



Fiche 2 – Réactions d'estérification et d'hydrolyse

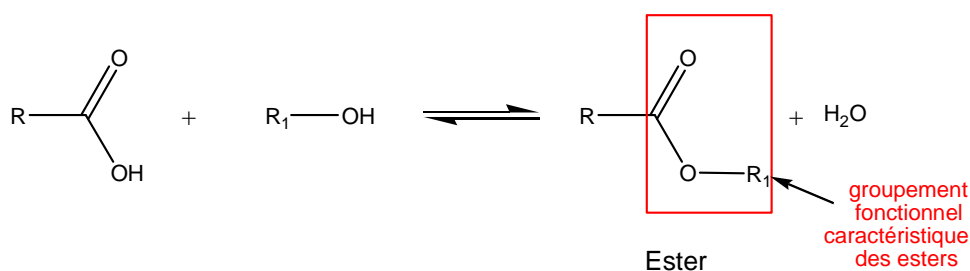
INTRODUCTION

Les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre. Elles conduisent à un état d'équilibre où les quatre constituants du milieu réactionnel sont présents dans des proportions invariantes au cours du temps.

I. Réaction d'estérification

1) Obtention des esters

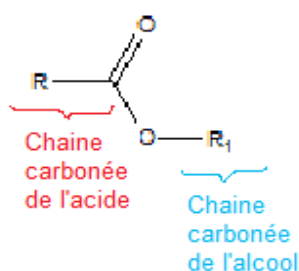
Les esters sont obtenus par action d'un alcool sur un acide carboxylique.



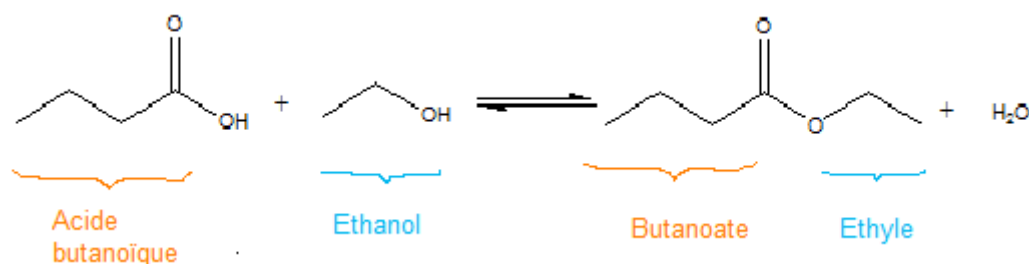
Cette réaction est un équilibre (représenté en chimie par une double flèche).

Nomenclature des esters.

Le nom de l'ester est formé de deux parties. La première partie désigne la chaîne principale. Son nom dérive de l'acide carboxylique correspondant avec la terminaison « oate » à la place de « oïque ». La deuxième partie désigne le groupe alkyle R1 de l'alcool avec la terminaison « yle ». Entre ces deux noms, on insère la préposition « de ».

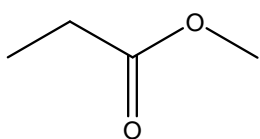


Exemple : le butanoate d'éthyle.

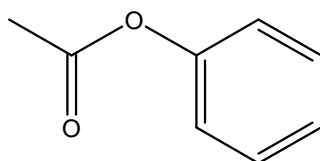




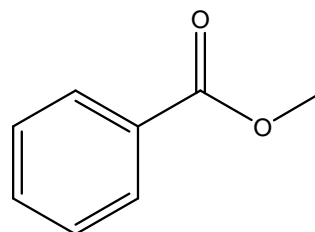
Autre exemples:



Propanoate de méthyle



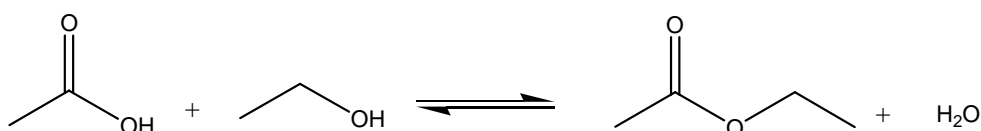
Ethanoate de phényle



Benzoate de méthyle

2) Evolution de la réaction d'estérification au cours du temps.

On étudie la synthèse de l'éthanoate d'éthyle à partir de l'acide éthanóique et de l'éthanol.



