



# PARTIE D : COMMENT LE CHIMISTE CONTROLE T-IL LES TRANSFORMATIONS DE LA MATIERE ?

## Chapitre 12 : Les réactions d'estérification et d'hydrolyse

### Pré requis :

- ✓ La chimie organique de 1<sup>ère</sup> S : notions de groupes caractéristiques, alcool, acide carboxylique  
...

### Connaissances et savoir-faire exigibles :

- (1) Reconnaître dans la formule d'une espèce chimique organique les groupes caractéristiques : – OH, – CO<sub>2</sub>H, – CO<sub>2</sub>R, – CO – O – CO – (Voir chapitre 13).
- (2) Écrire l'équation des réactions d'estérification et d'hydrolyse.
- (3) À partir de la formule semi-développée d'un ester, retrouver les formules de l'acide carboxylique et de l'alcool correspondants.
- (4) Savoir nommer les esters comportant cinq atomes de carbone au maximum.
- (5) 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.
- (6) 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.
- (7) 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.

### Introduction :

Comme le nom de la partie D le confirme, on va travailler sur le contrôle des transformations de la matière, et pour se faire il est commode de prendre un exemple : ici nous allons nous intéresser à la formation ou la destruction d'un nouveau type de composé organique : l'ester.

### I Un nouveau groupe caractéristique, une nouvelle famille chimique :

Nous avons vu en seconde une molécule particulièrement odorante, que nous avons extrait de la nature et que l'on a synthétisée : c'était l'**acétate de linalyle** ou essence de lavandin. Cette molécule est un **ester**.

#### 1) Définition :

Les esters sont des composés organiques qui possèdent le groupe caractéristique –COO–.

Ils forment des **composés du type R-COO-R'** où :

- R est **soit une chaîne carbonée, soit un hydrogène**.
- R' est **une chaîne carbonée**.

Ces esters sont généralement obtenus par **réaction entre un acide et un alcool**.

#### 2) Obtention et nomenclature <sup>(1), (3) et (4)</sup> :

##### a. Obtention des esters :

- Ces esters peuvent être obtenus en laboratoire par **réaction entre un acide RCOOH et un alcool R'OH**.

Cette réaction se nomme l'estérification, nous l'étudierons par la suite.



➤ Ceci nous indique que d'après la formule de l'ester, nous pouvons **retrouver les acide et alcool qui ont servis à sa préparation** :

- ✓ **L'acide fournit le groupe R**, relié au carbone qui porte les deux oxygène.
- ✓ **L'alcool fournit le groupe R'**, relié à l'oxygène simplement lié avec le carbone

b. Nomenclature :

Nous allons donc utiliser les noms des acide et alcool pour composer le nom de l'ester :

- ✓ Nous **commencerons par nommer l'acide (R)** en lui ajoutant la terminaison « **-ate** ».
- ✓ On ajoutera la **particule « de »**.
- ✓ On **finira par nommer l'alcool (R')** en lui ajoutant la terminaison « **-yle** ».

Ex :

L'acétate de linalyle est un ester obtenu en laboratoire par réaction entre l'acide acétique (éthanoïque) et le linalol.

c. Applications :

