

DEPLACEMENT D'UN EQUILIBRE - SYNTHÈSE D'UNE AMORCE À GARDONS

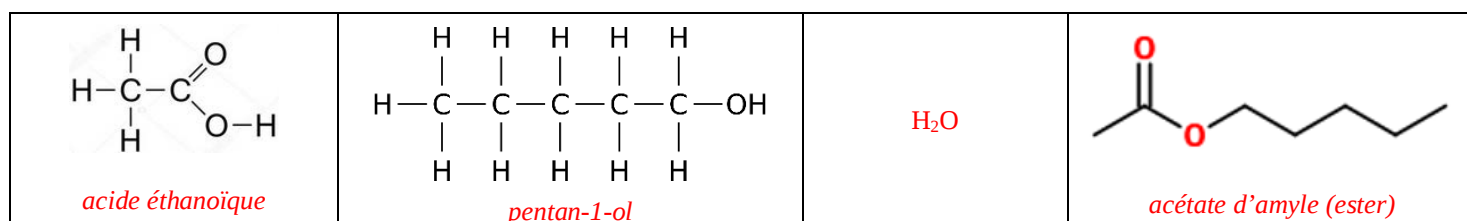
Certains pêcheurs utilisent l'acétate d'amyle pour réaliser des amorces à gardons, petits poissons de nos rivières. Cet ester peut être synthétisé par une réaction entre l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-COOH}$ et le pentan-1-ol $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-OH}$.

Données :

	M (g.mol ⁻¹)	ρ (g.mL ⁻¹)	solubilité dans l'eau
acide éthanoïque	60	1,05	totale
pentan-1-ol	88	0,81	faible
acétate d'amyle	130	0,88	faible
eau	18	1,00	
cyclohexane	84	0,78	insoluble

1. Généralités

1.1. Écrire l'équation de la réaction chimique de synthèse de l'acétate d'amyle.



1.2. Donner les caractéristiques de la réaction d'estérification.

Réaction d'estérification est lente et limitée.

2. Synthèse de l'ester

On introduit dans un ballon un volume $V_1 = 8,6 \text{ mL}$ d'acide éthanoïque de masse volumique ρ_1 et un volume V_2 de pentan-1-ol de masse volumique ρ_2 . On ajoute une pointe de spatule d'acide paratoluène sulfonique et quelques grains de pierre ponce. On chauffe ce mélange à reflux pendant environ 50 minutes. Après refroidissement, le contenu du ballon est traité et on recueille à la suite de plusieurs opérations une masse $m = 11,7 \text{ g}$ d'acétate d'amyle.

2.1. Établir, en fonction des données, l'expression littérale du volume V_2 de pentan-1-ol utilisé pour que le mélange (acide carboxylique – alcool) soit **équimolaire**. Calculer la valeur de V_2 .

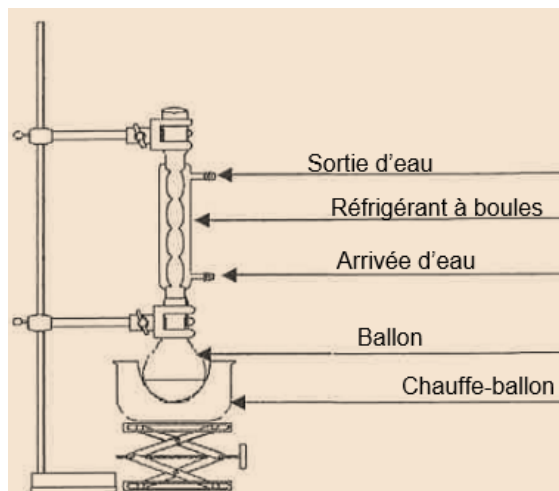
$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-OH}$	H_2O	$\text{CH}_3\text{-COO - (CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$
$V_1 = 8,6 \text{ mL} ; \rho_1 = 1,05 ;$ $M_1 = 60 \text{ g.mol}^{-1}$	$V_2 ; \rho_2 = 0,81 \text{ g.mL}^{-1} ;$ $M_2 = 88 \text{ g.mol}^{-1}$		$m = 11,7 \text{ g} ; M_3 = 130 ;$ $\rho_3 = 0,88 \text{ g.mL}^{-1}$
$n_1 = \frac{V_1 \times \rho_1}{M_1} = \frac{8,6 \times 1,05}{60} = 0,151$	$n_2 = \frac{V_2 \times \rho_2}{M_2} = n_1$		

$$V_2 = \frac{n_1 \times M_2}{\rho_2} = \frac{0,151 \times 88}{0,81} = 16,4 \text{ mL} = 16 \text{ mL}$$

2.2. L'acide paratoluène sulfonique est un catalyseur de la réaction d'estérification. Préciser le rôle du catalyseur.

Un catalyseur permet d'augmenter la vitesse de la réaction d'estérification

2.3. Nommer les éléments du montage repérés sur le document 1 de l'ANNEXE à rendre avec la copie.



2.4. Quels sont les intérêts du chauffage à reflux ?

Le chauffage à reflux permet de chauffer donc augmente la vitesse de la réaction et évite les pertes de matière.

