

Chapitre 1 : L'équilibre estérification - hydrolyse.

Objectifs :

- Reconnaître dans la formule d'une espèce chimique organique les groupes caractéristiques : $-OH$, $-CO_2H$, $-CO_2R$;
- Écrire l'équation des réactions d'estérification et d'hydrolyse ;
- À partir de la formule semi-développée d'un ester, retrouver les formules de l'acide carboxylique et de l'alcool correspondants ;
- Savoir nommer les esters comportant cinq atomes de carbone au maximum ;
- Savoir que les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre et que les transformations associées à ces réactions sont lentes ;
- Savoir qu'un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans figurer dans l'équation de la réaction et sans modifier l'état d'équilibre du système ;
- Savoir que l'excès de l'un des réactifs et / ou l'élimination de l'un des produits déplace l'état d'équilibre du système dans le sens direct.

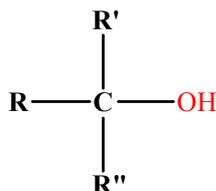
I. Qu'est-ce qu'un ester ?

I.1. Rappels sur la famille des alcools

Les alcools constituent une famille de composés organiques dans laquelle un carbone tétraédrique de la chaîne principale porte le **groupe caractéristique hydroxyle** : $-OH$.

Le carbone qui porte le groupe caractéristique s'appelle le **carbone fonctionnel**.

La **classe d'un alcool** diffère selon le nombre d'atomes de carbone qui est lié au carbone fonctionnel. On distingue :



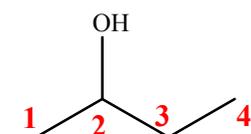
R' et $R'' = H$ ou groupe alkyl

- Les **alcools primaires** où R' et R'' sont des atomes d'hydrogènes H
- Les **alcools secondaires** où R' est un atome d'hydrogène H et R'' est un groupe alkyl
- Les **alcools tertiaires** où R' et R'' sont des groupes alkyls identiques ou différents

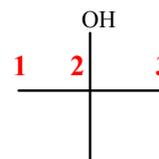
La nomenclature des alcools est similaire à celle des alcanes en remplaçant la terminaison « -e » par « -ol » et en précisant l'**indice de position** de la fonction alcool qui doit être le plus petit :

Alcan-**indice**-OL

Ex :



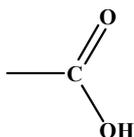
Butan-2-ol
Classe Secondaire



2-Méthylpropan-2-ol
Classe tertiaire

I.2. Rappels sur la famille des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques constituent une famille de composés organiques dans laquelle on retrouve le **groupe caractéristique carboxyle** :

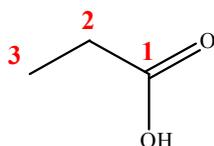


L'hydrogène porté par l'oxygène est « acide ».

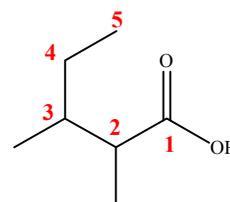
La nomenclature des acides carboxyliques est similaire à celle des alcanes en remplaçant la terminaison « -e » par « **-oïque** » et en ajoutant le terme « **acide** » au début :

ACIDE alcanOÏQUE

Ex :

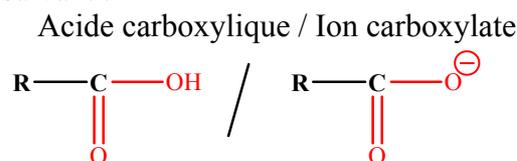


Acide propanoïque



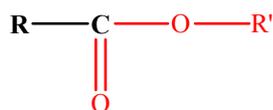
Acide-2,3-diméthylpentanoïque

Remarque : Les acides carboxyliques présentent un caractère acide en solution aqueuse. Le couple acido-basique est le suivant :



I.3. Les esters

Les esters constituent une famille de composés organiques, généralement odorantes (cosmétologie, parfumerie, arôme naturel...) dont la formule générale est :



R et R' = groupes alkyls

La nomenclature des esters se déduit de la façon suivante :

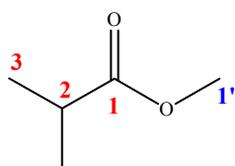
1) La première partie de la molécule désigne la **chaîne carbonée contenant le carbone lié aux atomes d'oxygène**. On en déduit le nom de l'alcane correspondant auquel on **supprime le préfixe « -e »** et on ajoute le suffixe « **-oate** ».

