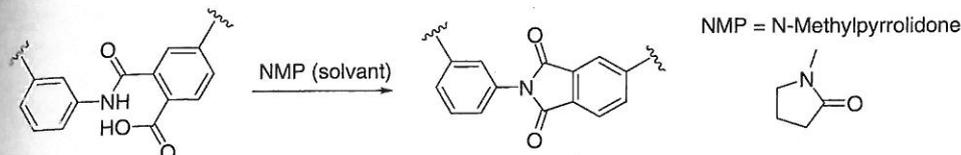


Si l'on effectue une réaction sans solvant (ce qui est le cas lors de la réaction d'estérification décrite précédemment), on observe également un effet spécifique :

- Le système réactionnel polaire s'organise suite au phénomène de polarisation dipolaire, ce qui se vérifie dans l'exemple ci-dessous. La plus faible valeur du facteur pré-exponentiel A de la loi d'Arrhenius dans le cas de l'activation au micro-ondes montre que l'entropie d'activation est moindre que pour un chauffage classique (Figure 5.2).



	ΔG^\ddagger (kJ.mol ⁻¹)	log A
Micro-ondes	57 ± 5	13 ± 1
Chauffage classique	105 ± 14	24 ± 4

- Un état de transition interagit d'autant plus fortement avec des micro-ondes qu'il est polaire, mais l'effet « stabilisant » de ces dernières n'est pas aisément compréhensible.

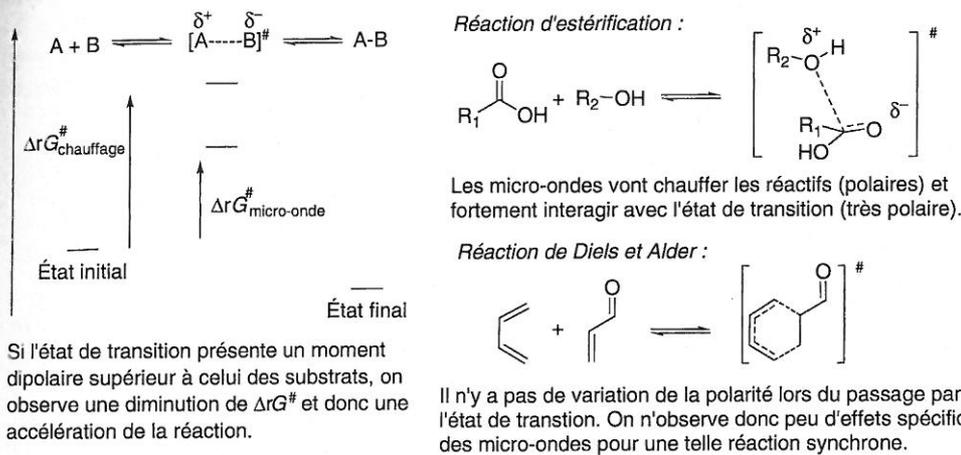


Figure 5.2 Différentes représentations d'états de transition.

BIBLIOGRAPHIE

- X. BATAILLE ; E. PRZEDPELSKA ; M. ZIMINSKA (2005). *L'Actualité Chimique*, 292, 40.
F. DAUMARIE ; S. SALAZARD ; P. GRIESMAR (2002). *Florilège de Chimie Pratique*, Hermann.

5.1.2 L'estérification, une réaction équilibrée

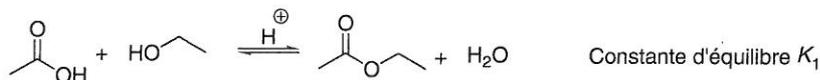
Durée	Difficulté
3	1

L'expérience présentée ici illustre le caractère équilibré d'une estérification¹ et détermine sa constante d'équilibre. Pour cela, l'avancement de la réaction est déterminé par

1. Une réaction équilibrée est, par définition, telle que son taux d'avancement final est inférieur à 1. Elle peut se faire également en sens inverse (en mélangeant les produits). Le terme « réaction équilibrée » ne doit pas être confondu avec « équation équilibrée », pour laquelle les nombres stoechiométriques sont ajustés.

le titrage de l'acide carboxylique initialement introduit avec l'alcool et encore non consommé. L'acide sulfurique, utilisé pour catalyser l'estérification, est titré simultanément et doit donc être pris en compte lors du calcul de la quantité de réactif restant.

CONSTANTE D'ÉQUILIBRE : SYNTHÈSE DE L'ÉTHANOATE D'ÉTHYLE



Techniques expérimentales : montage à reflux ; titrage colorimétrique.

