

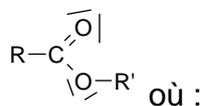
I La réaction d'estérification

1. Formule générale

Les esters sont des composés organiques qui possèdent le groupe



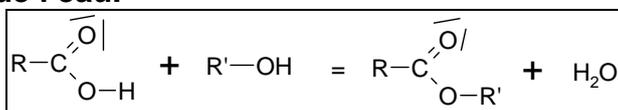
Ils forment des **composés du type**



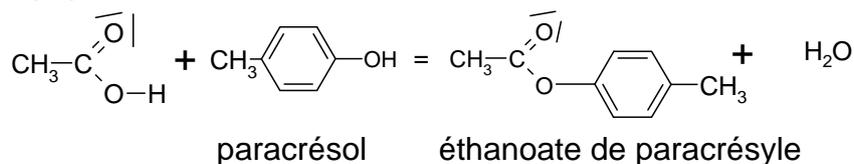
- R est soit une chaîne carbonée (groupe alkyle), soit un hydrogène.
- R' est une chaîne carbonée.

2. Formation des esters

La réaction d'estérification est la réaction entre un acide carboxylique et un alcool conduisant à un ester et de l'eau.



Dans un phénol, le groupe hydroxyle est porté par un carbone trigonal. On peut synthétiser un ester à partir d'un phénol :



3. Nomenclature

La terminaison « oïque » de l'acide carboxylique est remplacée par « oate » puis on complète par « de » ou « d' » suivi du nom du groupe alkyle.

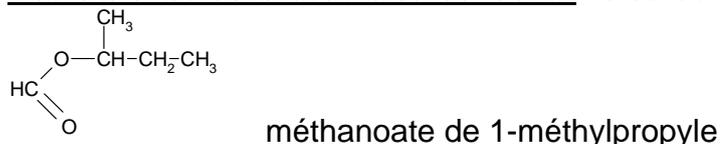
Exemple :



Numérotation de la chaîne carbonée R : le carbone lié à deux atomes d'oxygène porte le numéro 1.

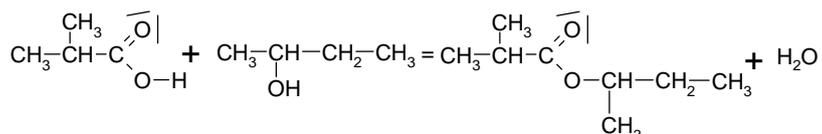


Numérotation de la chaîne carbonée R' : le carbone lié à l'atome d'oxygène porte le numéro 1.



exemple : L'éthanoate de linalyle (odeur de lavande) est obtenu à partir d'acide éthanoïque et de linalol.

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



2-méthylpropanoate de 1-méthylpropyle

4. Propriété des esters

Les esters sont utilisés comme arômes odorants dans l'industrie alimentaire et dans la parfumerie.
Exemple : éthanoate de pentyle : ester à odeur de poire

5. Caractéristique de la réaction d'estérification

- La réaction d'estérification est athermique : elle n'est ni exothermique, ni endothermique.
- La réaction d'estérification est lente.
- Cette réaction est limitée.

	acide carboxylique +	alcool primaire =	ester +	eau
état initial	n_0	n_0	0	0
en cours	n_0-x	n_0-x	x	x
état final	$\frac{n_0}{3}$	$\frac{n_0}{3}$	$\frac{2n_0}{3}$	$\frac{2n_0}{3}$

Pour un mélange stœchiométrique d'acide carboxylique et d'un alcool primaire, $x_f = \frac{2n_0}{3}$

Pour un mélange stœchiométrique d'acide carboxylique et d'alcool secondaire, $x_f = \frac{3n_0}{5}$

Pour un mélange stœchiométrique d'acide carboxylique et d'alcool tertiaire, $x_f = \frac{n_0}{20}$

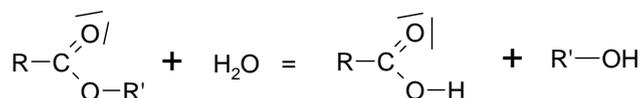
Le rendement ρ d'une transformation chimique est le rapport de la quantité de matière de produit obtenu expérimentalement sur la quantité de matière que l'on obtiendrait si la réaction était totale.