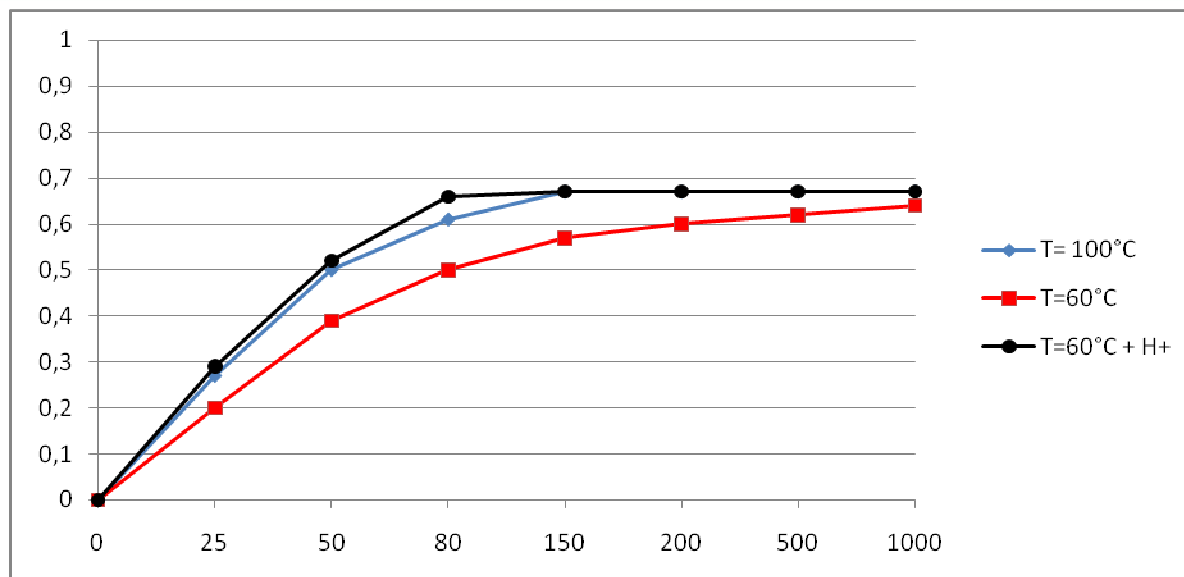
Un mélange équimolaire d'acide éthanóique et d'éthanol sont mélangés dans un ballon et sont portés à une température constante $\Theta = 100^\circ\text{C}$. On dose au cours du temps l'acide restant présent dans le milieu réactionnel.

Temps	Acide éthanóique	Ethanol	Ethanoate d'éthyle	Eau
A $t=0$	1 mol	1 mol	0	0
A $t>0$	(1-x) mol	(1-x) mol	x	x
A $t \rightarrow \infty$	0.33 mol	0.33 mol	0.67 mol	0.67 mol

(x est l'avancement de la réaction)

Résultats à 100°C :

t (h)	0	20	50	80	150	200
n(mol) d'ester	0	0.27	0.5	0.6	0.67	0.67



On constate que :

La réaction d'estérification est lente (il faut 150 heures pour atteindre la limite) .

C'est une réaction limitée : il reste toujours de l'alcool et de l'acide dans le milieu réactionnel, la réaction n'est donc pas totale et le rendement n'est donc jamais de 100%. Cette réaction est limitée par la réaction inverse d'hydrolyse qui se déroule dans les mêmes conditions (cf. paragraphe suivant).

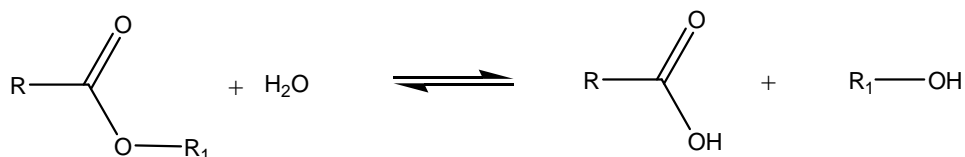
Cette réaction peut être catalysée par des ions H^+ souvent apportés par l'acide sulfurique. La vitesse de réaction est plus rapide, la limite est donc plus vite atteinte, mais l'état final reste le même que sans catalyseur..

