

2008



[MONTAGE N 6 : EXPERIENCES PORTANT SUR LES REACTIONS D'ESTERIFICATION, D'HYDROLYSE AINSI QUE SUR LA SAPONIFICATION DES ESTERS.]

Préparation au CAPES de Physique-Chimie

Christophe Cordella

Questions-Réponses

1° Montage à reflux

1) Rôle du réfrigérant.

Le montage est un montage dit à reflux, le réfrigérant permet la recondensation des vapeurs émanant du milieu réactionnel (vapeurs d'acide et vapeurs de l'ester formé). On évite ainsi la perte de produits.

2) Pourquoi refroidit-on le ballon avant l'ouverture ?

La trempe permet de ralentir considérablement la réaction chimique dans le ballon et également de pouvoir récupérer et manipuler le contenu du ballon en vue de réaliser l'extraction liquide/liquide de l'ester formé. Cette étape est habituellement réalisée toujours sous reflux pour les raisons indiquées en 1)

3) Certains protocoles préconisent de mettre l'acide acétique (ou l'alcool) est en excès; pourquoi ?

L'excès d'acide acétique permet de déplacer l'équilibre d'estérification vers la formation de l'ester en faisant en sorte de consommer la totalité de l'alcool. C'est l'une des possibilités pour améliorer le rendement de la réaction.

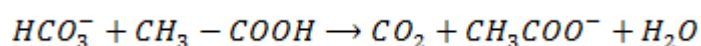
4) A quoi sert la solution de NaCl ?

Il s'agit d'une solution ionique qui exploite le caractère hydrophobe des esters et leur quasi insolubilité dans les solutions aqueuses ioniques. On appelle cette opération : le relargage.

5) A quoi sert la solution d'hydrogénocarbonate ?

L'ajout d'hydrogénocarbonate de sodium permet de former l'ion acétate dans le milieu et ainsi de débarrasser la phase organique des traces d'acide acétique encore présentes. On observe alors une effervescence due au dégagement de CO₂.

La réaction associée est la suivante :



6) A quoi sert Na₂SO₄ ou MgSO₄ ?

Il s'agit dans les deux cas de desséchants. Le but est d'éliminer au maximum les traces d'eau dans la phase organique.

7) A quoi servent les pierres ponce ?

Les pierres ponce servent au contrôle du chauffage et facilite l'homogénéisation de celui-ci.

8) Rôle de H₂SO₄ ?

H₂SO₄ sert de catalyseur. L'estérification se fait dans des conditions de catalyse acide.

9) Peut-on utiliser un autre acide que H₂SO₄ qui est à chaud un oxydant puissant qui risque de déshydrater l'alcool ou de le déshydrater ?

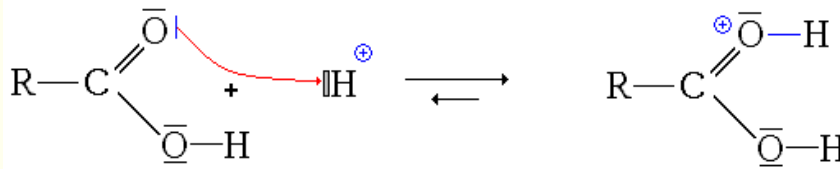
On peut utiliser par exemple : HCl anhydre, ou l'acide phosphorique H₃PO₄ ou bien l'acide para-toluène sulfonique (APTS).

10) Donner le mécanisme d'estérification en milieu acide pour les alcools primaires et secondaires ?

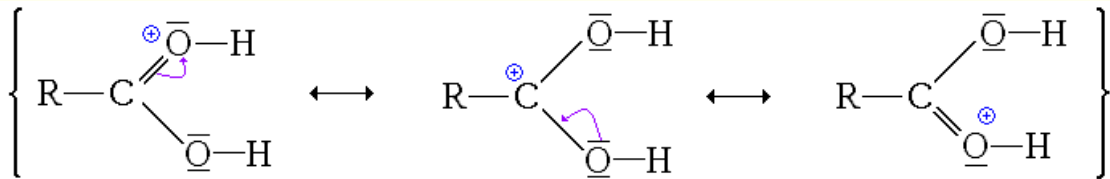
Le mécanisme comporte cinq étapes (dont deux équilibres de protonation-déprotonation rapides).

