

Chapitre 10

Estérification et hydrolyse

10.1 À bâtons rompus

- 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.
- 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.
- Écrire la formule du propanoate de butyle. Indiquer les réactifs permettant d'obtenir un tel produit.
- On considère un mélange constitué d'3 mole d'acide acétique, de 2 moles d'éthanol, d'1 mole d'acétate 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 $K = 4$.
- Recommencer les questions précédentes avec 1 mole de chacune des espèces chimiques.
- 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.

Nomenclature

10.2 N°16 p. 253 : Identifier un ester

10.3 N°18 p. 253 : Acétate d'isoamyle

Rendement

10.4 Application p. 243

Dans chaque cas, donnez un exemple de réaction d'estérification, à partir d'acide éthanoïque. Nommez le deuxième réactif et les produits.

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

Estérification & hydrolyse

10.6 Application p. 245

10.7 N°22 p. 254 : Huiles essentielles

Synthèse

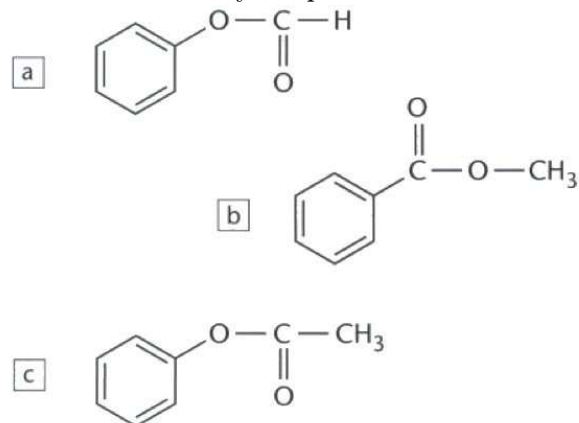
10.8 Synthèse d'un parfum : QCM

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 mé-

thanol $CH_3 - OH$, quelques gouttes d'acide sulfurique H_2SO_4 et de la pierre ponce.

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

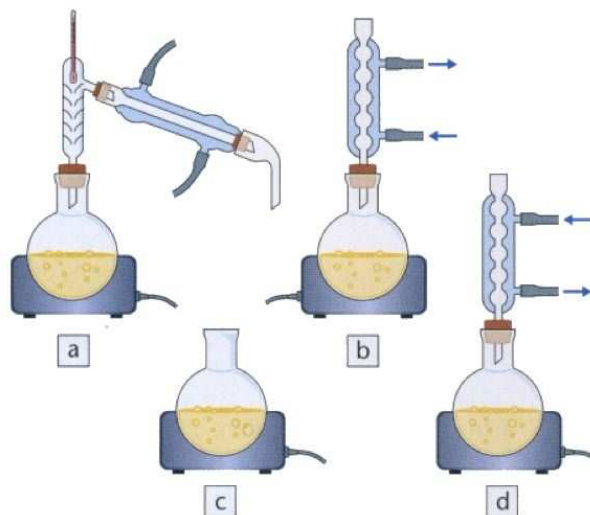
1. Le benzoate de méthyle a pour formule :



2. L'acide sulfurique permet :

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

3. Choisir le montage qui convient à cette expérience :



4. Concernant les réactifs :

- le méthanol est en excès ;
- le méthanol est réactif limitant ;
- 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 %.

Données

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

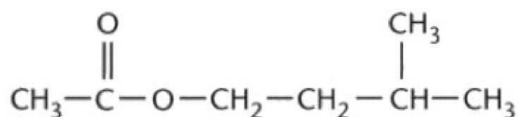
10.9 N°17 p. 253 : Composition centésimale

Suivi cinétique

10.10 Exercice résolu p. 252 : Estérification

10.11 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 :



1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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 ?

5. Au bout d'une certaine durée, le système chimique est en « état d'équilibre ». Justifier cette expression.

**
*

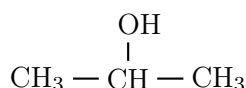
Corrigé 10

Estérification et hydrolyse

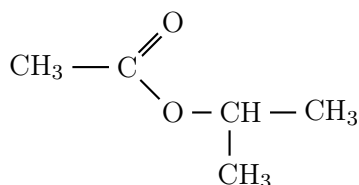
10.1 À bâtons rompus

a. L'acide éthanoïque est un acide faible ($pK_A = 4,8$), que l'on peut doser par la soude ($Na^+ + OH^-$). 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.