Produits chimiques : éthanol absolu ($M = 46,1 \text{ mol.L}^{-1}$; $d = 0,79$) ; acide éthanoïque¹ (acide acétique glacial ; $M = 60,1 \text{ g.mol.L}^{-1}$; $d = 1,05$) ; acide sulfurique (pur ; $M = 98,07$, $d = 1,84$) ; solution de phénolphthaléine ; solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$; $C = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$).

Matériel : ballon monocol (50 mL) ; réfrigérant ; pipettes graduées (1 et 10 mL) ; pipettes jaugées (5 et 10 mL) ; burette ; erlenmeyer ($2 \times 100 \text{ mL}$) ; agitateur magnétique chauffant ; bain de glace.

Mode opératoire	Commentaires
<p>Mise en place de la réaction d'estérification</p> <p>Introduire, dans un ballon monocol, 9,8 mL d'acide éthanoïque ($n_0 = 171 \text{ mmol}$), 10,0 mL d'éthanol absolu ($n_0 = 171 \text{ mmol}$) et 0,50 mL d'acide sulfurique concentré à l'aide de pipettes graduées.</p> <p>Munir le ballon d'un réfrigérant à eau et homogénéiser avec un agitateur magnétique.</p> <p>Chauffer le contenu du ballon à reflux pendant une heure.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • On doit connaître précisément les quantités de matière des réactifs afin de calculer la constante d'équilibre. • L'eau intervient dans la constante de l'équilibre ; les réactifs introduits sont donc purs (éthanol absolu, acide sulfurique concentré²). • La quantité d'acide sulfurique (catalyseur) va être prise en compte lors du titrage et doit donc être connue avec précision. • On chauffe pour atteindre plus rapidement l'état d'équilibre, objet de cette étude.

1. Ne pas confondre l'acide éthanoïque (qui est un corps pur) et la solution d'acide éthanoïque qui est une solution aqueuse de ce corps pur. Celle-ci est parfois improprement étiquetée « acide acétique ». L'ancien nom du corps pur est « acide acétique glacial » car l'hiver, quand la température du laboratoire descendait en dessous de $\theta_{\text{fus}} = 16 \text{ }^\circ\text{C}$, les flacons semblaient contenir un glaçon.
2. L'acide sulfurique est un agent hygroscopique ; il peut d'ailleurs être utilisé pour assécher des gaz. Les solutions commerciales d'acide sulfurique sont généralement pures à 98 % et contiennent donc très peu d'eau.

Détermination de la quantité d'acide sulfurique

Pendant ce temps, introduire dans un erlenmeyer de 100 mL environ 10 mL d'eau et 0,50 mL (9,38 mmol) du même acide sulfurique (utiliser la même pipette graduée de 1 mL). Nettoyer les parois souillées à l'acide sulfurique avec quelques mL d'eau distillée et ajouter quelques gouttes de phénolphtaléine.

Titrer le mélange avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$. Soit $V_{1\text{eq}}$ le volume à l'équivalence.

Étude de l'état final de l'estérification

Refroidir le ballon à température ambiante avec de la glace (sans en introduire dans le ballon).

Prélever à la pipette jaugée $V_S = 5,00 \text{ mL}$ du mélange et l'introduire dans un erlenmeyer. Ajouter environ 15 mL d'eau glacée. Avec de la glace, maintenir le contenu de l'erlenmeyer à une température voisine de 0°C et le titrer par la solution d'hydroxyde de sodium précédente ($C_B = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$) en utilisant la phénolphthaléine comme indicateur coloré. On obtient alors un volume à l'équivalence $V_{2\text{eq}}$.

Pour prouver que l'équilibre est atteint (optionnel)

Remettre le contenu du ballon à reflux pendant encore 30 min et étudier le nouvel état obtenu comme précédemment (refroidir, prélever, titrer).

- 9,38 mmol de H_2SO_4 correspondent à 18,8 mmol d'ions H^+ .

- Le titrage envisagé est colorimétrique, suffisamment précis et plus rapide qu'un titrage pH-métrique.

- La concentration de la solution en hydroxyde de sodium a été choisie pour avoir un volume équivalent inférieur au volume d'une burette graduée.

- Le milieu est refroidi à température ambiante afin que le prélèvement de 5,00 mL soit exact.

- Il faut maintenir le mélange à basse température pour éviter que les ions hydroxyde du réactif titrant n'interviennent dans la réaction d'hydrolyse de l'ester.