Attention à bien prendre en compte le carbone porteur des oxygènes !

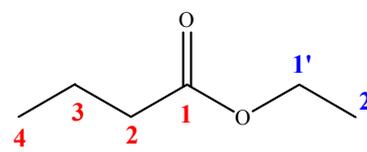
2) La deuxième partie de la molécule (le groupement R') correspond à un **groupe alkyl** auquel on **ajoute la terminaison « -e »** :

AlcanOATE D'ALKYLE

Ex :



2-Méthylpropanoate de méthyle

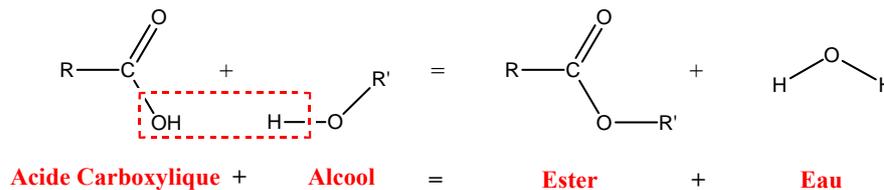


Butanoate d'éthyle

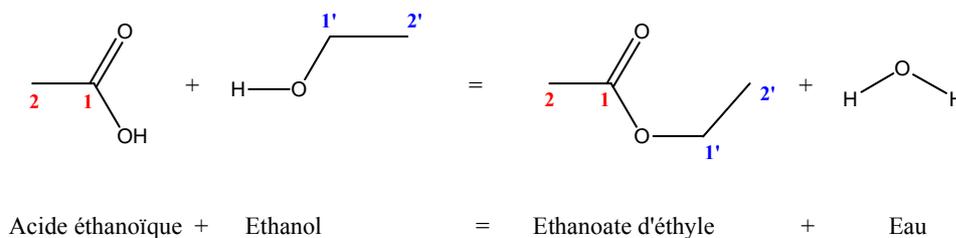
II. Comment caractériser les réactions d'estérification et d'hydrolyse ?

II.1. Réaction entre un acide carboxylique et un alcool

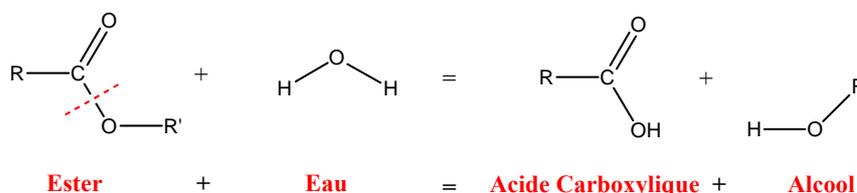
La réaction entre un acide carboxylique et un alcool conduit à la formation d'un ester et d'eau. Cette réaction s'appelle **réaction d'estérification** :



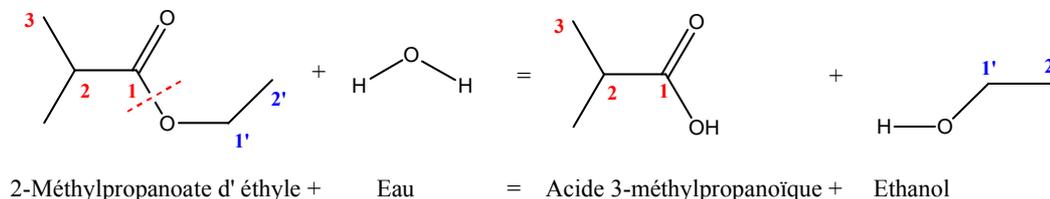
Ex :



La réaction inverse s'appelle **réaction d'hydrolyse de l'ester** :



Ex :

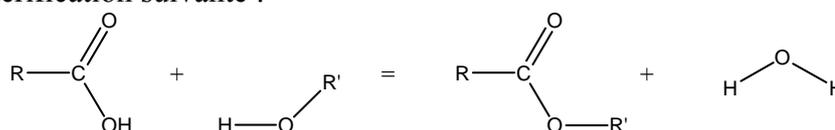


II.2. Caractéristiques de la réaction d'estérification

Considérons un mélange initial de n_0 moles d'acide carboxylique avec n_0 moles d'alcool primaire.