Première étape : protonation de l'acide carboxylique. Deux possibilités se présentent :

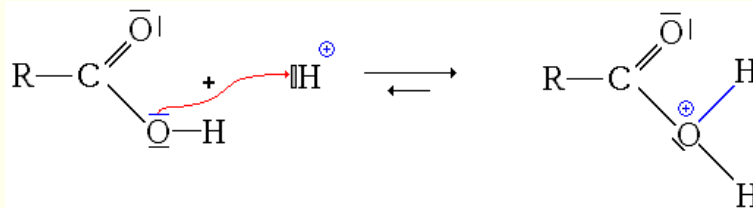
la protonation du groupe carbonyle



Ici, l'ion formé est stabilisé par mésomérie :

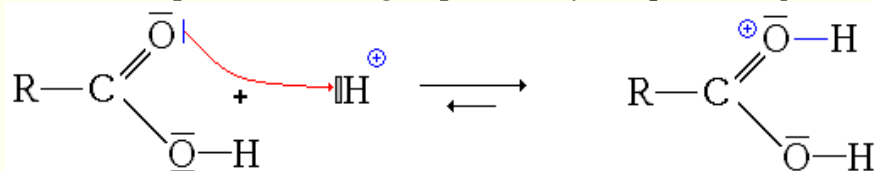


la protonation du groupe hydroxyle

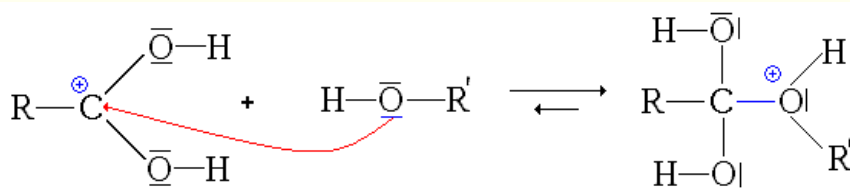


L'ion formé (ion acyloxonium) ne possède pas de formules mésomères qui le stabilisent, et de plus cet état ne permet pas de poursuivre la réaction. Comme en plus cette réaction est un équilibre, les éventuelles formes protonées au niveau du groupement hydroxyle sont consommées pour former l'autre forme protonée qui sera elle consommée par les étapes suivantes (déplacement de l'équilibre).

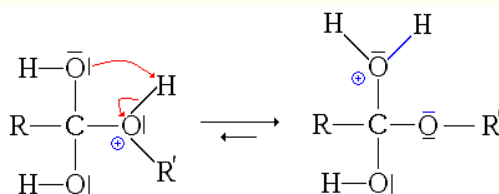
La première étape est donc **la protonation du groupe carbonyle** (équilibre rapidement atteint):



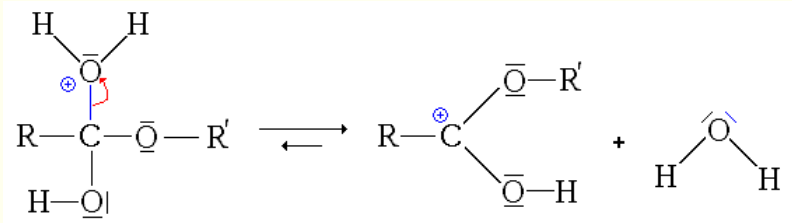
Deuxième étape : attaque nucléophile de l'alcool sur le site électrophile de l'acide carboxylique protoné :



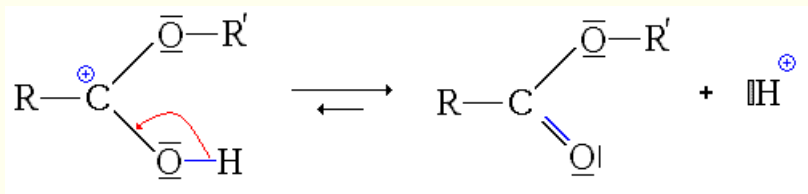
Troisième étape : transfert du proton (H^+) (= prototropie) du groupe issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles.



