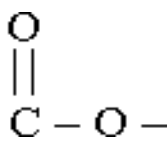


Chap 13 - Estérification - hydrolyse

I) Famille des esters :

1) Molécule :



Le groupe caractéristique ester est :

La formule d'un ester est : $\text{R-CO-O-R}'$ où R est un atome d'hydrogène ou une chaîne carbonée et R' est une chaîne carbonée.

Un ester est le produit de la réaction entre un acide carboxylique et un alcool .

On retrouve donc dans la formule d'un ester un groupe d'atomes venant de l'acide carboxylique (groupe carboxylate: R-COO-) et un groupe alkyle R' - venant de l'alcool $\text{R}'\text{-OH}$.

Un ester se présente donc comme un carboxylate d'alkyle, la nomenclature s'en déduit.

Nomenclature :

Le nom de l'ester est issu des noms de l'acide carboxylique et de l'alcool formant l'ester.

Ester	Acide	Alcool	Famille
propanoate de méthyle	acide propanoïque	méthanol	Nom
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-O-CH}_3$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-OH}$	$\text{CH}_3\text{-OH}$	Formule

Le 1^{er} terme est obtenu avec le nom de l'acide en changeant oïque en oate.

Le 2^{eme} terme est obtenu avec le nom de l'alcool en changeant anol en yle.

2) Propriétés des esters :

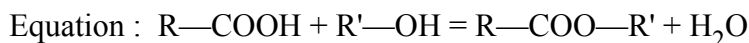
Les esters sont souvent liquides (à pression et température usuelles), assez volatils, à odeur fruitée et très peu solubles dans l'eau (contrairement aux acides et aux alcools dont ils dérivent).

A l'état naturel, on les trouve dans les essences d'origine végétale utilisées dans les parfums.

II) Estérification et hydrolyse de l'ester :

1) Equation de la réaction :

L'**estérification** est la réaction entre un acide carboxylique R-COOH et un alcool R'-OH conduisant à la formation d'un ester R-COO-R' et d'eau.



L'hydrolyse de l'ester entre l'ester et l'eau conduit à un alcool et à un acide carboxylique.

C'est la réaction inverse de l'estérification. Elle se produit simultanément à l'estérification.



2) Propriétés des réactions d'estérification et d'hydrolyse de l'ester :

Ces deux réactions sont **lentes**, **limitées** par l'hydrolyse de l'ester formé et **athermiques** (elles ne nécessitent pas d'énergie et ne dégagent pas d'énergie).

Elles conduisent à la même composition finale que l'on utilise un mélange équimolaire d'acide et d'alcool (estérification) ou un mélange équimolaire d'eau et d'ester (hydrolyse).

3) Etude expérimentale :

a) Estérification :

On mélange l'acide carboxylique et l'alcool et on chauffe à reflux en présence d'un catalyseur contenant des ions H^+ .

Attention, le mélange initial ne contient pas d'eau qui n'est pas ici un solvant.

On dose régulièrement l'acide restant afin de déterminer l'avancement x .

Equation chimique		$\text{R—COOH} + \text{R'—OH} = \text{R—COO—R'} + \text{H}_2\text{O}$			
Etat du système	Avancement	Quantité de	matière	En mol	
Etat initial	0	n_{acide}	n_{alcool}	0	0
En cours de transformation	x	$n_{\text{acide}} - x$	$n_{\text{alcool}} - x$	x	x
Etat final	x_f	$n_{\text{acide}} - x_f$	$n_{\text{alcool}} - x_f$	x_f	x_f

D'après l'équation, le réactif limitant est celle dont la quantité initiale n_0 est la plus faible.

$$x_{\max} = n_0 \cdot \text{Taux d'avancement} : \tau = x / x_{\max}$$

Au bout d'un certain temps, x est constant, on a atteint l'état d'équilibre : $\tau_{\text{éq}} \approx 67\%$ (par ex)

A l'équilibre, les 2 réactions se compensent, leurs vitesses sont les mêmes.

