était totale) et le rendement vaut $r = \frac{\xi}{\xi_f} = \frac{n_{acideacétique} - c_{soude}(V_{eq} - V_{eq,H2SO4})}{n_{acideacétique}}$

Sans DS, on trouve $r=72\%$ et avec DS, on trouve $r=87\%$. On a bien un meilleur avec DS!

D'après AlHe, le rendement type d'une estérification sous reflux sans DS avec un alcool primaire est de 60-66%.

(Il y a des magnifiques photos du setup utilisé sur les pages suivantes)

Bon courage à tous et coeur sur vous!



FIGURE 1 – Montage à reflux



FIGURE 2 – Montage avec DS