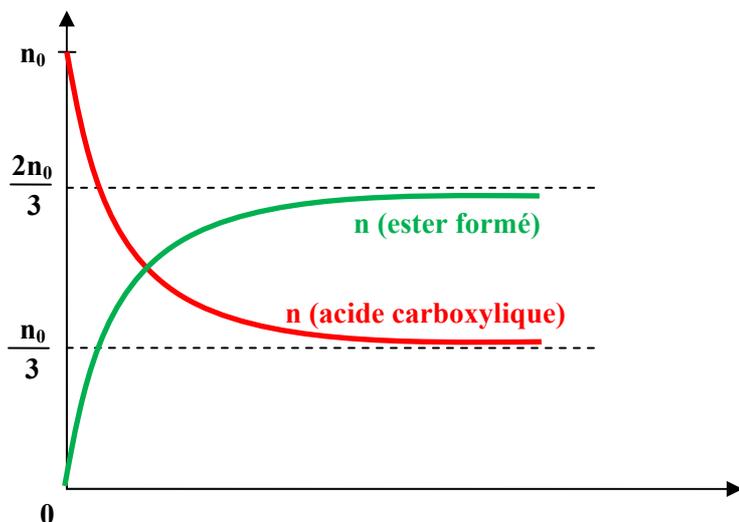
Le mélange est donc **équimolaire** c'est-à-dire **dans les proportions stœchiométriques**.

Soit la réaction d'estérification suivante :



	Acide carboxylique +	Alcool	=	Ester	+	eau
E.I.	n_0	n_0		0		0
E.F.	$\frac{n_0}{3}$	$\frac{n_0}{3}$		$\frac{2 \cdot n_0}{3}$		$\frac{2 \cdot n_0}{3}$

Expérimentalement on trace la courbe donnant l'évolution de la quantité de matière en ester formé et en acide carboxylique en fonction du temps :

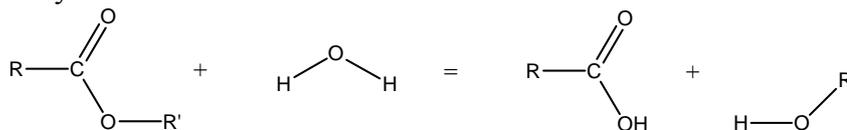


La réaction d'estérification est une transformation lente et limitée !

II.3. Caractéristiques de la réaction d'hydrolyse des esters

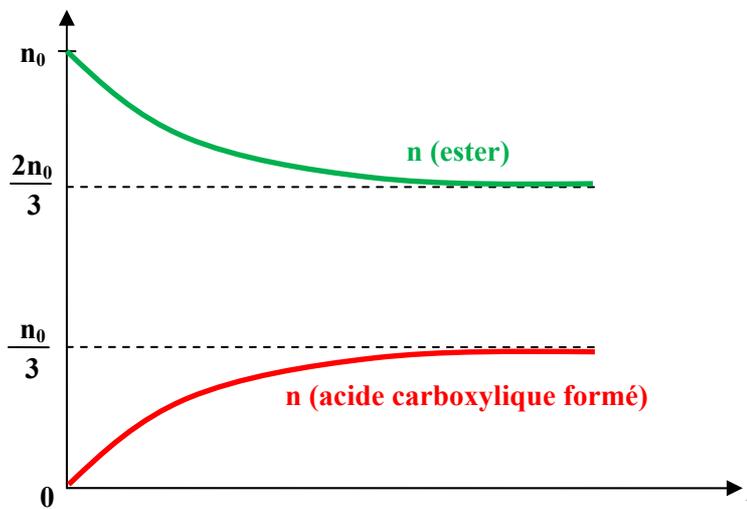
Considérons également un **mélange équimolaire** contenant n_0 moles d'ester et n_0 moles d'eau.

Soit la réaction d'hydrolyse d'un ester :



	Ester	+ Eau	= Acide carboxylique	+ Alcool
E.I.	n_0	n_0	0	0
E.F.	$n_0 - x_{\text{éq}} = \frac{2 \cdot n_0}{3}$	$n_0 - x_{\text{éq}} = \frac{2 \cdot n_0}{3}$	$x_{\text{éq}} = \frac{n_0}{3}$	$x_{\text{éq}} = \frac{n_0}{3}$

La courbe expérimentale de l'évolution des quantités de matière en ester et en acide carboxylique formé est la suivante :

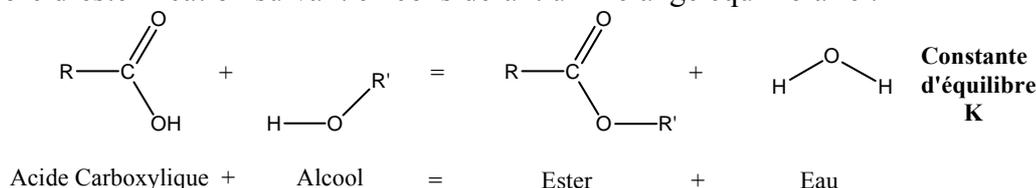


La réaction d'hydrolyse des esters est une transformation lente et limitée !

