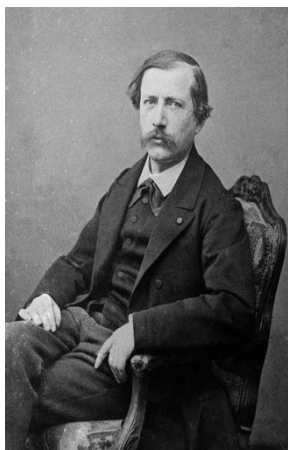


Professeur	Bahloul Khalid (+212) 622-17-65-52
Chapitre	Esterification Hydrolyse (l'essentiel du cours + applications)
Niveaux	Bac français / 1 ^{ère} et 2 ^{ème} Bac International SM



Marcellin Berthelot né le 25 octobre 1827 à Paris et mort le 18 mars 1907 dans la même ville, est un chimiste, physico-chimiste, biologiste, épistémologue et homme politique français.

Berthelot est reconnu pour des travaux encore utiles de nos jours

- Ses travaux en thermochimie et sur les explosifs ([bombe calorimétrique](#)) ;
- Ses travaux sur la réaction d'[estérification](#) (avec [Léon Péan de Saint-Gilles](#)) ;
- Ses travaux en [pharmacologie](#) ;
- Sa théorisation des lois de la [physiologie végétale](#) ;
- Ses découvertes en biochimie

L'estérification est la réaction d'un acide carboxylique avec un alcool pour former un ester et de l'eau, tandis que l'hydrolyse d'un ester est la réaction inverse, où l'eau (ou une solution basique) décompose l'ester en acide carboxylique et alcool

Ces deux réactions sont **lentes, limitées** (ne produisent pas 100% des réactifs) et atteignent un état d'**équilibre dynamique** où les deux réactions se produisent **simultanément à des vitesses égales**

Un peu de chimie organique ?

La chimie organique est le domaine de la chimie qui étudie les composés organiques, c'est-à-dire les composés du carbone

Les alcools

En chimie organique, un alcool est un composé organique dont l'un des atomes de carbone est lié à un **groupe hydroxyle (-OH)** on note en général un alcool par

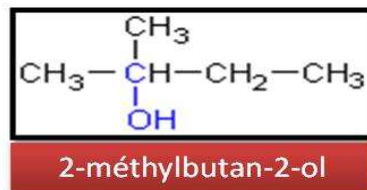
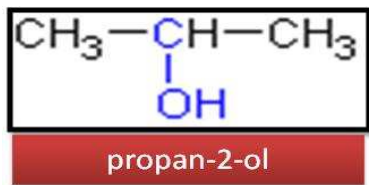


R désigne un groupement carbonique quelconque de formule générale $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$

Exemple => $\text{CH}_3\text{-OH}$ (Le méthanol, aussi appelé alcool méthylique ou alcool de bois, est un liquide incolore, volatil, inflammable et très toxique)

Comment former le nom d'un alcool ?

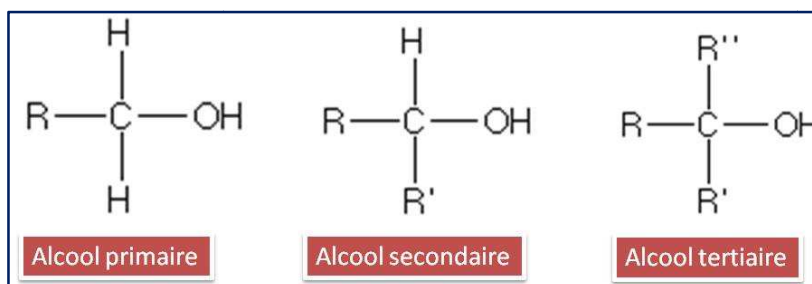
Le nom s'obtient en remplaçant le "e" final du nom de l'alcane dont il dérive par le suffixe "ol" précédé de l'**indice de position du carbone fonctionnel** (Le carbone qui porte le groupe hydroxyle) encadré par deux traits d'union



La numérotation de la chaîne principale de carbones (la plus longue) est réalisée en donnant l'indice le plus faible au carbone fonctionnel

Il y a 3 types d'alcools (classes)

La classe d'un alcool dépend du **nombre d'hydrogènes liés au carbone fonctionnel**



Les acides carboxyliques

Un acide carboxylique est un composé organique caractérisé par la présence d'un **groupe fonctionnel carboxyle** ($-\text{COOH}$) à l'extrémité de sa chaîne carbonée, ce qui lui confère son caractère acide.

Sa formule générale est



Où R représente un groupement alkyle

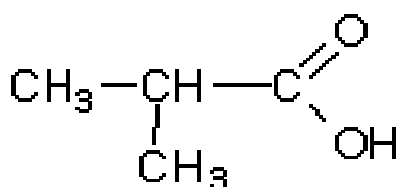
Ce sont des acides faibles (macroscopiquement se décomposent faiblement en H^+ et A^-)

Important => différenciez entre le groupe fonctionnel et la fonction

Comment former le nom d'un acide carboxylique ?

