

ESTERIFICATION

ALCOOL PROPYLIQUE NORMAL — ACIDE FORMIQUE

Dans ce qui suit, les réactions d'estérification seront suivies par dosage à intervalles réguliers de temps de l'acide formique restant par la soude normale en présence de phénolphthaleïne.

I. — Quantités équimoléculaires d'alcool et d'acide.

Pour réaliser le mélange équimoléculaire :

$$\left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ cm}^3 \text{ C}_3 \text{ H}_7 \text{ OH } (d = 0,79) \quad \frac{0,79 \times 10}{60} \approx 0,132 \text{ mole} \\ 5 \text{ cm}^3 \text{ H CO}_2 \text{ H } (d = 1,22) \quad \frac{1,22 \times 5}{46} \approx 0,132 \text{ mole} \end{array} \right.$$

Le mélange est fait à l'instant initial $t = 0$ et à la température de référence Θ choisie qui est maintenue aussi constante que possible pendant toute la durée d'une réaction.

Les prélèvements sont faits toutes les 10 minutes (1 cm³) et le dosage par la soude normale donne directement le nb de moles d'acide restant en 1/1 000^e à 70°, les résultats suivants ont été obtenus :

t en minutes	nb (1/1 000 ^e) moles acide restant	nb (1/1 000 ^e) moles ester formé	moles d'ester ramenées à 1 mole initial acide
0	9	0	0
5	7,2	1,8	0,20
15	5,2	3,8	0,42
25	4,6	4,4	0,49
35	4,3	4,7	0,52
45	4,1	4,9	0,54
55	3,9	5,1	0,566
65	3,85	5,15	0,572
75	3,8	5,2	0,577

On voit qu'au bout de 75 mn la limite de la réaction est pratiquement atteinte et voisine de 0,58 mole. On est

encore très loin de l'asymptote 0,66 qu'il faudrait un temps s pour atteindre à cette température.

Les mesures effectuées à $\Theta = 17^\circ$ (température de la salle) n'ont pas donné de résultats permettant l'établissement d'une courbe, la réaction étant trop lente à cette température (0,15 mole d'ester formé en 75 mn = limite pratique).

A $\Theta = 45^\circ\text{C}$ la vitesse est notablement + grande (0,43 mole d'ester en 75 mn).

En ce qui concerne la réalisation pratique, deux précautions essentielles doivent être prises.

— à aucun moment n'introduire de l'eau dans le mélange ou le prélèvement, ce qui faciliterait l'hydrolyse.

— Pour obtenir un dosage précis stopper la réaction dans le prélèvement : pour cela le bécher dans lequel s'effectue le dosage est placé dans la glace fondante ce qui permet d'obtenir un virage net de la phtaléine.

II. — Action catalytique de l'acide sulfurique.

L'action catalytique de H_2SO_4 est très nette. (1 cm³ H_2SO_4 normal dans le mélange).

A 17°C en 75 mn 0,30 mole d'ester formé au lieu de 0,15 à la même température sans catalyse.

A 70°C , la vitesse de réaction est considérablement augmentée puisque dès le 1^{er} prélèvement la limite précédente sans catalyse est presque atteinte.

III. — Etude de la réaction dans le cas de proportions non stoechiométriques.

A 70°C pour un mélange de 2 moles alcool pour 1 mole d'acide on a obtenu les résultats suivants :

temps t en minutes	ester formé en mole/mole acide
5	0,400
15	0,633
25	0,672
35	0,705
45	0,733
55	0,740
65	0,744

limite pratique de la réaction.

Avec des quantités équimoléculaires on aurait une limite pour un temps ∞ de $\frac{2}{3}$ mole ce qui correspond à une constante d'équilibre :

$$K = \frac{\frac{\frac{2}{3}}{v} \times \frac{\frac{2}{3}}{V}}{\frac{\frac{1}{3}}{v} \times \frac{\frac{1}{3}}{V}} = 4$$

Cette constante ne dépendant que de la température, on aura pour 2 moles alcool et 1 mole acide, si n est la concentration en ester à l'équilibre :

$$\frac{n^2}{(2-n)(1-n)} = K = 4.$$

$$\text{D'où : } 3n^2 - 12n + 8 = 0 \quad n \simeq 0,845$$

Telle serait avec ces conditions initiales, la concentration en ester au bout d'un temps infini.

IV. — *Vitesse de la réaction.*

Il n'est pas possible d'effectuer une mesure au départ de la réaction par une méthode volumétrique la vitesse étant alors très grande et la concentration variant de façon notable pendant la durée du prélèvement.

La pente de la tg en un point quelconque donne la vitesse à l'instant correspondant par exemple

Point 0,2 mole ester \rightarrow on obtient $V \approx 0,03$ mole/mn

on a d'autre part : $V = K [a]^\alpha [b]^\beta = K [a]^{\alpha+\beta}$
(puisque concentrations égales).