Les deux réactions conduisent **toutes les deux au même état d'équilibre chimique** (qui est un équilibre dynamique : les espèces continuent de se transformer d'un point de vue microscopique alors que d'un point de vue macroscopique les concentrations n'évoluent plus).
Les réactions d'estérification et d'hydrolyse se produisent simultanément et sont inverses l'une de l'autre.

II.4. Constante d'équilibre

Soit l'équilibre d'estérification suivant en considérant un mélange équimolaire :



L'état d'équilibre est atteint lorsque la vitesse d'estérification est exactement égale à la vitesse d'hydrolyse de l'ester formé.

La constante d'équilibre de la réaction s'écrit :

$$K = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq}} \times [\text{eau}]_{\text{éq}}}{[\text{acide carboxylique}]_{\text{éq}} \times [\text{alcool}]_{\text{éq}}} = \frac{\frac{n_{\text{ester, éq}}}{V} \times \frac{n_{\text{eau, éq}}}{V}}{\frac{n_{\text{acide carboxylique, éq}}}{V} \times \frac{n_{\text{alcool, éq}}}{V}}$$

soit

$$\mathbf{K} = \frac{n_{\text{ester, éq}} \times n_{\text{eau, éq}}}{n_{\text{acide carboxylique, éq}} \times n_{\text{alcool, éq}}} \quad (\text{V ne varie pas au cours de la transformation})$$

Attention : L'eau est un produit de réaction, ce n'est pas le solvant !!!!

Dans le cas d'un mélange équimolaire contenant n_0 moles d'acide carboxylique avec n_0 moles d'alcool primaire on aurait :

$$K = \frac{\frac{2n_0}{3} \times \frac{2n_0}{3}}{\frac{n_0}{3} \times \frac{n_0}{3}} = 4$$

$$\frac{x_{\text{éq}}^2}{(n_0 - x_{\text{éq}})^2} = 4$$

soit $\frac{x_{\text{éq}}}{(n_0 - x_{\text{éq}})} = 2$ (la solution -2 est impossible) d'où $3x_{\text{éq}} = 2n_0$ donc $x_{\text{éq}} = \frac{2n_0}{3}$

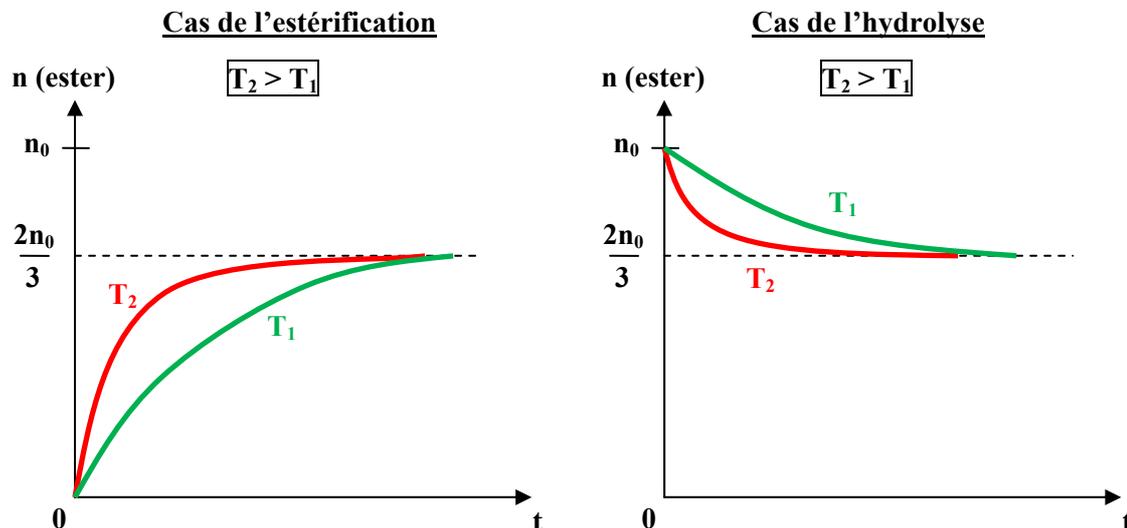
III. Quels sont les facteurs qui influencent cet équilibre ?