Une élévation de la température permet d'augmenter la vitesse de réaction et d'atteindre plus vite la limite, mais l'état final reste le même. L'estérification est **athermique** : c'est une réaction dont la vitesse ne dépend pas de la température.

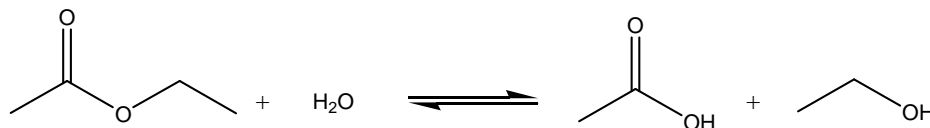
II- Réaction d'hydrolyse

1) Définition

Une réaction d'hydrolyse est une réaction entre un ester et de l'eau conduisant à la formation d'un acide carboxylique et d'un alcool.

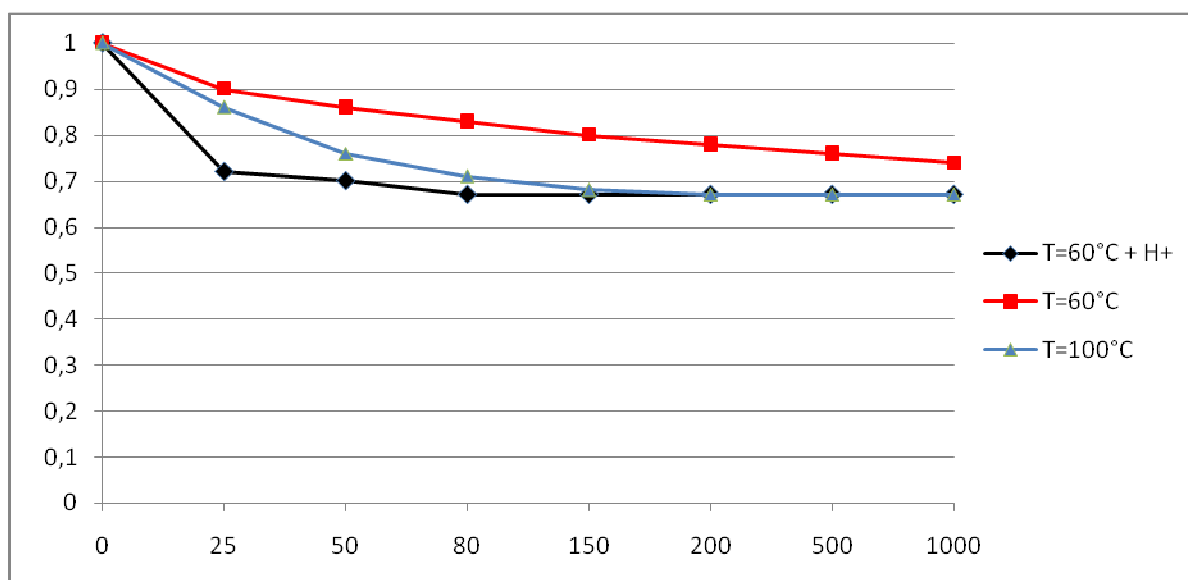


2) Evolution de la réaction d'hydrolyse au cours du temps



Temps	Ethanoate d'éthyle	Eau	Acide éthanóïque	Ethanol
A $t=0$	1 mol	1 mol	0	0
A $t>0$	$(1-x)$ mol	$(1-x)$ mol	x	x
A $t \rightarrow \infty$	0.67 mol	0.67 mol	0.33 mol	0.33 mol

Différents paramètres réactionnels sont testés pour voir comment évolue la réaction d'hydrolyse :



On constate ainsi que :

La réaction d'hydrolyse est lente et limitée (la réaction n'est jamais totale).

L'hydrolyse peut être catalysée par des ions H^+ : la vitesse de réaction augmente mais l'état final n'est pas modifié (comme pour l'estérification).

De même, la vitesse de réaction augmente avec une élévation de la température.

Cette réaction est aussi athermique.

III- Equilibre estérification-hydrolyse



Ces deux réactions inverses l'une de l'autre se font simultanément. Ces deux réactions se limitent mutuellement car l'ester synthétisé lors de la réaction d'estérification est détruit partiellement par la réaction d'hydrolyse. De même, l'acide et l'eau produit lors de la réaction d'hydrolyse peuvent être consommés en partie par la réaction d'estérification. Elles se limitent donc l'une à l'autre, ce qui conduit à un état d'équilibre chimique atteint lorsque la vitesse de formation de l'ester est égale à sa vitesse de disparition par la réaction d'hydrolyse.