2.5. Définir et calculer le rendement r de la synthèse.

$\text{CH}_3\text{-COOH}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2)_4\text{-OH}$	H_2O	$\text{CH}_3\text{-COO - (CH}_2)_4\text{- CH}_3$
$V_1 = 8,6 \text{ mL} ; \rho_1 = 1,05 ;$ $M_1 = 60 \text{ g.mol}^{-1}$	$V_2 ; \rho_2 = 0,81 \text{ g.mL}^{-1} ;$ $M_2 = 88 \text{ g.mol}^{-1}$		$m_3 \text{ réelle} = 11,7 \text{ g} ; M_3 = 130 ;$ $\rho_3 = 0,88 \text{ g.mL}^{-1}$
$n_1 = \frac{V_1 \times \rho_1}{M_1} = \frac{8,6 \times 1,05}{60} = 0,151$	$n_2 = \frac{V_2 \times \rho_2}{M_2} = n_1$		$m_3 \text{ Théorique} = n_1 \times M_3 = 19,57 \text{ g} =$

$$r = \frac{m_3 \text{ réelle}}{m_3 \text{ Théorique}} = \frac{11,7}{19,6} = 60\% \quad \text{donc 40\% de pertes !}$$

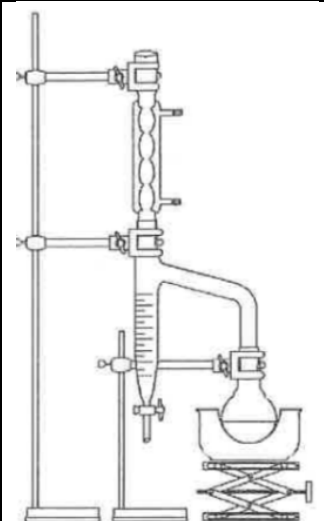
3. Méthodes d'obtention de l'ester avec un rendement plus satisfaisant

3.1. Utilisation d'un Dean-Stark

Une méthode consiste à utiliser un appareil de Dean-Stark. Les espèces chimiques utilisées dans la synthèse précédente sont introduites en mêmes quantités que précédemment.

Le dispositif permet de séparer l'eau formée du reste du milieu réactionnel, par distillation en présence de cyclohexane. Le cyclohexane et l'eau formée, non miscible à l'état liquide, forment un mélange qui s'accumule dans le tube décanteur du Dean-Stark.

Appareil de Dean-Stark →

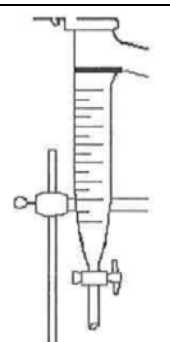


Le tube décanteur de Dean-Stark est rempli de cyclohexane jusqu'à la partie supérieure.

Un volume de 10 mL de cyclohexane est aussi ajouté dans le milieu réactionnel.

On chauffe à reflux, à ébullition douce. On suppose que, lors de cette ébullition, seuls l'eau et le cyclohexane s'évaporent.

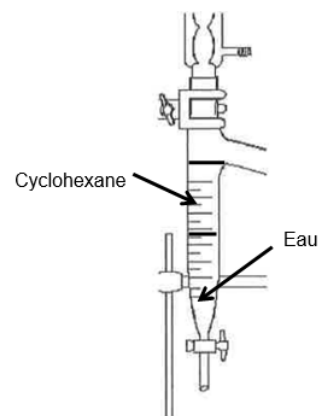
Tube décanteur de Dean-Stark →



3.1.1. Indiquer sur le document 2 de l'ANNEXE à rendre avec la copie les positions relatives des deux phases dans le tube décanteur. Justifier.

	M (g.mol ⁻¹)	ρ (g.mL ⁻¹)	solubilité dans l'eau
eau	18	1,00	
cyclohexane	84	0,78	insoluble

La masse volumique du cyclohexane = 0,78 g.mL⁻¹, < a celle de l'eau, donc la phase inférieure sera constituée d'eau



3.1.2. L'eau est extraite du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Quel est l'intérêt de ce dispositif ?

En réduisant la présence d'eau, on réduit la réaction d'hydrolyse de l'ester. La réaction est en sens direct, pour devenir totale. Donc le rendement est meilleur.

3.1.3. L'expérimentateur observe attentivement le dispositif et décide d'arrêter le chauffage au bout de 50 minutes. Qu'a-t-il observé qui l'a conduit à prendre cette décision ?

Quand le niveau d'eau augmente en bas du tube décanteur, la réaction continue. Quand le niveau n'évolue plus on peut arrêter le chauffage.

3.1.4. En mesurant le volume d'eau obtenue dans le tube décanteur, il en déduit que la masse d'ester formé est m' = 17,6 g d'ester. Vérifier l'intérêt de cette méthode par rapport à la précédente en calculant le rendement r' de la synthèse.

$$r = \frac{m_3 \text{ réelle}}{m_3 \text{ Théorique}} = \frac{17,6}{19,6} = 90\%$$

3.2. Utilisation d'un dérivé de l'acide carboxylique

Une autre méthode permettant d'obtenir un rendement très supérieur à celui calculé à la question 2.5 consiste à remplacer l'acide carboxylique utilisé par un de ses dérivés. Nommer et donner la formule semi-développée de ce dérivé.

Anhydride éthanoïque	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$
----------------------	---