III.1. Influence de la température

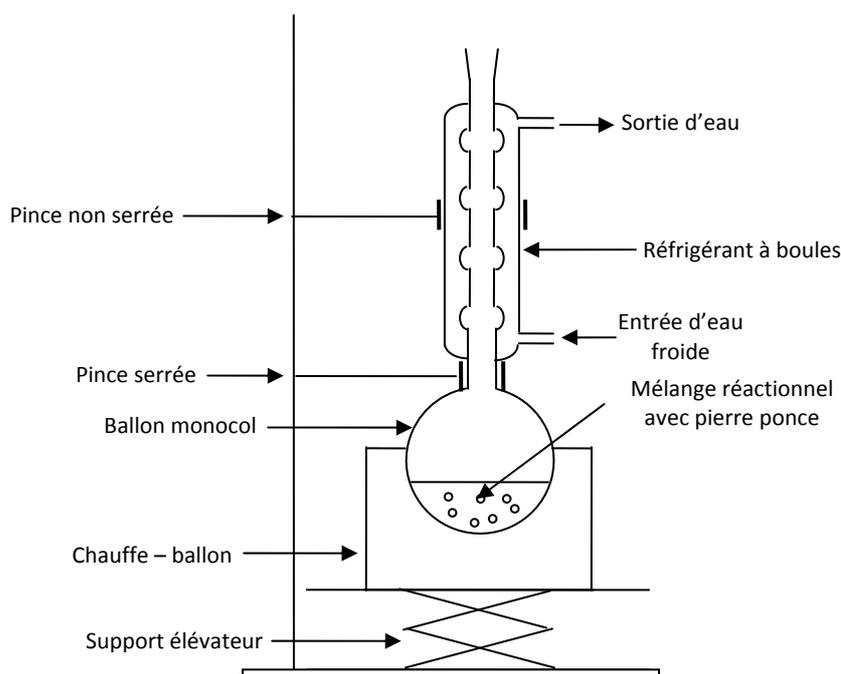
Une élévation de la température permet d'atteindre plus rapidement l'état final d'équilibre. Cependant cet état d'équilibre est identique à celui obtenu lorsque la transformation se fait à température ambiante.

Autrement dit la valeur constante d'équilibre K n'est pas modifiée lorsqu'on augmente la température !

On dit que l'équilibre d'estérification – hydrolyse est **athermique** (K ne varie pas en fonction de T).
La température est uniquement un facteur cinétique.



Pour réaliser la **synthèse en augmentant la température** on peut utiliser un **montage à reflux**.

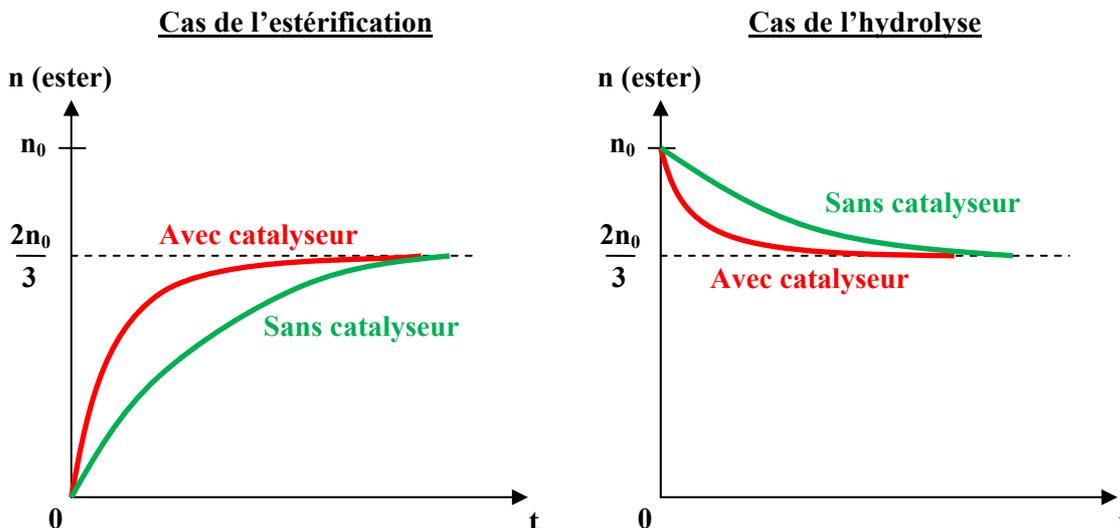


III.2. Influence d'un catalyseur

Un catalyseur est une **espèce qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans être consommé par celle-ci** : sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction ni dans l'expression de la constante d'équilibre !