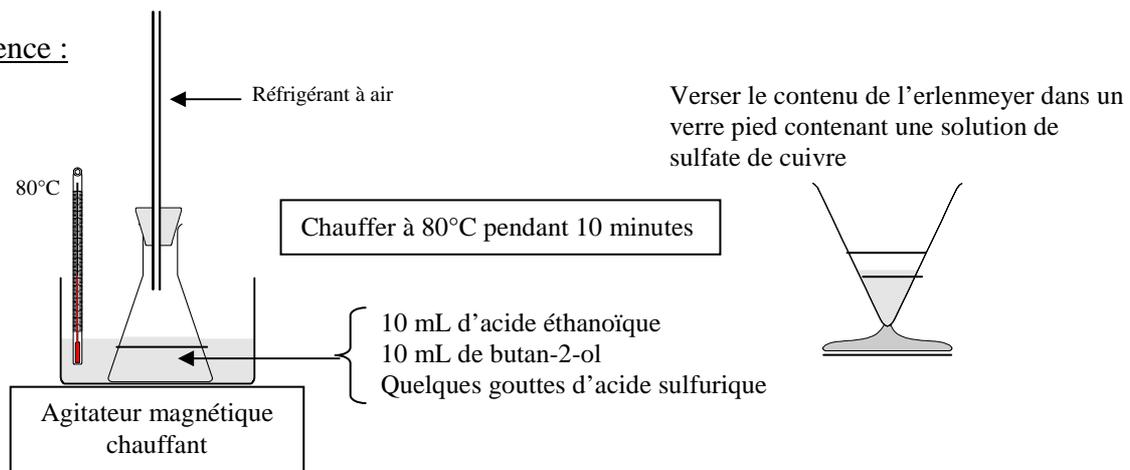
Donner la formule semi-développée du méthanoate d'éthyle et les réactifs utilisés pour l'obtenir en laboratoire.

Donner le nom et la formule semi-développée de l'ester obtenu par réaction entre l'acide 2-méthylpropanoïque et le 1-méthylpropan-2-ol.

## II La réaction d'estérification :

1) Mise en évidence expérimentale :

a. Expérience :



b. Observations :

On obtient au bout d'une dizaine de minutes un **liquide non miscible** à la solution de sulfate de cuivre qui présente une odeur fruitée.

c. Interprétations :

- Alors que le mélange réactionnel initial est soluble dans l'eau, en fin de manipulation, on obtient un **produit non miscible : il y a bien eu réaction**.  
((De plus, on peut relever le pH au début de la manipulation et à la fin pour voir que celui-ci à augmenter, signe de la disparition de l'espèce acide.)) à tester.
- **L'odeur fruitée** nous renseigne sur la nature du produit obtenu, il s'agit bien d'un **ester**.

2) Caractéristiques de cette réaction :

- a. La **réaction est lente** (l'odeur de fruit ne se ressent pas instantanément dès le mélange des réactifs), **c'est pourquoi nous avons chauffé le mélange et ajouté un catalyseur**.



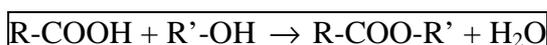
b. **Cette réaction est limitée**, il n'y a donc pas de réactif limitant. On peut montrer qu'en partant d'un mélange équimolaire de réactifs, on obtient 60% de la quantité d'ester que l'on aurait obtenu si la réaction était totale. Ceci étant vrai quelque soit la durée de la transformation.

Attention, **le rendement est différent selon la classe de l'alcool utilisé** en réactif : On a 67% de rendement avec un primaire alors que l'on n'a que 5% pour un alcool tertiaire.

c. Ainsi on peut définir la notion de **rendement** de cette réaction :  
**C'est le rapport entre le nombre de moles d'ester effectivement obtenu par le nombre de moles d'ester que l'on aurait obtenu si la réaction avait été totale.**

$$\eta = \frac{n_{\text{ester obtenu}}}{n_{\text{ester réaction totale}}}$$

3) Equation de la réaction modélisant la transformation <sup>(2)</sup>:

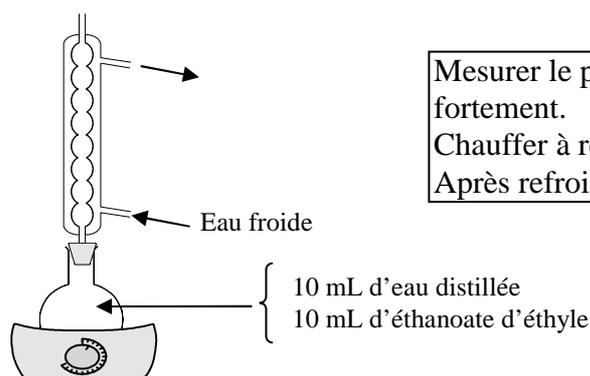


La flèche permet juste d'indiquer qu'au départ, on met en présence l'acide et l'alcool pour réaliser l'estérification