- Obtenir un volume $V'_{2\text{eq}}$ à l'équivalence identique à $V_{2\text{eq}}$ est une bonne indication que l'état d'équilibre est atteint.

CALCUL DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE K DE LA RÉACTION D'ESTÉRIFICATION

Le calcul de la constante d'équilibre repose sur quelques approximations qu'il est intéressant de discuter. La plus simple concerne le volume du mélange que l'on suppose, au moment du prélèvement, égal à la somme des volumes des réactifs introduits¹, soit $V_{\text{tot}} = 9,8 + 10,0 + 0,5 = 20,3 \text{ mL}$.

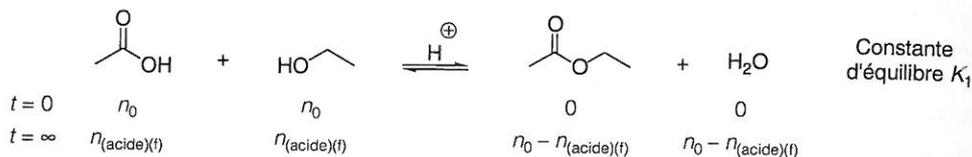
1. D'une part, il n'y a aucune raison pour que le volume du mélange équimolaire éthanol / acide éthanoïque soit le même que celui du mélange final contenant également de l'éthanoate d'éthyle et de l'eau. D'autre part, il faut savoir que le mélange de deux corps miscibles peut donner lieu à une contraction ou à une dilatation. Par exemple, l'ajout de 45,7 mL d'éthanol à 54,3 mL d'eau ne conduit pas, pour le mélange, à un volume total de 100 mL, mais de 96,4 mL.

La seconde approximation assimile le rapport des activités a qui constitue la constante d'équilibre, au rapport des quantités de matières n correspondantes. Cela revient à montrer que dans la relation $a = k \cdot C$, où C est une concentration ($C = n/V_{\text{tot}}$) et k un coefficient d'activité très différent de 1, les coefficients d'activité sont identiques pour les différents corps en présence.

La constante d'équilibre s'écrit donc

$$K = \frac{a_{(\text{ester})} \cdot a_{(\text{eau})}}{a_{(\text{acide})} \cdot a_{(\text{alcool})}} = \frac{n_{(\text{ester})} \cdot n_{(\text{eau})}}{n_{(\text{acide})} \cdot n_{(\text{alcool})}}$$

Équation chimique et tableau d'avancement



Le titrage donne accès aux quantités de matière. Celle des ions H^+ libérés par les 0,50 mL d'acide sulfurique introduits (n_{Hcat}) doit être également déterminée par titrage. Étant donné le faible volume de prélèvement (0,5 mL) et la pureté variable de l'acide sulfurique, déduire n_{Hcat} du volume de H_2SO_4 prélevé ne constitue pas une méthode suffisamment précise.

$$n_{\text{Hcat}} = C_B \cdot V_{1 \text{ éq}}$$

La quantité $n_{\text{H}(f)}$ d'acides présents à l'état final dans V_{tot} est

$$n_{\text{H}(f)} = C_B \cdot V_{2 \text{ éq}} \cdot \frac{V_{\text{tot}}}{V_S}$$

Les quantités restantes à l'équilibre d'acide éthanoïque $n_{(\text{acide})(f)}$ et d'alcool $n_{(\text{alcool})(f)}$ sont donc :

$$n_{(\text{acide})(f)} = n_{(\text{alcool})(f)} = n_{\text{H}(f)} - n_{\text{Hcat}} = C_B \cdot V_{2 \text{ éq}} \cdot \frac{V_{\text{tot}}}{V_S} - (C_B \cdot V_{1 \text{ éq}})$$

et celles ester et d'eau sont :

$$n_{(\text{ester})(f)} = n_{(\text{eau})(f)} = n_0 - n_{(\text{acide})(f)}$$

RÉSULTATS

Une expérience conduit typiquement aux volumes $V_{1 \text{ éq}} = 18,0$ mL et $V_{2 \text{ éq}} = 18,2$ mL d'où

$$n_{\text{Hcat}} = 1,00 \times 18,0 \cdot 10^{-3} = 18,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{et } n_{\text{H}(f)} = 1,00 \times 18,2 \cdot 10^{-3} \times 20,3 \cdot 10^{-3} / 5,00 \cdot 10^{-3} = 73,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{soit } n_{(\text{acide})(f)} = n_{(\text{alcool})(f)} = 73,9 \cdot 10^{-3} - 18,0 \cdot 10^{-3} = 55,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

