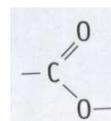


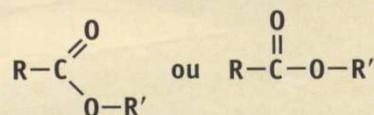
CHIMIE ORGANIQUE**I - ESTERIFICATION ET HYDROLYSE D'UN ESTER****I. FONCTION ESTER****1-Définition**

Fonction	Groupe fonctionnel	Formule générale
alcool	$\begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} R' \\ \\ R-C-OH \\ \\ R'' \end{array}$
acide carboxylique	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C \\ \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C \\ \\ OH \end{array}$
aldéhyde	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C \\ \\ H \end{array}$
cétone	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ \\ R-C \\ \\ R' \end{array}$

C'est une fonction organique dérivée de la fonction acide carboxylique :



On appelle ester* tout composé organique de formule générale :



où : R représente une chaîne carbonée ou un atome d'hydrogène ;
R' représente exclusivement une chaîne carbonée.

2-Nomenclature

Le nom d'un ester s'obtient en remplaçant la terminaison « oïque » de l'acide carboxylique par « oate » suivi du nom du radical carboné provenant de l'alcool.

II. LA REACTION D'ESTERIFICATION ET D'HYDROLYSE**1-Réaction d'estérification**

On a la réaction suivante :



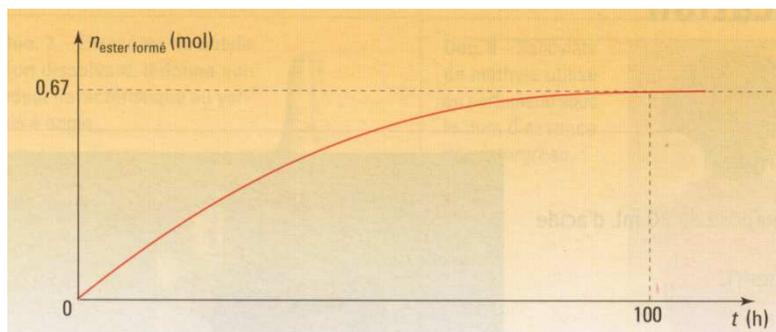
2-Propriétés de la réaction

On réalise un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol.

On obtient le tableau d'avancement suivant :

Estérification	Acide	+	Alcool	→	Ester	+	Eau
	Acide		Alcool		Ester		Eau
A $t = 0$	n_0		n_0		0		0
A la date t	$n_0 - x$		$n_0 - x$		x		x

Estérification	Acide	+	Alcool	→	Ester	+	Eau
	Acide		Alcool		Ester		Eau
A $t = 0$	1		1		0		0
A la fin	0,33		0,33		0,67		0,67

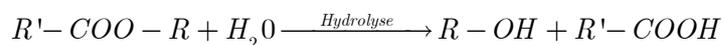


On constate que :

La réaction d'estérification est très lente
C'est une réaction limitée

3-Réaction d'hydrolyse

On a la réaction suivante :



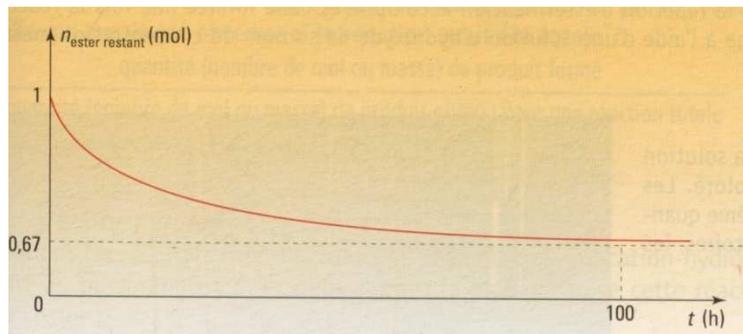
C'est la réaction inverse de la réaction d'estérification.

