

Chapitre 10

Estérification et hydrolyse

RÉVISION ET RÉSUMÉ

Groupes caractéristiques Dans une formule développée donnée, vous devez être capable de reconnaître les groupes caractéristiques suivants :

- Alcools -OH
- Aldéhydes -CO-H
- Cétones -CO-R
- Acide carboxylique -COOH
- Ester -COOR

Réactions lentes Les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont lentes.

Équilibre Les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre, et conduisent à un état d'équilibre.

Estérification À partir de la formule développée d'un ester, vous devez être capable de retrouver la formule développée de l'alcool et de l'acide carboxylique ayant servi à synthétiser l'ester : la chaîne carbonée de l'alcool remplace l'hydrogène porté par l'oxygène de l'acide carboxylique.

Contrôle n°1 Il est possible de modifier la vitesse des réactions d'estérification et d'hydrolyse :

- En utilisant la température, facteur cinétique ;
- En utilisant un catalyseur.

Contrôle n°2 Il est possible de modifier le taux d'avancement final des réactions d'estérification et d'hydrolyse :

- Par ajout d'un réactif ;
- Par élimination d'un produit (distillation...).

On parle dans ces cas de *déplacement d'équilibre*.

Rendement Le rendement η d'une transformation chimique est le rapport :

$$\eta = \frac{n_{\text{éq}}}{n_{\text{max}}}$$

où $n_{\text{éq}}$ est la quantité de matière obtenue, et n_{max} la quantité de matière dans l'hypothèse d'une réaction totale.

MOTS CLÉS

Alcools

Aldéhydes

Cétones

Acides carboxyliques

Esters

Estérification

Hydrolyse

Équilibre

Réaction lente

Catalyseur

Facteurs cinétiques

Rendement

QUESTIONS

Q1 Donnez une définition pour chacun des mots clefs ci-dessus.

Q2 Soit un système chimique formé par un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol. Au bout d'un certain temps, on veut vérifier que ce système est bien à l'équilibre ; proposer un protocole expérimental.

Q3 On considère le propan-2-ol. S'agit-il d'un alcool primaire, secondaire ou tertiaire ? Indiquer l'ester qu'il peut donner par réaction avec l'acide acétique.

Q4 Écrire la formule du propanoate de butyle. Indiquer les réactifs permettant d'obtenir un tel produit.

Q5 On considère un mélange constitué d'3 mole d'acide acétique, de 2 moles d'éthanol, d'1 mole d'acé-

tate d'éthyle et de 10 moles d'eau. Écrire l'équation de la réaction d'estérification, calculer le quotient de réaction initial $Q_{r,i}$, indiquer le sens de la réaction et les quantités finales de réactifs et de produits sachant que $K = 4$.

Q6 Recommencer les questions précédentes avec 1 mole de chacune des espèces chimiques.

Q7 Écrire en formule semi-développée tous les esters de formule brute $C_4H_8O_2$. Nommer chacun des esters, et écrire pour deux d'entre eux (choix libre) les réactions d'estérification qui permettent de les synthétiser. On précisera les noms de l'acide carboxylique et de l'alcool utilisés.

EXERCICES

N'oubliez pas l'exercice résolu page 252.