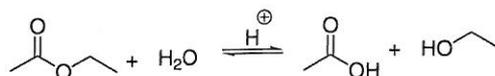
$$\text{et } n_{(\text{ester})(f)} = n_{(\text{eau})} = 171 \cdot 10^{-3} - 55,9 \cdot 10^{-3} = 115,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Il en résulte une constante d'équilibre $K_1 = \frac{115,1^2}{55,9^2} = 4,24$ et un taux de conversion du

$$\text{produit de } \frac{115,1 \times 10^{-3}}{171 \times 10^{-3}} = 0,67 \text{ soit } 67 \text{ \%}.$$

tivités a qui constitue la correspondantes. Cela revient concentration ($C = n/V_{\text{tot}}$) et k un 'activité sont identiques pour

CONSTANTE D'ÉQUILIBRE : HYDROLYSE DE L'ÉTHANOATE D'ÉTHYLE



Constante d'équilibre K_2

Techniques expérimentales : montage à reflux ; titrage colorimétrique.

Produits chimiques : éthanoate d'éthyle (acétate d'éthyle ; $M = 88,1 \text{ g}\cdot\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $d = 0,902$) ; acide sulfurique concentré ; phénolphthaléine ; solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$; $C = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Matériel : ballon monocol (50 mL) ; réfrigérant ; pipettes graduées (5 et 1 mL) ; pipettes jaugées (5 et 25 mL) ; burette ; erlenmeyer ($2 \times 100 \text{ mL}$) ; bain glacé.

Mode opératoire	Commentaires
<p>Introduire, dans un ballon monocol, à l'aide d'une pipette jaugée 25 mL d'éthanoate d'éthyle ($n = 256 \text{ mmol}$) et, avec une pipette graduée de 5 mL, 4,6 mL d'eau ($n = 256 \text{ mmol}$). Ajouter 0,50 mL d'acide sulfurique concentré à l'aide d'une pipette graduée de 1 mL.</p> <p>Munir le ballon d'un réfrigérant à eau et homogénéiser avec un agitateur magnétique.</p> <p>Chauffer le contenu du ballon à reflux pendant une heure.</p> <p>Comme dans l'étude précédente sur l'estérification, titrer la quantité d'ions H^+ dans 0,5 mL d'acide sulfurique. Soit $V_{1\text{éq}}$ le volume à l'équivalence.</p> <p>Puis déterminer, également comme précédemment, la quantité d'ions H^+ présents dans 5 mL d'un prélèvement du mélange réactionnel d'hydrolyse à l'état final. Soit $V_{2\text{éq}}$ le volume équivalent correspondant.</p>	<ul style="list-style-type: none"> • La forte agitation permet de mettre en contact les phases aqueuses et organiques. • On chauffe pour atteindre plus rapidement l'état d'équilibre, objet de cette étude.

CALCUL DE LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE K DE LA RÉACTION D'ESTÉRIFICATION

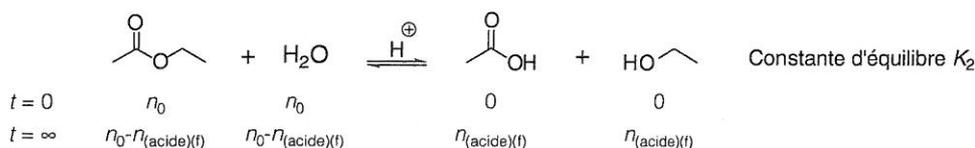
Le principe du calcul est le même.

On trouve l'inverse de la constante d'équilibre de la réaction d'estérification, ce qui était attendu.

A la différence de la réaction dans le sens direct, la température d'ébullition est moindre au début de l'hydrolyse ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) qu'au début de l'estérification ($80 \text{ }^\circ\text{C}$) car les constituants du mélange sont différents. De plus, ceux-ci ne sont pas miscibles. La réaction évolue donc avec une vitesse différente au début de chaque expérience, mais, à l'équilibre, le système chimique est identique quel que soit le sens par lequel il a été atteint.

RÉSULTATS

Équation chimique et tableau d'avancement



Une expérience a conduit aux volumes $V_{1\text{éq}} = 18,0 \text{ mL}$ et $V_{2\text{éq}} = 16,7 \text{ mL}$. De plus, $V_{\text{tot}} = 25 + 4,6 + 0,5 = 30,1 \text{ mL}$.