Classe de l'alcool	Rendement de l'estérification
I	67 %
II	60 %
III	5 %

II La réaction d'hydrolyse

1. Définition

La réaction d'hydrolyse d'un ester est la réaction entre l'eau et un ester conduisant à un acide carboxylique et un alcool.



2. Caractéristique de la réaction d'hydrolyse

- La réaction d'hydrolyse est athermique.
- La réaction d'hydrolyse est lente.
- Cette réaction est limitée.

	ester +	eau =	acide carboxylique +	alcool primaire
état initial	n_0	n_0	0	0
en cours	n_0-x	n_0-x	x	x
état final	$\frac{2n_0}{3}$	$\frac{2n_0}{3}$	$\frac{n_0}{3}$	$\frac{n_0}{3}$

Pour un ester issu d'un alcool primaire, $x_f = \frac{n_0}{3}$

Pour un ester issu d'un alcool secondaire, $x_f = \frac{2n_0}{5}$

Pour un ester issu d'un alcool tertiaire, $x_f = \frac{95n_0}{100}$

	Rendement de l'hydrolyse
ester issu d'un alcool I	33 %
ester issu d'un alcool II	40 %
ester issu d'un alcool III	95 %

III Estérification-hydrolyse : un état d'équilibre

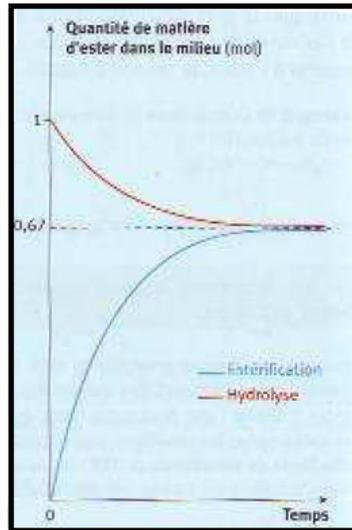
1. Etude expérimentale

Protocole de Péan de Saint Gilles et Marcellin Berthelot :

On suit 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.

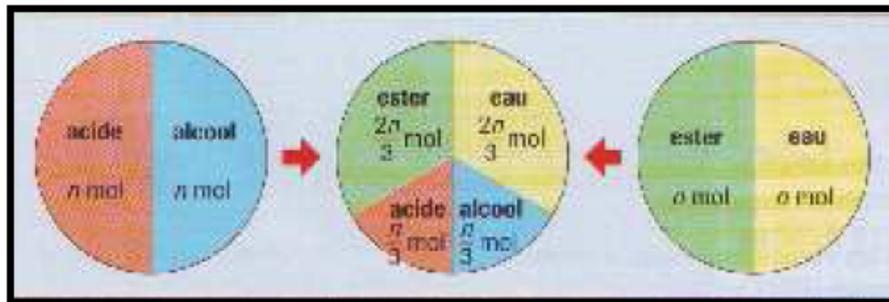
- On enferme les différents mélanges dans des ampoules scellées.
- On les place dans un même milieu, par exemple à une température de 100°C, à une date précise choisie comme étant $t = 0$.
- On sort alors une ampoule à la date à laquelle on veut connaître l'état du système et on détermine la quantité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

A l'aide de la **quantité de matière d'acide à l'équilibre**, on obtient donc x_{eq} et les autres quantités de matière des réactifs et/ou des produits.