Nomenclature

10.1 N°16 p. 253 : Identifier un ester

10.2 N°18 p. 253 : Acétate d'isoamyle

Rendement

10.3 N°20 p. 254 : La réaction d'estérification

Hydrolyse

10.4 N°22 p. 254 : Huiles essentielles

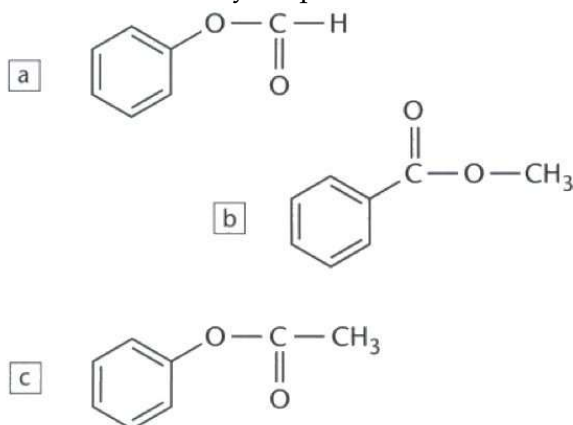
Synthèse

10.5 Synthèse d'un parfum : QCM

On réalise un montage à reflux en plaçant dans un ballon une masse $m = 12,2$ g d'acide benzoïque de formule $C_6H_5 - COOH$, un volume $V = 40,0$ mL de méthanol $CH_3 - OH$, quelques gouttes d'acide sulfurique $2H^+; SO_4^{2-}$ et de la pierre ponce.

On obtient du benzoate de méthyle, liquide à odeur forte, et présent dans l'arôme d'œillet.

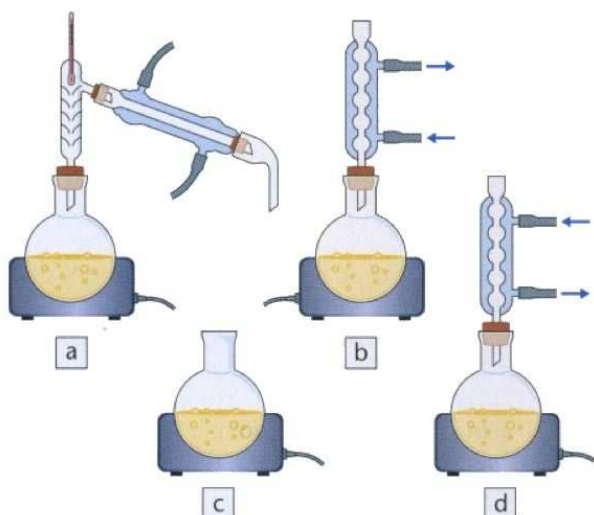
1. Le benzoate de méthyle a pour formule :



2. L'acide sulfurique permet :

- a d'accroître le rendement de la réaction ;
 b d'accroître la vitesse de réaction ;
 c d'obtenir un taux d'avancement égal à 1.

3. Choisir le montage qui convient à cette expérience :



4. Concernant les réactifs :

- a le méthanol est en excès ;
 b le méthanol est réactif limitant ;
 c le méthanol et l'acide benzoïque sont en proportions stœchiométriques

5. Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter ; on obtient deux phases. Après traitement de la phase contenant l'ester, on récupère une masse $m = 10,2$ g de benzoate de méthyle.

La réaction est :

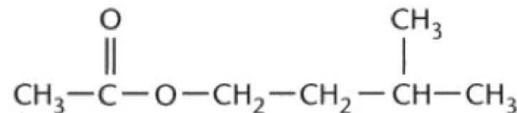
- a limitée ; c le rendement est de 67 % ;
 b totale ; d le rendement est de 75 %.

Espèce chimique	M g/mol	densité à 20°C	solubilité dans l'eau
acide benzoïque	122	1,3	peu soluble
méthanol (poison)	32	0,80	soluble
benzoate de méthyle	136	1,1	insoluble

Suivi cinétique

10.6 Cinétique de la synthèse d'un arôme de banane

L'arôme de banane utilisé dans l'industrie agroalimentaire est dû à un composé artificiel, l'éthanoate d'isoamyle dont la formule semi-développée est :



- Donner la formule semi-développée de l'alcool et de l'acide carboxylique nécessaire à la synthèse de l'arôme de banane. Écrire l'équation de la réaction correspondante.
- On prépare un mélange équimolaire de $n = 0,10$ mol d'acide carboxylique et $n = 0,10$ mol d'alcool. Déterminer l'avancement maximal de la réaction.
- On suit l'avancement de la réaction au cours du temps par un titrage de l'acide restant. Les résultats sont reportés sur le tableau suivant :

t (min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75	90
x (mmol)	0	37	50	56	60	63	66	67	67	67

Représenter graphiquement les variations de l'avancement x en fonction du temps.