La présence d'un catalyseur, en général acide, permet d'atteindre l'équilibre chimique d'estérification – hydrolyse plus rapidement sans le modifier.

K reste le même avec ou sans catalyseur.
Le catalyseur est uniquement un facteur cinétique.



III.3. Influence de la nature des réactifs

a) Notion de rendement

Le rendement expérimental η de la synthèse d'une espèce E est défini par la relation suivante :

$\eta(\%) = \frac{n(E)_{\text{exp}}}{n(E)_{\text{théo}}} \times 100$ ou $\eta(\%) = \frac{m(E)_{\text{exp}}}{m(E)_{\text{théo}}} \times 100$	η : sans unité, rendement de la synthèse $n(E)_{\text{exp}}$: en mol, quantité de matière de produit E obtenue expérimentalement $n(E)_{\text{théo}}$: en mol, quantité de matière de produit E obtenue si la transformation était totale
	$m(E)_{\text{exp}}$: en g, masse de produit E obtenue expérimentalement $m(E)_{\text{théo}}$: en g, masse de produit E obtenue si la transformation était totale

b) Influence de l'acide carboxylique

La nature de l'acide carboxylique n'a aucune influence sur le rendement de l'estérification.

c) Influence de la classe de l'alcool

La classe de l'alcool aura une influence sur le rendement de l'estérification.

Selon la classe de l'alcool on obtiendra des rendements d'estérification différents :

- pour un alcool primaire : $\eta \approx 67\%$
- pour un alcool secondaire : $\eta \approx 60\%$
- pour un alcool tertiaire : $\eta \approx 5\%$

IV. Comment améliorer le rendement d'une estérification ?

IV.1. Ajout d'un réactif en excès

Considérons l'équilibre suivant à la température T constante :

	Acide carboxylique	+	Alcool primaire	=	Ester	+	Eau
E.I.	1,2 mol		1,0 mol		0,0 mol		0,0 mol
E.F.	$n_{\text{acide,éq}} = 1,2 - x_{\text{éq}}$		$n_{\text{alcool,éq}} = 1,0 - x_{\text{éq}}$		$n_{\text{ester,éq}} = x_{\text{éq}}$		$n_{\text{eau,éq}} = x_{\text{éq}}$

Le quotient de réaction à l'état initial est :

$$Q_{r,i} = \frac{n_{\text{ester},i} \times n_{\text{eau},i}}{n_{\text{acide carboxylique},i} \times n_{\text{alcool},i}} = 0$$

La constante de cet équilibre pour un alcool primaire est :

$$K = \frac{n_{\text{ester,éq}} \times n_{\text{eau,éq}}}{n_{\text{acide carboxylique,éq}} \times n_{\text{alcool,éq}}} = \frac{x_{\text{éq}}^2}{(1,2 - x_{\text{éq}}) \cdot (1,0 - x_{\text{éq}})} = 4,0$$

Comme $Q_{r,i} < K$, le système va donc évoluer spontanément dans le sens direct de l'équation vers l'état final (d'équilibre).

Calculons la valeur de $x_{\text{éq}}$ et déterminons le rendement :

$$x_{\text{éq}}^2 = 4,0 \times (1,2 - x_{\text{éq}}) \times (1,0 - x_{\text{éq}})$$

$$x_{\text{éq}}^2 = 4,0 \times (1,2 - 2,2 \times x_{\text{éq}} + x_{\text{éq}}^2)$$

$$x_{\text{éq}}^2 = 4,8 - 8,8x_{\text{éq}} + 4x_{\text{éq}}^2$$

$$0 = 4,8 - 8,8x_{\text{éq}} + 3x_{\text{éq}}^2$$

En résolvant l'équation du 2nd degré on trouve :

$x_{\text{éq}} = 2,2$ mol ce qui est impossible

et

$x_{\text{éq}} = 0,72$ mol

Or si on était parti d'un mélange équimolaire $n_0 = 1,0$ mol on aurait $x'_{\text{éq}} = 0,67$ mol (c.f. II.4.)