Quatrième étape : cinétiquement limitante, et départ d'une molécule d'eau (H_2O).



Cinquième et dernière étape : déprotonation (restitution du catalyseur)



Remarque : le mécanisme a été vérifié en utilisant de l'eau marquée avec l'isotope 18 de l'oxygène ^{18}O , en suivant la réaction par *spectrométrie de masse*.

11) La température et la pression ont-elles un effet sur le rendement ?

La réaction étant **athermique**, une variation de la température n'a aucune influence sur le rendement (loi expérimentale de Van't Hoff). De même, une variation de la pression n'entraîne aucun déplacement de l'équilibre (tous les réactifs et produits sont des liquides, Loi expérimentale de Le Châtelier). Au mieux, une augmentation de la température accélère la réaction et permet d'atteindre plus rapidement l'équilibre d'estérification. On ne déplace pas l'équilibre, mais on l'atteint plus rapidement

12) La nature des réactifs a-t-elle un effet sur le rendement de la réaction ?

Le rendement dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique utilisé. Il dépend surtout de la classe de l'alcool utilisé : pour des réactifs introduits en quantités équimolaires, il est de 67 % avec un alcool primaire (méthanol par exemple), de 60 % avec un alcool secondaire (ex : isopropanol ou propan-2-ol) et de seulement 5% si l'alcool est tertiaire (ex : tertbutanol ou 2-methylpropan-2-ol).

Questions ouvrant sur des sujets connexes

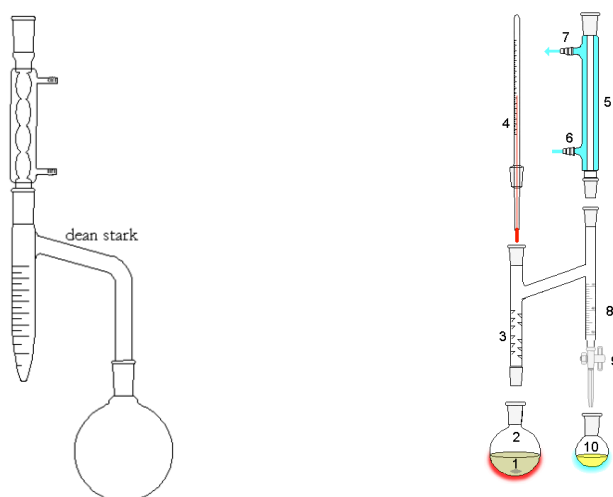
13) Comment peut-on augmenter le rendement de la réaction ?

- Un des réactifs (acide ou alcool, le moins cher en général) en excès,
- Extraire un des produits au fur et à mesure de sa formation :
 - o Si c'est l'ester alors : distillation fractionnée si sa T° d'ébullition le permet,
 - o Si c'est l'eau alors : montage Dean-Stark.
- Former un hétéroazéotrope avec l'eau et utiliser un montage d'entraînement à la vapeur ou hydrodistillation.

14) Comment se présente un montage Dean-Stark et quel en est le principe ?

- L'appareil de Dean Stark est utilisé en synthèse organique pour extraire l'eau (ou parfois d'autres liquides) du milieu réactionnel. Il est utilisé en association avec un réfrigérant à eau et un chauffe-ballon afin d'éliminer l'eau produite par une réaction chimique s'effectuant en chauffage à reflux.