On nomme un acide carboxylique en remplaçant le "e" final de l'alcane dont il dérive par la terminaison "**oïque**" et en le faisant précéder du mot "**acide**".

On numérote la chaîne carbonée à partir du carbone fonctionnel (carbone du groupe carboxyle qui n'est pas comptabilisé dans la chaîne)

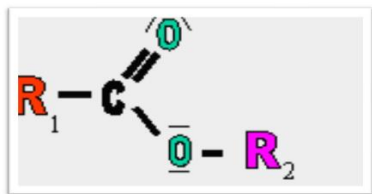


Acide 2-méthylpropanoïque

Les esters

La fonction ester désigne un groupement caractéristique formé d'un atome lié **simultanément** à un **atome d'oxygène par une double liaison** et à un groupement **alkoxy**.

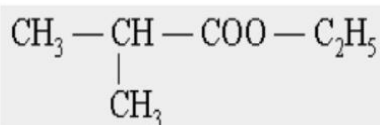
Lorsque l'atome lié est un atome de carbone, on parle d'ester carboxylique, dont la forme générale est $R-COO-R'$



R_1 , désignant une première chaîne carbonée, issue d'un acide carboxylique, R_2 , étant la chaîne carbonée de l'alcool, qui s'est "ajoutée" à l'acide, en formant l'ester, et de l'eau.

Comment former le nom d'un ester ?

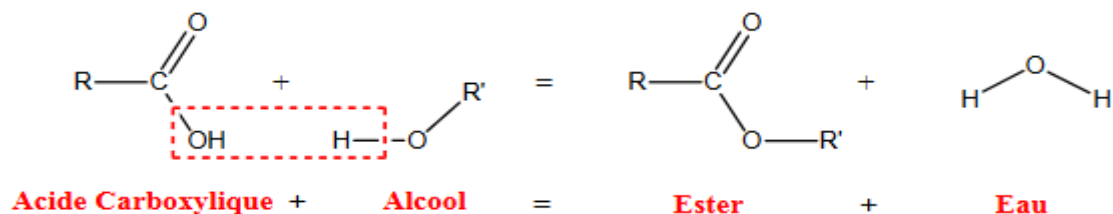
La nomenclature des esters est composée de deux termes, le premier terminant en **"oate"** désignant la chaîne carbonée issue de **l'acide** et le deuxième terminant par **"yle"** désignant la chaîne carbonée de **l'alcool**.



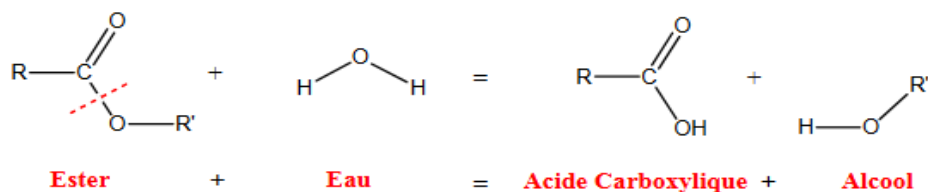
2-méthylpropanoate d'éthyle

Réaction d'estérification hydrolyse

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



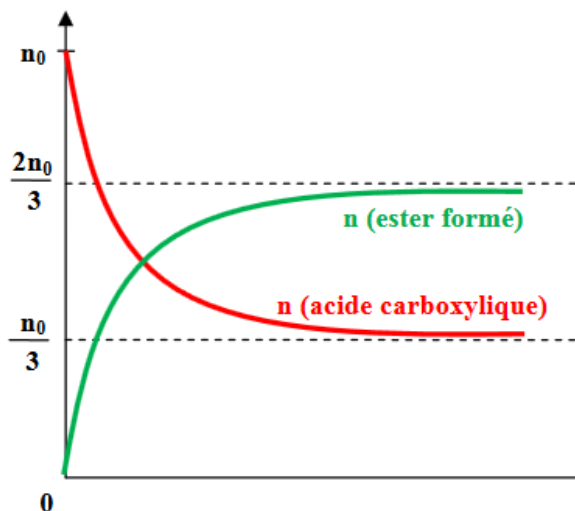
La **réaction inverse** s'appelle réaction **d'hydrolyse de l'ester** :



Les esters sont utilisés comme arômes odorants dans l'industrie alimentaire et dans la parfumerie

Caractéristiques de la réaction d'estérification

La réaction d'estérification est une transformation lente et limitée



	Acide carboxylique +	Alcool	=	Ester	+	eau
E.I.	n_0	n_0		0		0
E.F.	$\frac{n_0}{3}$	$\frac{n_0}{3}$		$\frac{2 \cdot n_0}{3}$		$\frac{2 \cdot n_0}{3}$