IV- Taux d'avancement et rendement

1) Taux d'avancement

C'est le rapport du nombre de moles à un instant t quelconque sur le nombre de moles à la fin de la réaction. Le taux d'avancement τ d'une réaction d'estérification ou d'une réaction d'hydrolyse est inférieur à 1 car ce sont des réactions limitées.

$$\tau = \frac{n}{n_f}$$

Le taux d'avancement est pratiquement indépendant de la nature de l'acide mais il dépend de la classe de l'alcool.

2) Rendement

Le rendement r d'une réaction d'estérification est le rapport du nombre de moles d'ester formé sur le nombre de moles d'ester que l'on aurait obtenu si la réaction avait été totale.

$$r = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{théorique}}}$$

Le rendement d'une réaction d'estérification est pratiquement indépendante de la nature de l'acide engagé, mais dépend de la classe de l'alcool.

Pour un alcool primaire, le rendement est de 67%.

Pour un alcool secondaire, le rendement est de 50 à 60%.

Pour un alcool tertiaire, le rendement est de 5 à 8%.

V- Déplacement de l'équilibre

Pour améliorer le rendement d'une estérification ou d'une hydrolyse, on a testé différents paramètres.

1) Influence de la température

Les réactions d'estérification et d'hydrolyse étant athermiques, une élévation de la température n'a pas d'influence sur l'état final de l'équilibre.

2) Influence des proportions initiales



Lors de l'estérification de l'acide éthanoïque, on a testé différentes quantités initiales d'alcool et d'acide:

1 mol d'alcool primaire + 2 mol de CH_3COOH produit 0,85 mol d'ester.

1 mol d'alcool primaire + 5 mol de CH_3COOH produit 0,95 mol d'ester.

5 mol d'alcool primaire + 1 mol de CH_3COOH produit 0,95 mol d'ester.

On constate que lorsque l'un des réactifs est initialement introduit en excès, l'équilibre de l'estérification est déplacé vers la droite.

Pour résumer :

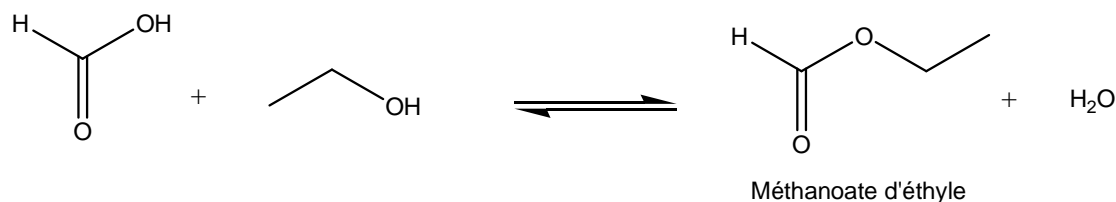
Ajout d'acide ou d'alcool en excès	Réaction d'estérification favorisée
Ajout d'eau ou d'ester en excès	Réaction d'hydrolyse favorisée

3) Elimination d'un des produits de la réaction

Pour favoriser l'estérification, on peut éliminer l'ester ou l'eau au fur et à mesure de leur formation.

Distillation de l'ester formé.

Exemple :



Point d'ébullition sous pression atmosphérique	Acide méthanoïque	Ethanol	Méthanoate d'éthyle	Eau
	100,7°C	78,5°C	54,3°C	100°C

Le méthanoate d'éthyle est le plus volatile. En chauffant le milieu réactionnel de l'estérification à 55°C, seul l'ester pourra être distillé et éliminé. S'il n'est plus présent, il ne pourra plus réagir avec l'eau et l'équilibre ne pourra donc plus être déplacé vers la gauche (réaction d'hydrolyse) : le rendement d'estérification est ainsi amélioré.

Distillation de l'eau formée.

On distille l'eau ou on la piège au fur et à mesure de sa formation par un desséchant qui ne réagit pas avec les autres composés présents.

Conclusion

Pour compléter cette leçon sur les réactions d'estérification et d'hydrolyse nous vous proposons de faire les exercices d'application.