Deux types de dispositif Dean Stark existent, selon que la densité du solvant que l'on utilise est inférieure (montage de gauche) ou supérieure à celle de l'eau (montage de droite)



Au cours de la réaction, les vapeurs contenant le solvant et l'espèce à extraire montent jusqu'au condenseur et, une fois liquéfiées, tombent dans le cylindre gradué. A l'intérieur de celui-ci les liquides non-miscibles se séparent en phases. Lorsque la phase supérieure (moins dense) atteint le niveau du bras, elle coule dans celui-ci et retourne dans le ballon réacteur, alors que la phase inférieure reste dans le cylindre. Lorsque cette phase inférieure atteint elle aussi le bras, elle pourrait elle aussi retourner dans le réacteur, il faut donc le vider (en ouvrant le robinet) autant que nécessaire.

Ce dispositif est généralement utilisé pour la distillation azéotropique. Par exemple, pour éliminer l'eau produite par une réaction impliquant le toluène. **Un mélange hétéroazéotropique de toluène et d'eau s'évapore du ballon**, mais seul le toluène y retourne (étant de densité inférieure) puisqu'il flotte au dessus de l'eau qui elle s'accumule dans la « burette ».

La méthode de Dean-Stark est souvent utilisée pour mesurer le taux d'humidité de produits tels que le pain dans l'industrie alimentaire.

Ce dispositif peut cependant être utilisé dans des buts autres que la simple élimination de l'eau. Par exemple dans le cas de l'estérification du butanol avec de l'acide acétique catalysée par l'acide sulfurique. Les vapeurs contiennent 63% d'ester, 24% d'eau et 8% d'alcool, et la phase organique recueillie contient 86% d'ester, 11% d'alcool et 2% d'eau qui est réintroduite dans le milieu. La phase aqueuse est pure à 97%. **Dans ce cas, la vapeur est constituée de l'azéotrope eau/alcool qui entraîne l'ester.**

Un autre exemple est l'estérification de l'acide benzoïque et du butanol où l'ester produit est isolé dans la burette alors que le butanol, non-miscible avec l'ester, retourne dans le milieu réactionnel. **Dans ce cas les vapeurs sont constituées de l'hétéroazéotrope butanol/benzoate de butyle.**

L'élimination de l'eau tout au long de ces réactions d'estérification déplace l'équilibre chimique en faveur de la formation d'ester.

15) Quelle(s) autre(s) classe(s) de réaction permettraient d'améliorer sensiblement le rendement de la réaction et pourquoi ?

Il s'agit des anhydrides d'acides et des chlorures d'acides.

Dans les deux cas, la réaction d'estérification est totale et exothermique. Il n'y a donc pas formation d'équilibre chimique comme dans le cas d'une estérification par les acides carboxyliques. La réaction est cependant un peu plus délicate à contrôler industriellement et de plus les chlorures d'acides sont des réactifs plus coûteux que les acides. En revanche, en laboratoire, la réaction ne pose pas de problème particulier, pourvu qu'on n'oublie pas de refroidir le ballon réactionnel avec un cristalliseur de glace.

2° Montage à distillation

1) Rôle de la colonne vigreux ?

La colonne vigreux permet une distillation plus efficace des composés à séparer car elle offre une surface de condensation plus importante. Les vapeurs distillées se condensent à différentes hauteurs en fonction des points d'ébullition de chaque composé. Les composés les plus volatils vont traverser la colonne et se recondenser dans le réfrigérant latéral.

2) Principe de la distillation fractionnée ?

*Le but de la distillation fractionnée est de séparer les différents constituants d'un mélange de **liquides miscibles**, possédant des températures d'ébullition différentes (plus cette différence est grande, plus la distillation est facile). Pour cela, elle reprend la technique de distillation classique (colonne, thermomètre, réfrigérant, ...) et on ajoute au montage une colonne vigreux.*

3) Comment savoir que la distillation est terminée ?