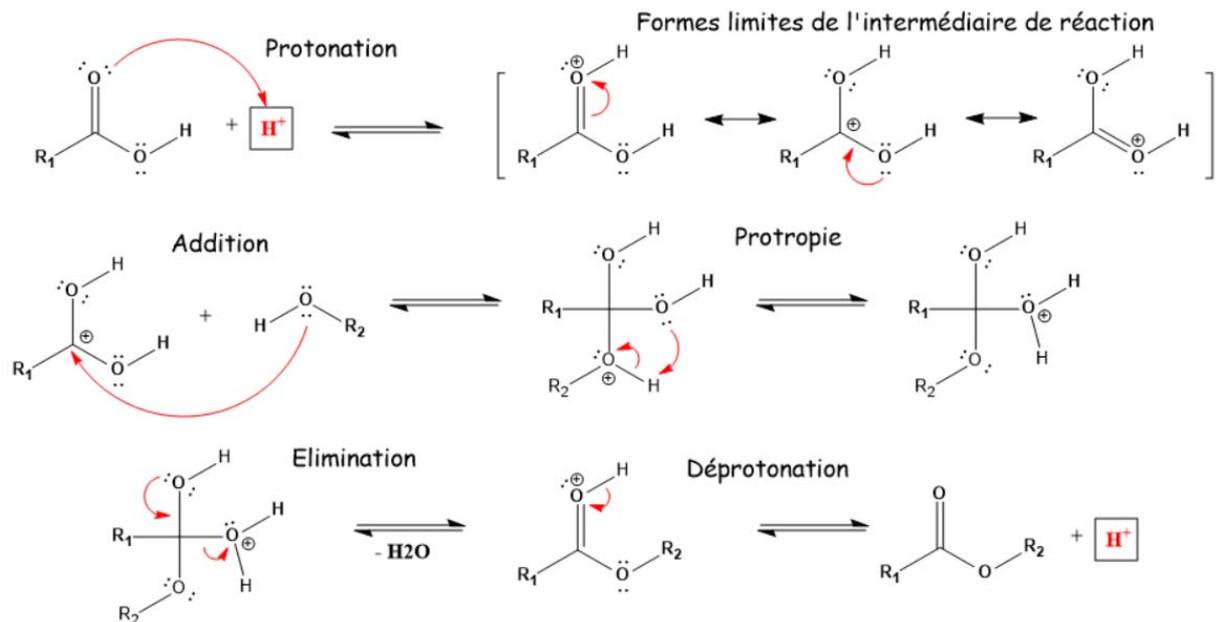
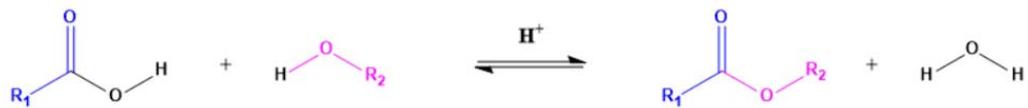
$n_0 = 1 \text{ mol}$

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 :



2. Le mécanisme de la réaction :

Estérification : équation bilan



Toutes les étapes étant équilibrées, la réaction est globalement équilibrée.

IV Comment contrôler les réactions d'estérification et d'hydrolyse ?

1. Contrôle de la vitesse de réaction

Comment atteindre le même état final plus rapidement ?

a. Influence de la température

Une élévation de température permet d'atteindre plus rapidement l'état final d'équilibre mais ne modifie pas cet état final.

En effet, les constantes d'équilibre des réactions d'estérification et d'hydrolyse ne dépendent pas de la température (car ces réactions sont athermiques).

b. Influence d'un catalyseur

Les ions H^+ catalysent la réaction d'estérification mais aussi la réaction d'hydrolyse.

Les ions H^+ permettent d'atteindre plus rapidement l'état final mais ne modifient pas cet état final.

Dans la nature, les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont catalysées par des enzymes.

2. Contrôle de l'état final du système

a. Influence de la nature des réactifs

Le taux d'avancement final d'une estérification dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique mis en jeu.

Il dépend nettement de la classe de l'alcool utilisé.

b. Influence de la quantité des réactifs ou des produits

Le rendement ρ de l'estérification (ou de l'hydrolyse) est d'autant plus important que l'un des réactifs est en excès.

Si, dans cet état d'équilibre, on élimine l'ester, le système évoluera dans le sens de l'estérification : c'est la technique de la **distillation fractionnée** (il faut que la température d'ébullition de l'ester soit nettement inférieure à celle des autres constituants).

Si, dans cet état d'équilibre, on élimine l'eau alors à l'état initial, le système évoluera dans le sens de l'estérification : c'est le principe de l'**appareil de Dean et Stark**.

Généralisation des déplacements d'équilibre : loi de modération de Le Chatelier (1850-1936)

Dans un système chimique en équilibre, lorsqu'on modifie une quantité de matière, le système évolue de manière à minimiser les effets de cette modification.