$$\text{Quotient de réaction} : Q_r = [\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}] / ([\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}])$$

$$Q_r = (n_{\text{ester}} \cdot n_{\text{eau}}) / (n_{\text{acide}} \cdot n_{\text{alcool}})$$

Attention, ici l'eau n'est pas le solvant, on le considère donc comme un produit quelconque et on doit le faire intervenir dans le quotient de réaction.

$$\text{La constante d'équilibre} : K = Q_{r \text{ éq}} = [\text{RCOOR}']_{\text{éq}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} / ([\text{RCOOH}]_{\text{éq}} \cdot [\text{R}'\text{OH}]_{\text{éq}})$$

$$K = (n_{\text{ester éq}} \cdot n_{\text{eau éq}}) / (n_{\text{acide éq}} \cdot n_{\text{alcool éq}})$$

b) Hydrolyse d'un ester :

$$Q_r = [\text{RCOOH}] \cdot [\text{R}'\text{OH}] / ([\text{RCOOR}'] \cdot [\text{H}_2\text{O}]) = (n_{\text{acide}} \cdot n_{\text{alcool}}) / (n_{\text{ester}} \cdot n_{\text{eau}})$$

IV. Influence de facteurs sur les réactions d'estérification et d'hydrolyse des esters :

1) Influence de la température :

Une modification de la température du milieu réactionnel est sans influence sur le taux d'avancement final. Cela est dû au fait que ces réactions sont athermiques.

La constante d'équilibre est indépendante de la température, contrairement à beaucoup d'autres transformations.

Pour l'estérification et l'hydrolyse d'un ester, une élévation de la température du milieu réactionnel augmente la vitesse de réaction. L'équilibre est atteint plus rapidement, sans que la composition du mélange à l'équilibre soit modifiée.

La température est un facteur cinétique.

On peut aussi abaisser la température pour ralentir ou stopper la réaction.

2) Influence d'un catalyseur :

Un catalyseur est une espèce chimique, ajouté au milieu réactionnel, qui augmente la vitesse de réaction sans la modifier.

Les ions oxonium H_3O^+ (ou H^+) catalysent aussi bien l'estérification que l'hydrolyse de l'ester.

Un catalyseur permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre sans changer la composition du milieu réactionnel à l'équilibre puisque qu'il catalyse les 2 réactions.

3) Influence du mélange réactionnel initial :

Le taux d'avancement final et la composition du système à l'équilibre dépendent de la composition initiale du système.

Par rapport au réactif limitant, plus la quantité de matière de l'autre réactif (en excès) est importante, plus le taux d'avancement final est grand, donc plus il y a d'ester formé.

Ceci est aussi valable pour l'hydrolyse de l'ester

Le rendement de l'estérification est le rapport entre la quantité de matière d'ester obtenue n_{ester} et celle n_{max} que l'on obtiendrait si la réaction était totale . $\eta = n_{\text{ester}} / n_{\text{max}}$

Rappel : taux d'avancement : $\tau = x_f / x_{\text{max}}$

Pour améliorer le rendement par rapport au réactif limitant d'une estérification on utilisera un large excès de l'autre réactif.

Pour améliorer le rendement de l'hydrolyse d'un ester on utilisera un large excès d'eau.

Pour améliorer le rendement d'une réaction limitée, on peut aussi éliminer au fur et à mesure un des produits formés, ainsi Q_r n'atteint jamais la constante d'équilibre K et l'équilibre est déplacé dans le sens direct.

5) Influence de la nature des réactifs

Le rendement de l'estérification dépend peu du choix de l'acide carboxylique utilisé. Par contre la classe de l'alcool est déterminante .

Dans le cas d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, le rendement est de 67 % pour un alcool primaire, 60% pour un alcool secondaire et 5% pour un alcool tertiaire.

©Sciences Mont Blanc

Fiche réalisée par P.Bourton

Pour en savoir plus <http://montblancsciences.free.fr>