

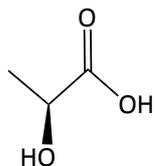
# ESTERIFICATION

## Question simple :

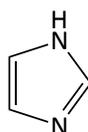
Estérification de Fischer : bilan, mécanisme, conditions expérimentales

## Question ouverte :

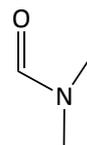
Expliquer la méthode utilisée pour contrôler l'avancement de la formation du lactate d'éthyle obtenu par estérification entre l'acide lactique et l'éthanol en milieu acide. Déterminer le rendement.



acide lactique



imidazole



DMF

## Document 1 : données physico-chimiques à 298 K

Masses molaires en  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

- |  |  |
|--|--|
| - Éthanol                                  | $M_1 = 46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| - Acide lactique                           | $M_2 = 90 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |
| - Acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4$ | $M_3 = 98 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ |

Potentiels standard à  $\text{pH} = 0$

- |                                    |                              |
|------------------------------------|------------------------------|
| - $\text{I}_2 / \text{I}^-$        | $E_1^\circ = 0,54 \text{ V}$ |
| - $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2$ | $E_2^\circ = 0,17 \text{ V}$ |

Densité

- |                  |              |
|------------------|--------------|
| - Ethanol        | $d_1 = 0,79$ |
| - Acide lactique | $d_2 = 1,2$  |

$\text{pK}_A$

- |  |                        |
|--|------------------------|
| - Imidazolium $\text{ImH}^+ / \text{Imidazole Im}$ | $\text{pK}_{A1} = 7$   |
| - $\text{HI} / \text{I}^-$                         | $\text{pK}_{A2} = -10$ |

Constantes

- |                              |   |
|------------------------------|---|
| - Constante de Faraday       | $1F = 96\,500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$                |
| - Constante des gaz parfaits | $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ |

## Document 2 : Protocole expérimental

Dans une fiole jaugée de 1,00 L, on introduit quantitativement 425 mL d'éthanol, 425 mL d'acide lactique et 0,33 g d'acide sulfurique à 96 % en masse puis on complète avec du DMF. Un prélèvement de 3 mL de la solution ainsi obtenue est titré par la méthode de Karl Fischer à l'aide d'une solution titrante à  $0,504 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Le volume équivalent est de 9,6 mL.

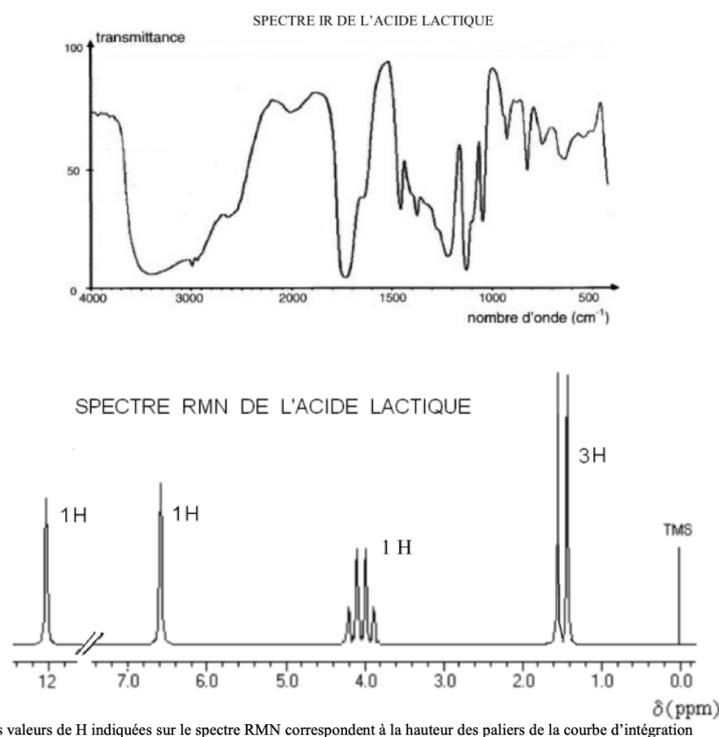
### Document 3 : Titration volumétrique de Karl Fischer

La méthode de Karl Fischer est une méthode chimique de mesure de la teneur en eau d'un échantillon par titrage. Elle fut inventée en 1935 par le chimiste allemand Karl Fischer. Elle est particulièrement adaptée au dosage de l'eau que contient un liquide ou à la détection de traces d'eau, de l'ordre du ppm, dans un échantillon. La procédure est basée sur l'oxydation du dioxyde de soufre par le diiode selon l'équation de réaction :  $\text{SO}_2 + \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HI}$ .

La solution titrante contient une solution de diiode de couleur marron foncé.

A la prise d'essai, on ajoute un réactif d'usage général appelé **Aquagent® Solvent** contenant du dioxyde de soufre et de l'imidazole puis on procède au titrage. Le volume équivalent est repéré pour une coloration marron persistante.