4-Propriétés de la réaction

On réalise un mélange équimolaire d'ester et d'eau

Hydrolyse	Eau	+	Ester	→	Acide	+	Alcool
	Eau		Ester		Acide		Alcool
A $t = 0$	n_0		n_0		0		0
A la date t	$n_0 - x$		$n_0 - x$		x		x

Hydrolyse	Eau + Eau	Ester Ester	→ Acide + Acide	Alcool Alcool
A $t = 0$	1	1	0	0
A la fin	0,67	0,67	0,33	0,33

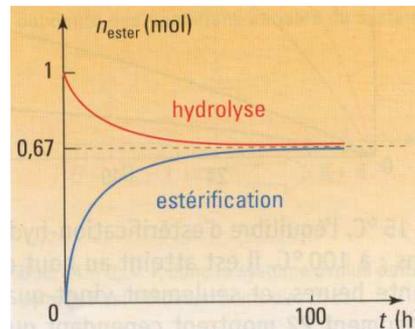


On constate que :

La réaction d'hydrolyse est très lente
C'est une réaction limitée

III. ETUDE CINETIQUE DE L'EQ. CHIMIQUE D'ESTERIFICATION-HYDROLYSE

1-Equilibre chimique



La réaction : $Alcool + Acide \rightleftharpoons Ester + Eau$ forme un équilibre chimique thermodynamique, indépendant de la température.

$$\text{On peut écrire alors } K_R = \frac{n_{EsterEq} \cdot n_{EauEq}}{n_{AlcoolEq} \cdot n_{AcideEq}}$$

Cette constante d'équilibre est indépendante de la température.

L'estérification et l'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre et ont lieu simultanément. Elles se limitent l'une et l'autre et conduisent à un état d'équilibre chimique qui est atteint Lorsque la vitesse de formation de l'ester par la réaction d'estérification est égale à sa vitesse de disparition par la réaction d'hydrolyse.

2-Temps de demi-réaction - Rappel

Le temps de demi-réaction $\tau_{\frac{1}{2}}$ est par définition la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction $x(t)$ est égal à la moitié de l'avancement final x_f .

Remarque : Si la réaction est totale, et uniquement dans ce cas, l'avancement final x_f est égal à l'avancement maximum x_{\max} et le temps de demi-réaction $\tau_{\frac{1}{2}}$ est alors la durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction $x(t)$ est égal à la moitié de l'avancement maximum x_{\max} et donc la durée au bout de laquelle la moitié du réactif limitant a été consommé.

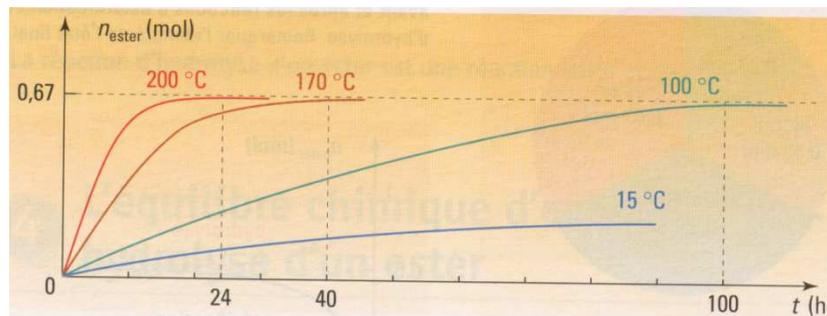
3-Rendement

Le rendement d'une réaction est le rapport entre la quantité de produit formé et celle qui aurait été obtenue si la réaction avait été totale :

$$\tau = \frac{\text{Quantité de produit formé}}{\text{Quantité de produit obtenu pour une réaction totale}}$$