### III La réaction d'hydrolyse :

1) Mise en évidence expérimentale :

a. Expérience :



Mesurer le pH ; après avoir agité les réactifs fortement.  
Chauffer à reflux pendant 1 heure.  
Après refroidissement, mesurer le pH

b. Observation :  
Le pH en fin de manipulation a diminué.

c. Interprétations :  
Ceci traduit l'apparition d'un acide ce qui prouve qu'il y a bien eu réaction entre l'eau et l'ester.

2) Caractéristiques de cette réaction :

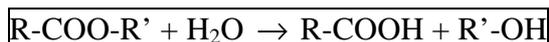
- La diminution de l'acidité ne se fait pas instantanément, ce qui prouve que la **réaction est lente**. C'est pour ça que la réaction se fait avec un montage de chauffage à reflux.
- Cette **réaction est limitée**, quand on part d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau, on **obtient environ en acide le 1/3 de la quantité d'acide qu'on obtiendrait si la réaction était totale**.

Le **rendement** de cette réaction est de 33% pour un ester issu d'un alcool primaire, mais **varie selon la classe de l'alcool**. Il passe à 40% pour un ester issu d'alcool secondaire et à 95% pour un ester issu d'alcool tertiaire.

Exercices n°12,14,19  
et 22 p 260/261



3) Equation de la réaction modélisant la transformation <sup>(2)</sup> :



**IV Etat d'équilibre concernant les réactions d'estérification et d'hydrolyse :** *Fiche élève*

1) Etude expérimentale :

a. Principe :

Pour étudier cet équilibre, on va suivre l'évolution de **mélanges équimolaires**, d'acide éthanoïque et d'éthanol d'une part, et d'éthanoate d'éthyle et d'eau d'autre part. Marcellin **Berthelot** et Péan de saint Gilles ont réalisé ces études en procédant comme suit :

- On enferme les différents mélanges dans des **ampoules scellées**.
- On les place dans un **même milieu**, par exemple à une température de 100°C, à une **date précise** choisie comme étant  $t = 0$ .
- On sort alors une ampoule à la date à laquelle on veut connaître l'état du système et **on détermine la quantité de matière d'acide restant ou formée par titrage**.
- Ainsi, on peut **connaître l'état du système à l'aide des tableaux d'avancement** :

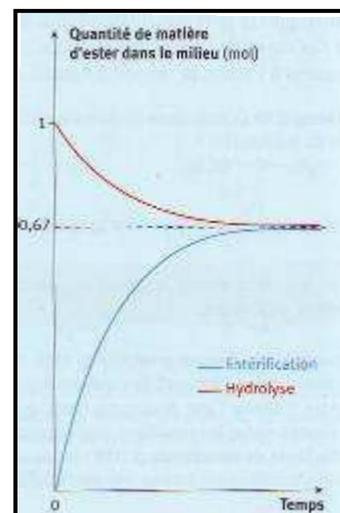
Equation de la réaction d'estérification		R-COOH	+	R'-OH	→	R-COO-R'	+	H <sub>2</sub> O
Etat	Avancement t (mol)							
Initial	0	n		n		0		0
En cours	x	n - x		n - x		x		x
Etat d'équilibre	$x_{\text{éq}}$	$n - x_{\text{éq}}$		$n - x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$		$x_{\text{éq}}$

La **quantité de matière d'acide à l'équilibre est  $n_a = n - x_{\text{éq}}$ , on obtient donc  $x_{\text{éq}}$**  et les autres quantités de matière des réactifs et/ou des produits.

En effectuant le même travail sur le tableau d'avancement relatif à l'hydrolyse, on comprend que **nous obtiendrons l'avancement de la réaction directement avec la quantité de matière d'acide** dans l'état d'équilibre.