D'où :

$$n_{\text{Hcat}} = 1,00 \times 18,0 \cdot 10^{-3} = 18,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{et } n_{\text{H}(f)} = 1,00 \times 16,7 \cdot 10^{-3} \times 30,1 \cdot 10^{-3} / 5,00 \cdot 10^{-3} = 100,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{soit } n_{(\text{acide})}(f) = n_{(\text{alcool})}(f) = 100,5 \cdot 10^{-3} - 18,0 \cdot 10^{-3} = 82,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{et } n_{(\text{ester})}(f) = n_{(\text{eau})} = n_0 - n_{(\text{acide})}(f) = 256 \cdot 10^{-3} - 82,5 \cdot 10^{-3} = 174 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{Il en résulte une constante d'équilibre } K_2 = \frac{82,5^2}{174^2} = 0,22 = \frac{1}{K_1}.$$

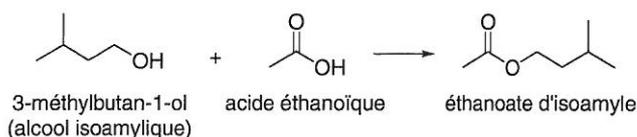
BIBLIOGRAPHIE

E. SARLO ; P. SVORONOS ; P. KULAS (1990). « Calculation of equilibrium constant in esterification reactions ». *J. Chem. Educ.*, 67, p. 796.

5.1.3 Déplacement d'équilibre par élimination de l'eau formée

Durée	Difficulté
3	2

Déplacer l'équilibre d'une réaction consiste à modifier un ou plusieurs paramètres intensifs ou extensifs de façon à favoriser la formation d'un produit désiré. En chimie organique, cela correspondra la plupart du temps à jouer sur la température¹, la concentration² ou la mise en excès d'un réactif ou en défaut d'un produit. L'expérience proposée ci-dessous se situe dans ce dernier cas. Il s'agit de déplacer l'équilibre d'estérification en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation. Le dispositif utilisé s'appelle un tube décanteur de Dean-Stark. Son fonctionnement repose sur le principe de la distillation d'un hétéroazéotrope³. Il s'agit ici de l'hétéroazéotrope eau/cyclohexane.



1. Loi de Van't Hoff, à p et V constant : une élévation de la température déplace l'équilibre dans le sens de la réaction endothermique.
2. Un acide faible dans l'eau est bien plus ionisé s'il est très dilué.
3. Un azéotrope est un mélange (ici binaire, mais ça peut être ternaire, quaternaire...) de composition définie distillant à température constante. Sur un diagramme $T = f$ (fraction molaire), l'azéotrope correspond à un extremum commun aux courbes de rosée (courbe supérieure) et d'ébullition (courbe inférieure). Si l'azéotrope contient deux phases à l'état liquide, il est appelé hétéroazéotrope. Par nature, la phase vapeur de l'azéotrope est homogène.

Techniques expérimentales : utilisation d'un Dean Starck ; utilisation d'une ampoule à décanter.

Produits chimiques : 3-méthylbutan-1-ol (alcool isoamylique ; $M = 88,1 \text{ g.mol.L}^{-1}$; $d = 0,8$) ; acide éthanoïque (acide acétique glacial ; $M = 60,1 \text{ g.mol.L}^{-1}$; $d = 1,05$) ; acide sulfurique (pur ; $M = 98,07$, $d = 1,84$) ; cyclohexane ; solution saturée d'hydrogencarbonate de sodium ; sulfate de sodium anhydre.

Matériel : ballons bicol et monocol (100 mL) ; extracteur de Dean Stark ; réfrigérant ; agitateur magnétique chauffant ; pipettes graduées ($2 \times 10 \text{ mL}$) ; pipette jaugée (5 mL) ; burette ; erlenmeyer ($2 \times 100 \text{ mL}$) ; éprouvette graduée (25 mL) ; entonnoir ; bain d'huile ; ampoule à décanter ; dispositif d'évaporation des solvants.

REMARQUE PRÉLIMINAIRE À LA SYNTHÈSE

Le facteur cinétiquement déterminant de cette réaction est l'élimination de l'eau. Celle-ci est favorisée si le milieu réactionnel bout fortement (bain chauffant à $130 \text{ }^\circ\text{C}$), et si la vapeur produite par ce chauffage ne se condense pas avant d'atteindre le tube décanter. Pour cela, il est recommandé de calorifuger le tube de verre qui amène les vapeurs au tube latéral en le recouvrant de papier aluminium.

Mode opératoire

Assembler l'appareil de Dean-Stark avec un ballon bicol de 100 mL. Remplir de cyclohexane le collecteur latéral (partie droite sur la figure 5.3).