- a. Rappeler la définition de la vitesse de réaction. Comment évolue cette vitesse au cours du temps ? Justifier.
b. Quel est l'avancement final de la réaction ?
c. En déduire le rendement de la synthèse.
d. Comment peut-on qualifier cette réaction ?

Corrigé 10

Estérification et hydrolyse

QUESTIONS

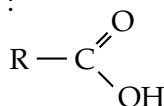
Q1 Définition des mots-clefs :

Alcools Molécules comportant un groupe alcool R-OH où R désigne une chaîne carbonée. On distingue les alcools primaires, secondaires et tertiaires, selon que l'atome de carbone portant le groupe -OH porte zéro ou un, deux ou trois atomes de carbone.

Aldéhydes Molécules comportant un groupe carbonyle C=O dans lequel le carbone est primaire (lié à un seul autre carbone, et à un hydrogène).

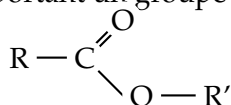
Cétones Molécules comportant un groupe carbonyle C=O dans lequel le carbone est secondaire (lié à deux autres atomes de carbone).

Acides carboxyliques Molécules comportant un groupe carboxyle :



où R est une chaîne carbonée ou même un simple hydrogène.

Esters Molécules comportant un groupe ester :



où R est une chaîne carbonée ou même un simple hydrogène, et R' une chaîne carbonée.

Estérification Réaction donnant lieu à la formation d'un ester, à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool.

Hydrolyse Une hydrolyse est une réaction avec à l'eau H₂O, ici réaction d'un ester sur l'eau, donc réaction inverse de la réaction d'estérification.

Équilibre L'équilibre chimique est caractérisé par le fait que les concentrations de toutes les espèces sont constantes. De façon équivalente, il y a équilibre quand les deux réactions inverses ont même vitesse, raison pour laquelle on parle d'équilibre *dynamique*.

Réaction lente Réaction se déroulant sur une grande échelle de temps.

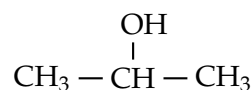
Catalyseur Espèce chimique accélérant une réaction de façon considérable, sans apparaître dans le bilan de la réaction.

Facteurs cinétiques Les facteurs cinétiques sont les facteurs ayant de l'influence sur la vitesse de la réaction, typiquement température & concentrations.

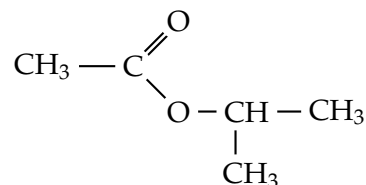
Rendement Voir révisions & résumé.

Q2 L'acide éthanóique est un acide faible ($pK_A = 4,8$), que l'on peut doser par la soude ($\text{Na}^+ + \text{OH}^-$). En effectuant ce dosage à intervalles de temps réguliers, on peut suivre l'évolution de la réaction (disparition de l'acide carboxylique). Dès que les dosages successifs donnent les mêmes résultats, on en déduit que la quantité d'acide est constante, et donc que le système réactionnel est à l'équilibre.

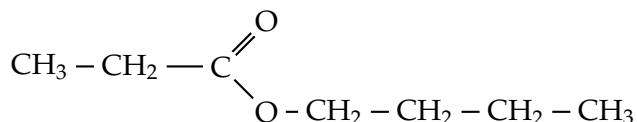
Q3 Le propan-2-ol est un alcool secondaire :



La chaîne carbonée de cet alcool va se retrouver sur la chaîne secondaire de l'ester dérivant de l'acide acétique :



Q4 Le propanoate de butyle est un ester de formule :



On peut obtenir cet ester par réaction entre l'acide propanoïque et le butanol.