La température en tête de colonne reste constante tant que le composé ayant le point d'ébullition le plus bas distille. Si les substances distillées sont miscibles et forment un azéotrope, la température en tête de colonne est celle de l'azéotrope. La distillation est terminée lorsque la température en tête de colonne recommence à croître, signe que le composé d'intérêt qui distillait est entièrement passé.

4) Quelle propriété physique des réactifs et de produits est déterminante pour l'utilisation de ce type de montage ?

C'est la température d'ébullition. Il faut que celle du produit qui nous intéresse soit la plus basse de tous les réactifs et produits et que l'écart entre les points d'ébullition soit le plus important possible afin que le composé d'intérêt soit facilement séparé.

5) Qu'est-ce qu'un hétéroazéotrope ?

Lorsque les deux liquides (solutions non idéales) que l'on mélange ne sont pas miscibles, on forme un hétéroazéotrope et la composition de la vapeur lors de l'ébullition possède la composition de l'hétéroazéotrope.

Ceci perdure jusqu'à épuisement d'un des deux composés.

6) Quelle(s) différence(s) faites-vous entre un azéotrope et un hétéroazéotrope ? (Faire des schémas)

L'un concerne les solutions miscibles non-idéales (azéotrope), alors que l'autre est spécifique des solutions réelles non miscibles.

Questions ouvrant sur des sujets connexes

7) Quel est le principe de l'entraînement à la vapeur ?

L'entraînement à la vapeur est une technique basée sur l'existence d'un azéotrope de température d'ébullition inférieure aux points d'ébullition des deux composés purs pris séparément.

Industriellement, l'opération s'effectue dans un alambic. Au laboratoire, on utilise un montage avec 2 ballons, l'un contient les substances (ou les matières premières aromatiques, feuilles, écorces, bois...) à extraire et l'autre contient de l'eau que l'on fait bouillir afin de produire de la vapeur qui va traverser le liquide contenu dans le second ballon et entraîner les composés les plus volatils.

*La vapeur détruit la structure des cellules végétales, libère les molécules contenues et entraîne les plus volatiles en les séparant du substrat cellulosique. La vapeur, chargée de l'essence de la matière première distillée, se condense dans le serpentin de l'alambic (ou dans un condenseur) avant d'être récupérée dans un essencier (vase de décantation pour les huiles essentielles). Les parties insolubles dans l'eau de condensation sont décantées pour donner l'**huile essentielle** (surnageant). La partie contenant les composés hydrosoluble est appelée **eau de distillation** (ou **hydrolat**). On recueille alors un mélange de composition défini de ces deux produits.*

*En parfumerie, des vocables spécifiques sont donnés aux parties qui distillent selon leur ordre de passage, on recueille dans l'ordre d'abord un hydrolat dit "**note de tête**", puis un hydrolat dit "**note de cœur**" et enfin une "**note de queue**".*

L'entraînement à la vapeur est applicable aux composés peu ou pas solubles dans l'eau.

8) Quel autre mode d'extraction peut-être utilisé pour les composés (ou matières premières) fragiles vis-à-vis de la température que l'industrie des arômes et parfums utilise couramment ?

*Toutes les matières premières aromatiques naturelles ne peuvent pas fournir une huile essentielle par le procédé d'entraînement à la vapeur. C'est le cas par exemple des fleurs de Jasmin car les composés formant son parfum sont en grande partie détruits par hydrolyse à la température d'ébullition de l'eau (et même en dessous). Dans ce cas, on préfère utiliser des procédés d'**extraction aux solvants** volatils.*

*Au 19^{ème} et jusqu'au milieu du 20^{ème} siècle, on utilisait une méthode par contact avec des corps gras appelée **enfleurage** remplacée depuis par l'extraction par solvant. (La fleur de jasmin, le rosier cent-feuilles, la violette, la fleur d'oranger et la cassie étaient traités par enfleurage).*