En utilisant un entonnoir, introduire par le col latéral du ballon :

- 11,0 mL de 3-méthylbutan-1-ol (0,1 mol),
- 6,0 mL d'acide éthanoïque (0,1 mol),
- 15 mL de cyclohexane.

Retirer l'entonnoir et ajouter, à l'aide d'une pipette graduée, **goutte à goutte et sous vive agitation**, 1,00 mL d'acide sulfurique concentré.

Mettre à reflux (bain d'huile à $130 \text{ }^\circ\text{C}$).

Calorifuger (avec une feuille d'aluminium par exemple) le tube en verre qui conduit les vapeurs vers le réfrigérant à eau.

Observer que le liquide qui se forme dans la partie latérale du Dean-Stark forme deux phases.

Quand le volume d'eau recueilli est stable (au bout de 45 minutes à une heure), arrêter le chauffage.

Mesurer le volume d'eau.

Commentaires

- Le remplissage du collecteur latéral au début de l'expérience permet au volume du système chimique de ne pas être modifié lors du reflux.

- On se place dans les proportions équimolaires d'acide et d'alcool pour ne pas être dans la situation où l'équilibre est déplacé par excès de l'un des réactifs.

- On opère ainsi pour que le mélange soit le plus homogène possible : une forte concentration locale d'acide sulfurique conduit à des réactions parasites (dont la déshydratation de l'alcool).

- La phase inférieure est l'eau extraite sous forme d'hétéroazéotrope. C'est le point essentiel qui permet de mettre en évidence, d'une part, l'avancement de la réaction et, d'autre part, l'extraction d'un des produits de la réaction : l'eau.

- On attend 0,1 mol d'eau soit 1,8 mL. On récupère 2 mL car la phase aqueuse récupérée contient un peu d'alcool et d'acide carboxylique.

Constante d'équilibre K_2

$V_{2\text{éq}} = 16,7 \text{ mL}$. De plus,

mol

l

10^{-3} mol

.

rium constant in esteri-

formée

Durée	Difficulté
3	2

plusieurs paramètres doit désiré. En chimie la température¹, la produit. L'expérience l'équilibre d'esté- Le dispositif utilisé se sur le principe de la eau/cyclohexane.

L

amyle

place l'équilibre dans le

naire... de composition (on molaire), l'azéotrope (périeure) et d'ébullition appelé hétéroazéotrope.

Verser le mélange dans une ampoule à décanter et laver la phase organique avec 20 mL d'eau distillée. Récupérer la phase organique dans un erlenmeyer et y ajouter 20 mL d'une solution saturée de NaHCO_3 . Agiter et séparer les deux phases à l'aide de l'ampoule à décanter. Sécher la phase organique sur sulfate de sodium anhydre, filtrer par gravité et évaporer le cyclohexane sous pression réduite dans un ballon taré. Peser le brut de réaction et calculer le rendement.

- La réaction de neutralisation de l'acide restant dans la phase organique génère un dégagement de CO_2 . On effectue donc cette opération dans un erlenmeyer et non dans une ampoule à décanter.

- Attention à ne pas trop évaporer l'ester lors de cette opération.

RÉSULTATS

Une expérience a conduit à l'obtention de 9,68 g (74 mmol) d'éthanoate d'isoamyle ($\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$; $M = 130,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; rdt = 74 %).

MONTAGE

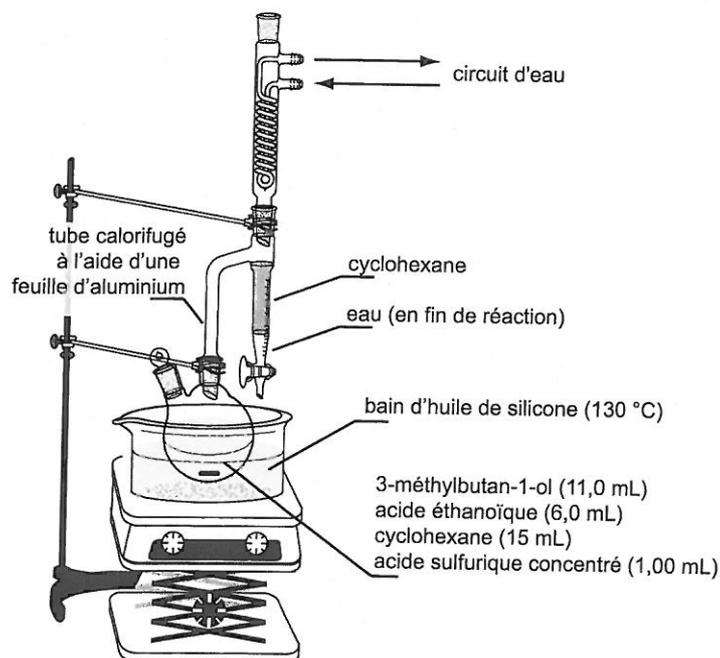


Figure 5.3 Synthèse de l'éthanoate d'éthyle en utilisant un appareil de Dean-Stark.