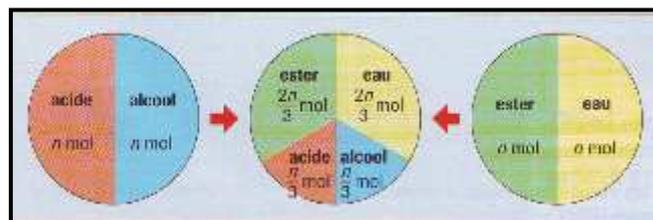
b. Résultats :

Si nous traçons la courbe, pour les réactions d'estérification et d'hydrolyse, de la **quantité de matière d'ester présente dans le milieu en fonction du temps**, Nous obtenons la courbe ci-contre (en partant de mélanges équimolaires contenant une mole de chaque réactif) :



c. Conclusion :

- Ces courbes ont été obtenues pour un **temps de réaction de 200 heures environ**, ce qui prouve une nouvelle fois la **lenteur des deux réactions**.
- Nous voyons aussi que **les deux réactions admettent une limite** : il y a **toujours 67% d'ester dans le milieu à l'état d'équilibre**. On peut schématiser cela de la façon suivante :

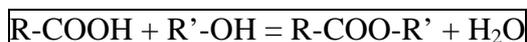


*Fin fiche élève*



2) Equation de l'état d'équilibre et constante d'équilibre <sup>(5)</sup> :

- D'après les équations écrites en II3) et III3) et les résultats expérimentaux, on voit que les **deux réactions d'estérification et d'hydrolyse, toutes deux lentes, sont inverses et se limitent l'une l'autre.**
- Elles conduisent toutes les deux vers **le même état d'équilibre**, atteint quand la **réaction directe et la réaction inverse s'effectuent à la même vitesse.**
- On écrit cet état d'équilibre de la manière suivante :



- Et, par exemple **pour la réaction d'estérification**, la constante d'équilibre s'écrit :

$$\boxed{K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{n_{\text{ester}} \times n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \times n_{\text{alcool}}}}$$

Remarques :

- ✓ On rappelle qu'un quotient de réaction s'écrit avec des concentrations, mais qu'ici, le volume du mélange réactionnel est V et les concentration des différentes espèces s'écrivent  $n_i/V$ . Ainsi le volume disparaît.
- ✓ La grande différence avec ce que nous avons vu jusqu'à maintenant, c'est que **nous ne sommes plus en solution aqueuse : l'eau n'est plus en excès** et devient un réactif ou un produit à part entière.  
**Sa quantité de matière apparaît donc dans la constante d'équilibre.**

*Fin fiche élève*

**V Comment contrôler les réactions d'estérification et d'hydrolyse ?**

1) Contrôle de la vitesse <sup>(6)</sup> :

- Vu que ces réactions sont lentes, il est **intéressant industriellement de pouvoir augmenter leur vitesse**. Pour cela nous pouvons jouer sur **deux paramètres** :
  - ✓ Comme nous l'avons vu dans le chapitre 3, **augmenter la température** du système permet généralement d'augmenter la vitesse des réactions qui y ont lieu.
  - ✓ Nous pouvons **aussi ajouter une espèce dans le milieu, qui ne va pas intervenir dans la réaction** (elle n'apparaît pas dans l'équation de la réaction) **mais qui a pour but d'augmenter la vitesse** de celle-ci : **une telle espèce s'appelle un catalyseur.**  
Ex : les ions  $\text{H}^+$  apportés par l'acide sulfurique catalysent la réaction d'estérification (voir II.1.) mais aussi celle d'hydrolyse.
- **Attention, ces deux paramètres ne permettent de contrôler que cinétiquement les réactions, elles n'ont aucune influence sur la constante d'équilibre de la réaction donc sur le taux d'avancement à l'équilibre.**

Remarques :

Nous pouvons le comprendre pour ce qui est du catalyseur, mais pour la température, celle-ci a théoriquement une influence sur K. Et même nous avons dit dans le chapitre 6 que K ne dépendait que de la température.