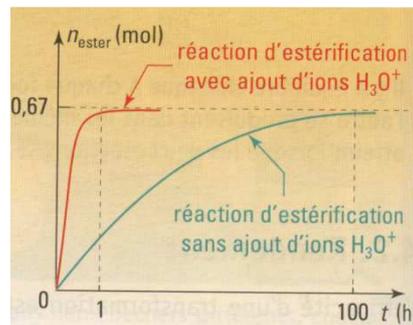
Dan le cas présent : $\tau = \frac{n(\text{Ester obtenu})}{n_{\text{Théo}}(\text{Pour une réaction totale})} = 0,67 \rightarrow 67\%$

4-Influence de la température



La composition du système à l'équilibre est indépendante de la température.
La réaction d'estérification et la réaction d'hydrolyse sont des réactions athermiques.

5-Influence d'un catalyseur



On réalise un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol, additionné d'acide sulfurique concentré pour catalyser la réaction. On répartit le mélange homogène en plusieurs tubes à essai de volume identique, placés au bain-marie à 40 °c, puis prélevés à intervalles de temps réguliers afin de déterminer la quantité d'ester formé en fonction du temps.

Pour déterminer l'ester formé, on dose en fait l'acide restant par de la soude en tenant compte de l'ajout du catalyseur (Acide sulfurique) réparti uniformément dans les tubes.

Si V_{H^+} est le volume de soude nécessaire à doser la quantité d'acide sulfurique contenu dans un tube, à chaque dosage on aura :

$$n_{CH_3COOH}(t) = C_0 \cdot (V_{eq}(t) - V_{H^+}) = n_{éthanol}(t)$$

$$n_{ester}(t) = n_{CH_3COOH}(0) - n_{CH_3COOH}(t) = C_0 (V_{eq}(0) - V_{eq}(t))$$

Où C_0 est la concentration de la soude.

L'ion H^+ est un catalyseur de la réaction d'estérification mais aussi de la réaction inverse d'hydrolyse. Cet ion permet d'augmenter la vitesse de réaction d'estérification mais ne déplace en aucun cas l'équilibre.

La vitesse de réaction est augmentée.

Le rendement de la réaction n'est pas modifié.

En général, l'ajout d'ions H^+ se fait grâce à l'ajout d'acide sulfurique concentré au début du mélange réactionnel.

Attention : Le catalyseur n'est pas consommé lors de la réaction. Il convient donc d'en tenir compte lors du dosage de l'acide restant par la soude en fin de réaction pour calculer le rendement.

6-Influence de nature de l'acide carboxylique

La nature de l'acide carboxylique n'a aucune influence sur la cinétique de la réaction d'estérification ni sur le déplacement de l'équilibre.

7-Influence de la classe de l'alcool

La classe de l'alcool utilisé influe sur l'équilibre réactionnel et donc sur le rendement de la réaction. On a pour les trois classes d'alcool :

Alcool primaire : $\tau = 67\%$

Alcool secondaire : $\tau = 60\%$

Alcool tertiaire : $\tau = 5\%$

8-Excès de l'un des réactifs

Si l'on réalise des réactions d'estérification ou d'hydrolyse en mélange non équimolaire, on peut constater les phénomènes suivants :

Le rendement de l'estérification, par rapport au réactif limitant est d'autant plus important que l'autre réactif est en plus fort excès.

Le rendement de l'hydrolyse, par rapport au réactif limitant est d'autant plus important que l'autre réactif est en plus fort excès.

En ajoutant un réactif en excès, $Q_R < K_R$, le système évolue dans le sens direct (Estérification)

9-Distillation fractionnée de l'ester : Amélioration du rendement Déplacement de l'équilibre

Pour une réaction d'estérification le rendement est limité par la réaction inverse, c'est à dire l'hydrolyse. Pour déplacer l'équilibre thermodynamique vers le sens de la réaction d'estérification, il suffit d'extraire l'ester du mélange réactionnel au fur et à mesure de sa formation :

On réalise alors un montage à distillation fractionnée à l'aide d'une colonne de Vigreux. Le rendement peut alors atteindre 100 %.