CARACTÉRISATION DU PRODUIT

Spectroscopie IR (Figure 5.4) : le produit ne présente aucune absorption au-dessus de $3\,000 \text{ cm}^{-1}$ (zone correspondant aux vibrations des liaisons O-H), mais un pic à $1\,745 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique d'une liaison C=O d'une fonction ester.

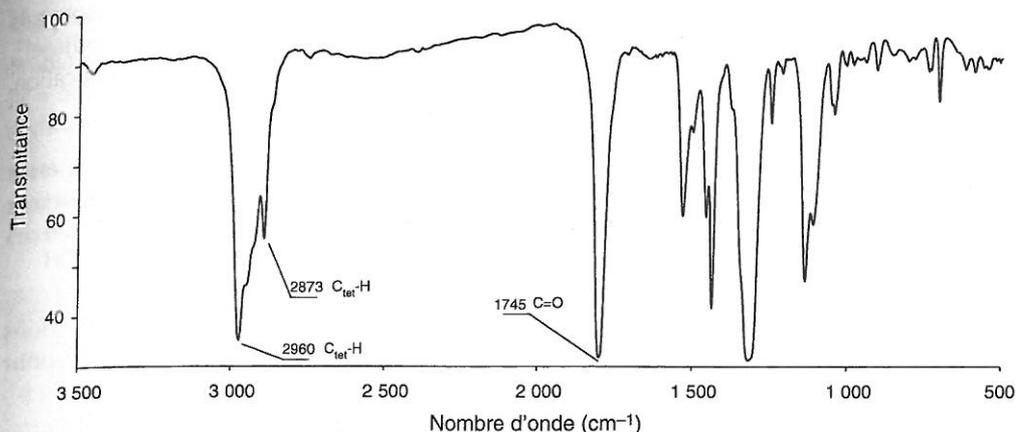


Figure 5.4 Spectre d'absorption IR de l'éthanoate d'isoamyle.

COMMENTAIRES

Ce mode opératoire peut être adapté à de nombreux acides et alcools¹.

On doit distinguer l'avancement de la réaction et son rendement. L'avancement est de 100 % (ce qui signifie que l'équilibre a été totalement déplacé), car le volume d'eau dans le Dean Stark n'évolue plus et il n'y a plus de trace d'alcool visible en spectroscopie IR. Le rendement est de 74 % : il correspond à ce que l'on obtient effectivement en fin de réaction et prend en compte non seulement l'avancement de la réaction, mais aussi les pertes lors des extractions, lavages et évaporation.

L'hétéroazéotrope cyclohexane/eau bout à 69,8 °C avec une composition de 8,5 % d'eau. Pour l'expérience d'estérification ci-dessus, ces valeurs doivent être utilisées avec prudence car il ne s'agit pas d'un mélange binaire puisque l'acide, l'alcool et l'ester sont également présents. L'observation de l'eau effectivement extraite montre cependant que l'azéotrope intervient. Lors du chauffage, le 3-méthylbutan-1-ol et l'acide éthanoïque font également partie de la phase vapeur et ne sont pas séparés, car il n'y a pas de colonne à distiller. Toutefois, comme ils sont solubles dans le cyclohexane, ils retournent dans le ballon.

5.2 SYNTHÈSE D'UN BIODIESEL PAR TRANSESTÉRIFICATION

Durée	Difficulté
3	3

Parmi les nombreuses idées proposées afin de trouver un substitut au pétrole, la synthèse d'un ester, qui servirait de carburant, à partir d'huiles végétales a été expérimentée avec succès. Cette méthode présente trois avantages : tout d'abord, c'est une voie de recyclage des huiles usagées ; ensuite, le carburant synthétisé ne contient pas de composé soufré et ne participe donc pas à la formation des pluies acides ; enfin, le carbone rejeté dans l'atmosphère lors de l'utilisation du carburant est une restitution du CO₂ fixé lors de la croissance de la plante. Un tel carburant ne participe donc pas à l'augmentation de l'effet de serre.