Q5 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

$$Q_{r,i} = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]_i [\text{H}_2\text{O}]_i}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_i [\text{C}_2\text{H}_5\text{O}]_i}$$

$$\Rightarrow Q_{r,i} = \frac{\frac{1}{V} \cdot \frac{10}{V}}{\frac{3}{V} \cdot \frac{2}{V}} = \frac{10}{6} = 1,67$$

$Q_{r,i} < K$ donc réaction dans le sens $\xrightarrow{1}$, sens direct. Dressons un tableau d'avancement :

	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$			
EI	3	2	1	10
Ec	$3 - x$	$2 - x$	$1 + x$	$10 + x$
EF	$3 - x_f$	$2 - x_f$	$1 + x_f$	$10 + x_f$
	=2,25	=1,25	=1,75	=10,75

Constante d'équilibre, après simplifications par V :

$$K = \frac{(1 + x_f)(10 + x_f)}{(3 - x_f)(2 - x_f)} = 4$$

Après quelques lignes de simplification on tombe sur l'équation du second degré en x_f :

$$3x_f^2 - 31x_f + 14 = 0 \Rightarrow \begin{cases} x_f = 0,75 \text{ mol} \\ x_f = 6,25 \text{ mol} \end{cases}$$

Seule la première solution $x_f = 0,75 \text{ mol}$ est compatible avec les quantités initiales. Les quantités finales sont alors telles que déjà reportées en grisé dans le tableau d'avancement (remarque : une valeur négative de x_f aurait été de rigueur pour une évolution dans le sens indirect \leftarrow).

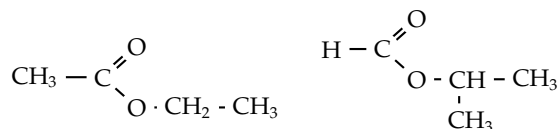
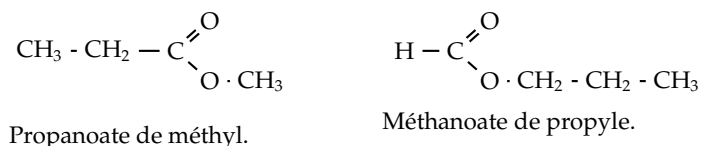
Q6 $Q_{r,i} = 1 < K$, donc toujours une réaction dans le sens direct \rightarrow ;

$$K = \frac{(1+x_f)(1+x_f)}{(1-x_f)(1-x_f)} = 4 \Rightarrow \begin{cases} x_f = 0,33 \text{ mol} \\ x_f = 3 \text{ mol} \end{cases}$$

Là encore il ne faut garder que la première solution du trinôme, et donc 0,67 moles pour les quantités d'acide

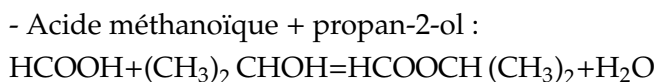
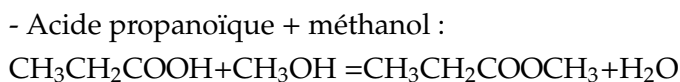
acétique et d'éthanol, et 1,33 moles pour les quantités d'ester et d'eau.

Q7 Isomères de l'ester $C_4H_8O_2$:



Éthanoate d'éthyle. Méthanoate 1-méthylpropyle.

Réactions pour le premier et le dernier des isomères :



EXERCICES

10.5 Synthèse d'un parfum : QCM

- Le benzoate de méthyle a un groupe benzène comme chaîne principale, et un groupe méthyle comme chaîne secondaire ; c'est donc la formule (b).
- L'acide sulfurique est un catalyseur des réactions d'estérification et d'hydrolyse, il permet donc d'accroître la vitesse de réaction (réponse (b)).
- Le montage (a) est une distillation fractionnée (la colonne de vigreux au dessus du ballon permet un reflux et un contrôle facile de la température en haut de colonne. On peut alors prélever plusieurs fractions du distillat, chacun correspondant à une certaine température) ;

Le montage (b) est un montage à reflux à eau ;
 Le montage (c) est un simple chauffage, il ne peut pas convenir si on veut porter les liquides à ébullition ;
 Le montage (d) est incorrect, l'eau ne circulant pas dans le bon sens dans le réfrigérant à boules.

