

## TP2 : Avancement de réaction estérification de l'éthanol par l'acide éthanoïque

### I) INTRODUCTION

On va déterminer l'avancement à l'équilibre d'une réaction limitée : l'estérification d'un alcool (éthanol) par l'acide un carboxylique (acide éthanoïque). La réaction est lente et limitée. Pour l'accélérer, on augmente la température en travaillant à ébullition et on ajoute un catalyseur : l'acide sulfurique concentré. L'équilibre est atteint au bout d'une heure environ. On laisse refroidir le mélange réactionnel. On le transvase dans une ampoule à décanter puis on récupère la phase aqueuse contenant l'acide éthanoïque n'ayant pas réagi et le catalyseur  $H_2SO_4$ . On les dose ensuite par pHmétrie. On en déduit l'avancement de la réaction à l'équilibre puis le taux d'avancement.

### II) MODE OPERATOIRE :

#### II.1.) Réalisation de la réaction d'estérification

- Matériel : - ballon de 100 mL propre et sec - réfrigérant  
- pince plate et noix - valet
- Mode opératoire :
  - Introduire dans le ballon (+ valet pour qu'il tienne sur la balance) sous la hotte :
    - 0,25 mole d'acide acétique pur (par pesée au cg près)
    - 0,25 mole d'éthanol absolu (par pesée au cg près)
    - 0,50 mL d'acide sulfurique concentré prélevé à la pipette avec gants et lunettes .
  - Boucher et revenir à votre paillasse.
  - Fixer le ballon à l'aide de la pince plate.
  - Ajouter quelques grains de pierre ponce
  - Adapter le réfrigérant à reflux sur le ballon sans oublier de graisser le rodage.
  - Faire vérifier le montage par l'enseignant avant de commencer le chauffage.
  - Porter à ébullition pendant une heure.

On surveillera l'ébullition pendant toute la durée de l'expérience.

#### II.2.) Préparation de la solution d'acide oxalique 0,4 M

- Matériel : - sabot de pesée - bécher  
- fiole de 50 mL - barreau aimanté + agitateur magnétique  
- fiole jaugée 50 mL
- Mode opératoire :
  - Peser précisément (au 1/10 mg) la masse d'acide oxalique dihydraté nécessaire à la préparation de 50 mL d'une solution d'acide oxalique (0,4 M) dans le sabot de pesée.
  - Dissoudre cette masse dans un bécher avec de l'eau déminéralisée tout en agitant.
  - Quand tout est dissous, entraîner la solution dans une fiole jaugée de 50 mL en prenant soin de bien rincer le bécher.
  - Ajuster au trait de jauge, mettre le bouchon et homogénéiser la solution.

#### II.3.) Préparation et étalonnage de la solution de soude :

- Matériel : - bécher 50 mL sabot de pesée - bécher 250 mL  
- barreau aimanté + agitateur magnétique
- Mode opératoire :
  - Peser approximativement la masse d'hydroxyde de sodium nécessaire à la préparation de 100 mL d'une solution de soude (environ 1 M) dans un bécher de 50 mL.
  - Dissoudre cette masse avec de l'eau permutée tout en agitant. Noter l'échauffement de la solution.
  - Quand tout est dissous, entraîner cette solution dans un bécher de 250 mL puis compléter à 100 mL. Tout ceci est approximatif puisqu'on procède ensuite au dosage de cette solution.

- Remplir la burette avec cette solution.
- Effectuer le dosage de la solution de soude. Prise d'essai de la solution d'acide oxalique (0.400M) : 5 mL dans un bécher + quelques gouttes de phénolphthaléine. On fera deux essais concordants.
- En déduire la concentration de la solution de soude.

#### II.4.) Préparation du dosage :

Au bout d'au moins une heure d'ébullition, arrêter le chauffage et verser le contenu du ballon dans l'ampoule à décanter contenant environ 50 mL d'eau froide.

- Rincer le ballon avec un peu d'eau permutée (environ 20mL) et adjoindre cette eau de rinçage au mélange précédent.
- Observer dans l'ampoule la superposition des deux phases : phase aqueuse et phase organique.
- Laisser reposer un moment. Récupérer **toute la phase aqueuse** (la plus dense) dans un jaugé de 100 mL.
- Compléter à 100mL avec de l'eau permutée. On obtient ainsi une solution qui rassemble tout l'acide acétique restant après estérification et l'acide sulfurique introduit comme catalyseur.

#### II.5.) Dosage des acides dans la phase aqueuse après estérification :

Dans un bécher de 150 mL :

- Prélever 10 mL de solution à la pipette
- Ajouter de l'eau (environ 100 mL) pour permettre l'immersion de l'électrode.
- Effectuer un dosage pHmétrique en mesurant le pH de la solution en fonction du volume de base ajoutée par pas de 0,2 en 0,2 mL jusqu'à 2.5 mL puis de 0.5 mL. Ralentir ensuite l'addition de 0,1 en 0,1mL quand le pH augmente rapidement (vers 8 mL).

*Une fois les expériences terminées, bien nettoyer la verrerie avec de l'eau déminéralisée.*

### III) PRÉPARATION DU TP

- Ecrire l'équation bilan de la réaction d'estérification. Quel est le rôle du catalyseur ?
- Calculer le nombre de moles d'acide sulfurique dans 0,5mL d'acide concentré (18M). On introduit les 0,5mL dans un jaugé de 100mL et on complète au trait de jauge. Quel volume de soude (solution 1M) faut-il pour neutraliser 10mL de l'acide ainsi dilué ? Attention, l'acide sulfurique est un diacide. Cette valeur de volume trouvée permettra de mener correctement le dosage pHmétrique c'est-à-dire savoir dans quel domaine de volume, il faut ralentir l'addition de soude pour avoir une belle courbe de dosage.
- Dans le cas d'un mélange d'un acide fort ( par exemple l'acide sulfurique) et d'un acide faible ( par exemple l'acide acétique), lequel des deux acides est neutralisé en premier par la soude? Quelle relation a-t-on entre le nombre de mole d'acide sulfurique et d'acide acétique et le nombre de mole de soude nécessaire pour neutraliser le mélange ?
- Calculer les masses correspondant à 0,25 mole d'acide acétique et 0,25 mole d'éthanol. Ces masses serviront pour le TP.

La qualité de la soude n'étant pas garantie (carbonatation), la solution de soude sera étalonnée par une solution d'acide oxalique préparée à partir d'un solide de grande pureté : l'acide oxalique dihydraté. L'acide oxalique est un diacide. Consulter « La Chimie par le WEB » sur le site de l'Université du Maine :

<http://www.univ-lemans.fr/enseignements/chimie/01/deug/CHI M102A/courbe.html>

ou en passant par l'Environnement Numérique de Travail (ENT) du site de l'université ([www.univ-lemans.fr](http://www.univ-lemans.fr)) ; cours CHIM102A -2) « Les réactions acide-base »

et tracer vous même la courbe de neutralisation de l'acide oxalique par la soude.

- Quel est le saut de pH le plus grand ? A quelle équivalence correspond-il ? Quelle est alors la relation entre le nombre de moles de base forte versée et le nombre de moles d'acide oxalique initial ?
- Calculer la masse de soude nécessaire à la préparation de 100 mL de soude 1 M.
- Calculer la masse d'acide oxalique dihydraté  $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$  nécessaire à la préparation de 50 mL d'une solution d'acide oxalique 0,4 M.