1. Ne pas prendre un ester trop volatil comme le méthanoate de méthyle par exemple.

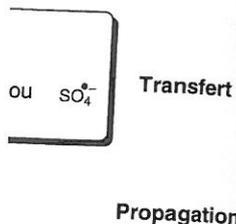
neutralisation de l'acide
base organique génère
de CO₂. On effectue
on dans un erlenmeyer
npoule à décanter.

pas trop évaporer
opération.

éthanoate d'isoamyle

Figure 5.3 Synthèse
de l'éthanoate d'éthyle
en utilisant un appareil
de Dean-Stark.

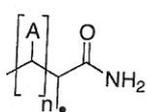
dessus de
1745 cm⁻¹,



le radical dont
n en deux étapes.

rupture de chaîne par

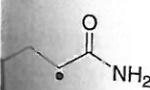
is régiosélectives (tête-
car l'électron célibataire



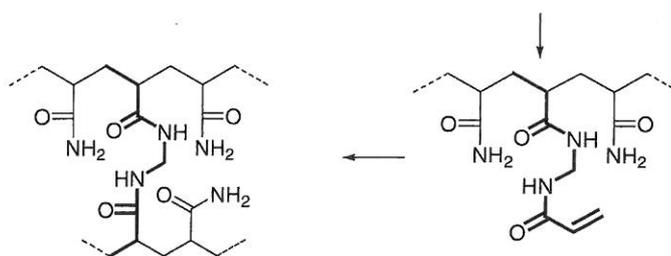
minoritaire

entre les ions peroxy-
dation d'un atome N
in des atomes d'azote
tome de carbone avec
on côté, l'ion peroxy-
lectron il se forme un
tion radicalaire).

ent de la quantité de
écule sert en effet à



ma le passé comme absor-
ne propriété: mécaniques
pour la culture de
polymériques grâce



Le N,N' -méthylènebisacrylamide est l'agent réticulant de cette polymérisation. Plus sa quantité dans le milieu est élevée, plus les ramifications entre les chaînes sont nombreuses, construisant de ce fait un réseau tridimensionnel géométriquement contraint. Cela se traduit macroscopiquement par le durcissement du gel.

Le rapport entre les quantités d'agent réticulant et de monomère dépend de l'utilisation souhaitée du matériau. Un rapport élevé améliore par exemple les propriétés mécaniques du polymère produit, ou crée une matrice compacte susceptible d'emprisonner des enzymes. Au contraire un rapport faible conduit à un polymère peu réticulé qui peut se déformer et ainsi absorber beaucoup d'eau.

BIBLIOGRAPHIE

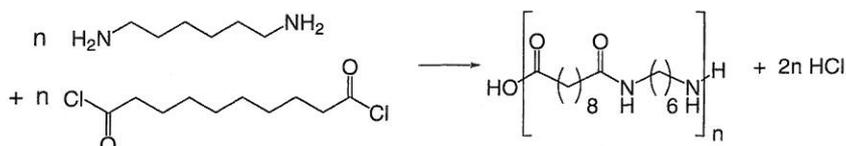
D. Ades (1984). « Initiation aux réactions de polymérisations : copolymérisation des acrylamides en solution aqueuse », *Bull. Un. Phys.*, 83, 664.

7.3 RÉACTION DE POLYCONDENSATION : LE NYLON

Durée	Difficulté
2	2

Comme il a été détaillé en introduction, les réactions de polycondensation diffèrent des réactions de polyaddition par le type de monomère, par la façon dont grandit la chaîne et par le fait que, souvent, elle s'accompagne de l'élimination d'un des produits de la réaction. Un exemple historique de polycondensation a été la préparation des polyamides de la famille des nylons. Ceux-ci peuvent être produits par réaction d'un dichlorure d'acide avec une diamine. Leur nom précise le nombre d'atomes de carbone de chaque réactif. Le nylon-6,10 est préparé ici par polycondensation d'une diamine qui possède 6 atomes de carbone (l'hexane-1,6-diamine) et d'un dichlorure d'acide qui en possède 10 (le chlorure de l'acide décandioïque, communément appelé, chlorure de sébacoyl).

BILAN



Technique expérimentale : manipulation qualitative.

Produits chimiques : chlorure de l'acide décandioïque (chlorure de sébacoyl ; $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}_2$; $M = 239,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $d = 1,12$) ; hexan-1,6-diamine ($\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$; $M = 116,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; hydroxyde de sodium (NaOH ; $M = 40,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ; dichlorométhane.