### Document 4 : spectres RMN $^1\text{H}$ et IR de l'acide lactique



### Document 5 : script Python

```
1 import numpy as np
2
3 # Entrez les données
4 C = 0.504 # mol/L
5 V1000 = 1 # L
6 V3 = 3e-3 # L
7 Ve = 9.6e-3 # L
8 nA = 5.7 #mol
9
10 # Entrez les précision sur les grandeurs (demi-intervalle de confiance)
11 uC = 4.4e-3 # mol/L
12 uV1000 = 1e-3 # L
13 uV3 = 1e-4 # L
14 uVe = 1e-4 # L
```

```
15
16 # Entrez les fonctions de composition
17 N = 10000
18 C_sim = np.random.uniform(C - uC, C+uC, N)
19 V1000_sim = np.random.uniform(V1000 - uV1000, V1000 + uV1000, N)
20 V3_sim = np.random.uniform(V3 - uV3, V3 + uV3, N)
21 Ve_sim = np.random.uniform(Ve - uVe, Ve + uVe , N)
22 f_sim = "A COMPLETER"
23
24 f_moy = np.mean(f_sim)
25 u_f = np.std(f_sim, ddof = 1)
26 print(f_moy, u_f)
```

<https://colab.research.google.com/drive/1mQGYmy7eafg3Oic6vmcV9KTMF7zTES1j?usp=sharing>

## Correction

### Question simple

On attend :

- Un bilan avec un exemple concret (attention à maîtriser la nomenclature)
- Cinétique lente : nécessité d'utiliser un catalyseur (activation électrophile en milieu acide sulfurique)
- Thermodynamique : limitée, utilisation d'un Dean-Stark si ester pas trop volatil ou sinon mettre un des deux réactifs en excès.
- Compétition avec la déshydratation de l'alcool si alcool tertiaire.

### Question ouverte

**Équation de réaction :**  $A + E = AE + H_2O$

Avec A (acide) E (éthanol) et AE (ester)

**Calcul des quantités de matières dans la fiole de 1 L :**

- $n_E = \frac{d_1 V_1 \rho_{eau}}{M_1} = 7,3 \text{ mol}$
- $n_A = \frac{d_2 V_2 \rho_{eau}}{M_2} = 5,7 \text{ mol réactif limitant}$
- $n_{H_2SO_4} = \frac{\% \times m}{M_3} = 0,003 \text{ mol (catalyseur)}$

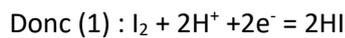
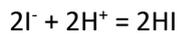
**Titration :**

A l'équivalence,  $\frac{1}{2} n_{H_2O} = n_{I_2}$  donc  $n_{H_2O} = 3,2 \text{ mol}$  dans un 1L

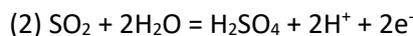
Le rendement de l'estérification est  $\rho = \frac{\xi_{réel}}{\xi_{max}} = \frac{3,2}{5,7} = 57 \%$

**Constante d'équilibre thermodynamique de la réaction de titrage :**

On peut déterminer la constante d'équilibre de la réaction support du titrage.



$$\Delta rG_{1/2}^\circ(1) = -2FE^\circ_1 + 2RT \ln K_{A2}$$



$$\Delta rG_{1/2}^\circ(2) = 2FE^\circ_2$$

$$\Delta rG_{1/2}^\circ(1) + \Delta rG_{1/2}^\circ(2) = -RT \ln K^\circ$$

On trouve  $K^\circ = 3 \times 10^2$  ... pas fou

L'imidazole déplace l'équilibre en consommant les acides formés ??

### Utilisation du script

Pour déterminer l'incertitude du rendement (donner le résultat du script pour demander au candidat de fixer les CS) :  $\rho = 0,5659$  et  $u(\rho) = 0,0044$ .

```

10 # Entrez les précision sur les grandeurs (demi-intervalle de confiance)
11 uC = 4.4e-3      # mol/L
12 uV1000 = 1e-3   # L
13 uV3 = 1e-4      # L
14 uVe = 1e-4      # L
15
16 # Entrez les fonctions de composition
17 N = 10000
18 C_sim = np.random.uniform(C - uC, C+uC, N)
19 V1000_sim = np.random.uniform(V1000 - uV1000, V1000 + uV1000, N)
20 V3_sim = np.random.uniform(V3 - uV3, V3 + uV3, N)
21 Ve_sim = np.random.uniform(Ve - uVe, Ve + uVe , N)
22 f_sim = C_sim*Ve_sim*V1000_sim*2/(V3*nA)
23
24 f_moy = np.mean(f_sim)
25 u_f = np.std(f_sim, ddof = 1)
26 print(f_moy, u_f)

```

0.5658774111284415 0.004439910079795854

**Interprétation du spectre IR / RMN :** RAS. On peut demander l'allure du spectre RMN du lactate d'éthyle