Comme $x'_{\text{éq}} < x_{\text{éq}}$: le système va réagir en consommant davantage d'acide carboxylique et en formant davantage d'ester et d'eau.

L'alcool primaire est le réactif limitant donc si la réaction était totale on aurait : $x_{\text{max}} = 1,0$ mol

Le rendement de l'estérification sera donc : $\eta(\%) = \frac{x_{\text{éq}}}{x_{\text{max}}} \times 100 = \frac{0,72}{1,0} = 72\%$

Le rendement de la formation de l'ester a donc augmenté ($\eta \approx 67\%$ pour un alcool primaire c.f. III.3.)

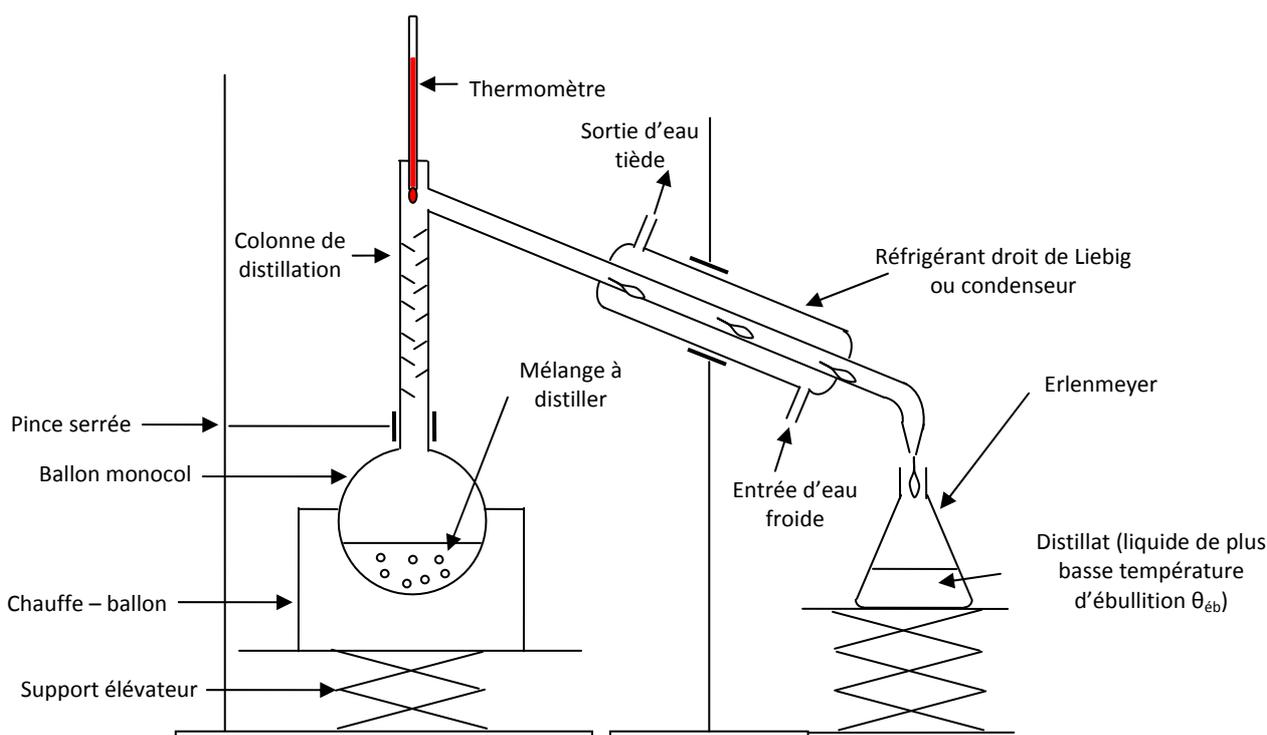
L'ajout d'un réactif en excès par rapport à l'autre provoque un déplacement d'équilibre vers la formation des produits.

Le rendement va alors augmenter.

IV.2. Élimination d'un produit

Pour **augmenter le rendement** de l'estérification on peut également procéder à l'élimination d'un produit au fur et à mesure de sa formation grâce :

- à un **montage de distillation** (souvent on distille l'ester formé au fur et à mesure).



- à un **montage de DEAN – STARK** (pour éliminer l'eau).

Montage Figure 9 p 210