Le montage (b) convient pour cette expérience. Le montage (a) peut aussi convenir si l'ester est très volatil, cela permettrait d'effectuer un déplacement d'équilibre par distillation de l'ester au fur et à mesure de sa formation.

- Quantité initiale d'acide benzoïque :

$$n_{ab} = \frac{m}{M(ab)} = \frac{12,2}{122} = 0,100 \text{ mol}$$
 Quantité initiale de méthanol :

$$n_m = \frac{m_m}{M(m)} \text{ et } d = \frac{\rho_m}{\rho_{\text{eau}}} \text{ avec } \rho_m = \frac{m_m}{V}$$

$$\Rightarrow n_m = \frac{d\rho_{\text{eau}}V}{M(m)}$$

Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ kg/L} = 1 \text{ g/mL}$

$$\Rightarrow n_m = \frac{0,80 \times 1 \times 40,0}{32} = 1,00 \text{ mol}$$

Donc réponse (b) : le méthanol est en excès (c'est normal car il s'agit du réactif le moins onéreux des deux!).

- D'après la question précédente, $x_{\text{max}} = 0,100 \text{ mol}$; calcul de la quantité d'ester obtenue :

$$n_e = \frac{m_e}{M(e)} = \frac{10,2}{136} = 0,0750 \text{ mol}$$

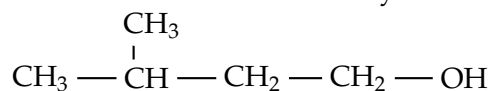
Rendement r & taux d'avancement final τ :

$$r = \frac{n_e}{x_{\text{max}}} = \frac{0,0750}{0,100} = 75 \% \text{ et } \tau = 75 \%$$

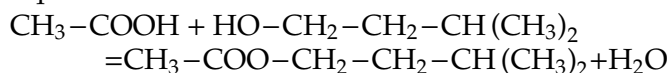
Donc les réponses (a) et (d) conviennent.

10.6 Cinétique de la synthèse d'un arôme de banane

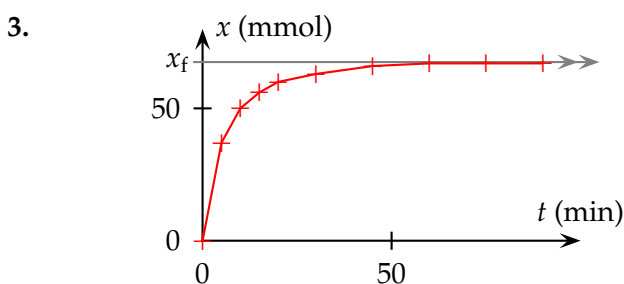
- L'acide carboxylique est l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-COOH}$. L'alcool est le 3-méthylbutan-1-ol :



Équation de la réaction d'estérification :



- L'avancement maximal vaut $x_{\text{max}} = 0,10 \text{ mol}$, les coefficients stœchiométriques de l'équation valent tous un.



4. a. Vitesse de réaction :

$$v = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt}$$

La vitesse décroît au cours du temps. En effet les concentrations de réactifs décroissent au cours du temps, et la concentration est un facteur cinétique.

La vitesse de réaction est proportionnelle à la pente $\frac{dx}{dt}$ de la courbe $x = f(t)$, et cette pente décroît au cours du temps.

b. Lecture graphique de l'ordonnée de l'asymptote horizontale :

$$x_f \simeq 67 \text{ mmol}$$

c. Rendement r de la synthèse :

$$r = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{67}{100} = 67 \%$$

d. Réaction lente, limitée, non totale, menant à un équilibre.