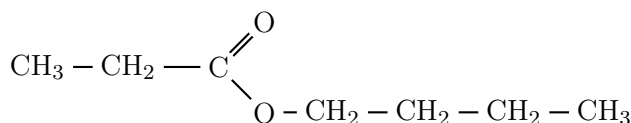
b. Le propan-2-ol est un alcool secondaire :



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



c. Le propanoate de butyle est un ester de formule :



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

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

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

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

$Q_{r,i} < K$ 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 :

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

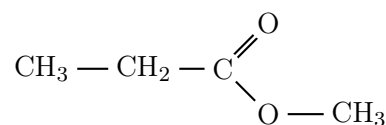
Seule la première solution $x_f = 0,75$ mol est compatible avec les quantités initiales. Les quantités finales sont alors telles que déjà reportées en grisé dans le tableau d'avancement (remarque : une valeur négative de x_f aurait été de rigueur pour une évolution dans le sens indirect $\xleftarrow{2}$).

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

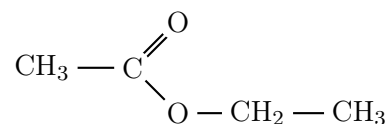
$$K = \frac{(1 + x_f)(1 + x_f)}{(1 - x_f)(1 - x_f)} = 4 \Rightarrow \begin{cases} x_f = 0,33 \text{ mol} \\ x_f = 3 \text{ mol} \end{cases}$$

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.

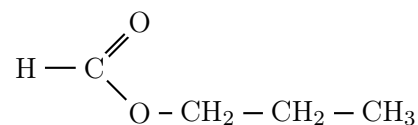
f. Isomères de l'ester $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$:



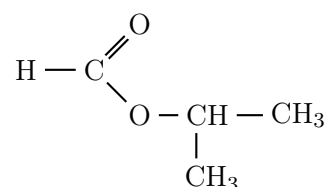
Propanoate de méthyle ;



Éthanoate d'éthyle ;



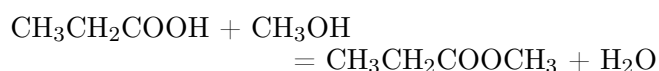
Méthanoate de propyle ;



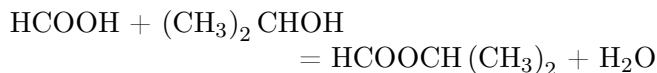
Méthanoate 1-méthyléthyle ;

Réactions pour le premier et le dernier :

- Acide propanoïque + méthanol :



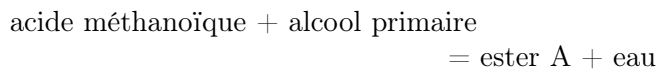
- Acide méthanoïque + propan-2-ol :



10.2 N°16 p. 253 : Identifier un ester

a. Fait dans l'exercice 10.1, question f.

b. On a la réaction :



La chaîne principale de l'ester provenant de l'acide méthanoïque, il s'agit d'un méthanoate, ce qui ici laisse le choix entre le méthanoate de propyle ou le méthanoate de 1-méthyléthyle.

La chaîne secondaire, provenant d'un alcool primaire, ne doit pas être ramifiée au niveau du premier carbone, ce qui laisse le choix des trois premiers esters, et élimine le quatrième, dérivant d'un alcool secondaire.

Le seul choix compatible avec ces deux conditions est celui du méthanoate de propyle.

10.3 N°18 p. 253 : Acétate d'isoamyle

10.4 Application p. 243

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

10.6 Application p. 245

10.7 N°22 p. 254 : Huiles essentielles

10.8 Synthèse d'un parfum : QCM

1. Le benzoate de méthyle a un groupe benzène comme chaîne principale, et un groupe méthyle comme chaîne secondaire ; c'est donc la formule (b).
2. L'acide sulfurique est un catalyseur des réactions d'estérification et d'hydrolyse, il permet donc d'accroître la vitesse de réaction (réponse (b)).
3. 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.

4. Quantité initiale d'acide benzoïque :

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

Quantité initiale de méthanol :

$$n_{\text{m}} = \frac{m_{\text{m}}}{M(\text{m})} \quad \text{et} \quad d = \frac{\rho_{\text{m}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad \text{avec} \quad \rho_{\text{m}} = \frac{m_{\text{m}}}{V}$$

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

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

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

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

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

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

Rendement r & taux d'avancement final τ :

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

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

10.9 N°17 p. 253 : Composition centésimale

10.10 Exercice résolu p. 252 : Estérification

10.11 Synthèse d'un arôme de banane

* *
*