**Ceci est une particularité des réactions d'estérification et d'hydrolyse qui sont athermiques, c'est à dire qui ne dégagent ni n'absorbent pas de chaleur : alors leur K ne dépend que très peu de la température.**

2) Contrôle de l'état final : peut-on modifier le rendement des réactions ?

En effet, un industriel ne se contentera pas d'un rendement de 67% pour l'obtention d'un ester, il voudra utiliser ses réactifs pour obtenir, à partir d'eux, 100% de produits. Son but est donc de trouver la recette pour obtenir des réactions totales.

a. Quelles sont les méthodes à utiliser ?

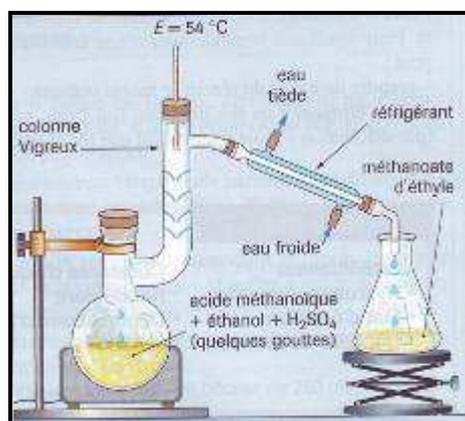
- Il peut tout d'abord faire un **choix judicieux au niveau des réactifs** : on a vu qu'en **utilisant les différentes classes d'alcool**, les réactions avaient un rendement plus ou moins élevé.
- Il peut aussi gérer la **quantité de matière initiale des réactifs** qu'il va mettre en présence :

Regardons le résultat du taux d'avancement de la réaction d'estérification en fonction de la proportion des réactifs :

Composition du mélange initial (mol)	acide	5	2	1	1	1
	alcool	1	1	1	2	5
Taux d'avancement à l'équilibre (%)		95	85	67	85	95

Nous voyons donc que **mettre un des réactifs en excès dans l'état initial est très avantageux pour obtenir un bon rendement**. On choisira bien sûr le moins cher.

- Enfin, il peut **éliminer un des produits de la réaction au cours de sa formation** : L'industriel va alors utiliser un montage expérimental permettant de séparer le produit dès sa formation. Le montage de distillation paraît alors tout à fait approprié :



Lors de l'estérification par exemple, l'ester qui a une température d'ébullition faible par rapport à l'eau, l'acide et l'alcool, va passer dans la colonne Vigreux à l'état gazeux, puis va passer dans le réfrigérant où, avant de retomber dans l'erenmeyer se transforme en liquide.

b. Pourquoi ses méthodes fonctionnent-elles ?

- Pour ce qui est de la classe de l'alcool utilisé, nous n'en parlerons pas car c'est une histoire de réactivité, trop complexe à expliquer.
- Regardons l'expression du quotient de réaction dans l'état d'équilibre (pour l'estérification) :

$$K = Q_{r, \text{éq}} = \frac{(n_{\text{ester}})_{\text{éq}} \times (n_{\text{eau}})_{\text{éq}}}{(n_{\text{acide}})_{\text{éq}} \times (n_{\text{alcool}})_{\text{éq}}}$$



- ✓ Si, alors que le système est dans son état d'équilibre, **on rajoute une quantité de réactif** (soit de l'acide soit de l'alcool), alors **on fait diminuer le  $Q_r$  qui devient inférieur au  $K$ , le système évolue alors dans le sens direct** (sens de la consommation de réactif).
- ✓ De la même manière, **si on élimine un des produits** de la réaction (l'ester ou l'eau), **alors le  $Q_r$  diminue et devient inférieur à  $K$ , alors le système évolue dans le sens direct** pour compenser cette élimination.

Exercices n°7,18 et 22 p 277/281