	Ester	+	Eau	=	Acide carboxylique +	Alcool
E.I.	n_0		n_0		0	0
E.F.	$n_0 - x_{\text{éq}} = \frac{2 \cdot n_0}{3}$		$n_0 - x_{\text{éq}} = \frac{2 \cdot n_0}{3}$		$x_{\text{éq}} = \frac{n_0}{3}$	$x_{\text{éq}} = \frac{n_0}{3}$

Le rendement expérimental η de la synthèse d'une espèce E est défini par la relation suivante :

$$\eta(\%) = \frac{n(E)_{\text{exp}}}{n(E)_{\text{théo}}} \times 100 = \frac{m(E)_{\text{exp}}}{m(E)_{\text{théo}}} \times 100$$

η : sans unité, rendement de la synthèse

$n(E)_{\text{exp}}$: en mol, quantité de matière de produit E obtenue expérimentalement

$n(E)_{\text{théo}}$: en mol, quantité de matière de produit E obtenue si la transformation était totale

$m(E)_{\text{exp}}$: en g, masse de produit E obtenue expérimentalement

$m(E)_{\text{théo}}$: en g, masse de produit E obtenue si la transformation était totale

Les deux réactions conduisent toutes les deux au même état d'équilibre chimique (qui est un équilibre dynamique : les espèces continuent de se transformer d'un point de vue microscopique alors que d'un point de vue macroscopique les concentrations n'évoluent plus).

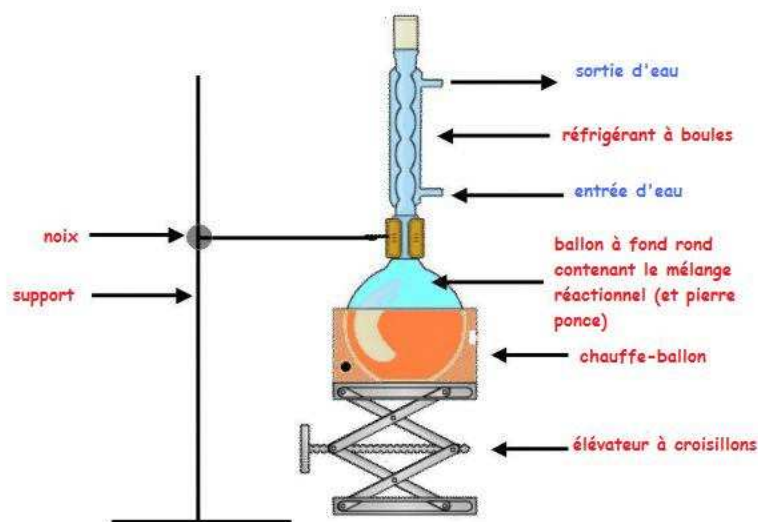
Les réactions d'estérification et d'hydrolyse se produisent simultanément et sont inverses l'une de l'autre.

$$K = \frac{n_{\text{ester, éq}} \times n_{\text{eau, éq}}}{n_{\text{acide carboxylique, éq}} \times n_{\text{alcool, éq}}}$$

L'eau n'est pas solvant mais produit de la réaction

Le volume ne varie pas au cours de la réaction

Montage



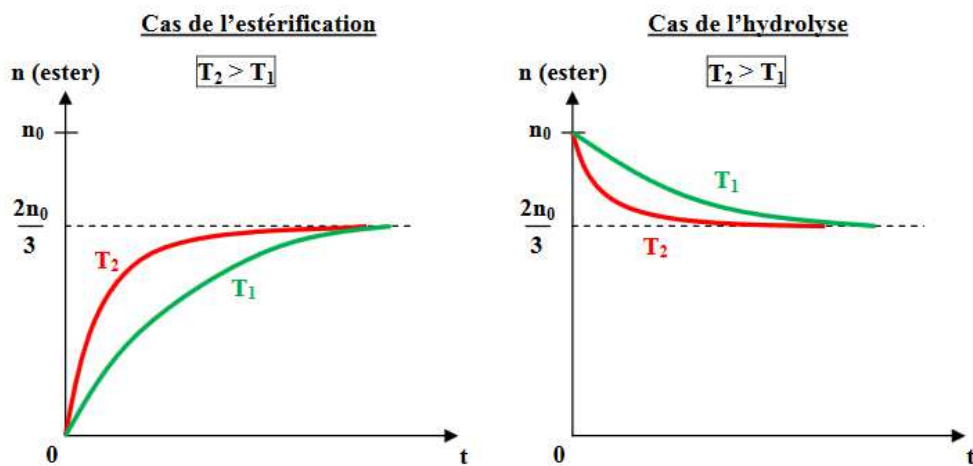
Pour réaliser la synthèse en augmentant la température on peut utiliser un montage à reflux.

Les facteurs influençant la réaction

1- La température

Une élévation de la température permet d'atteindre plus rapidement l'état final d'équilibre. Cependant cet état d'équilibre est identique à celui obtenu lorsque la transformation se fait à température ambiante.

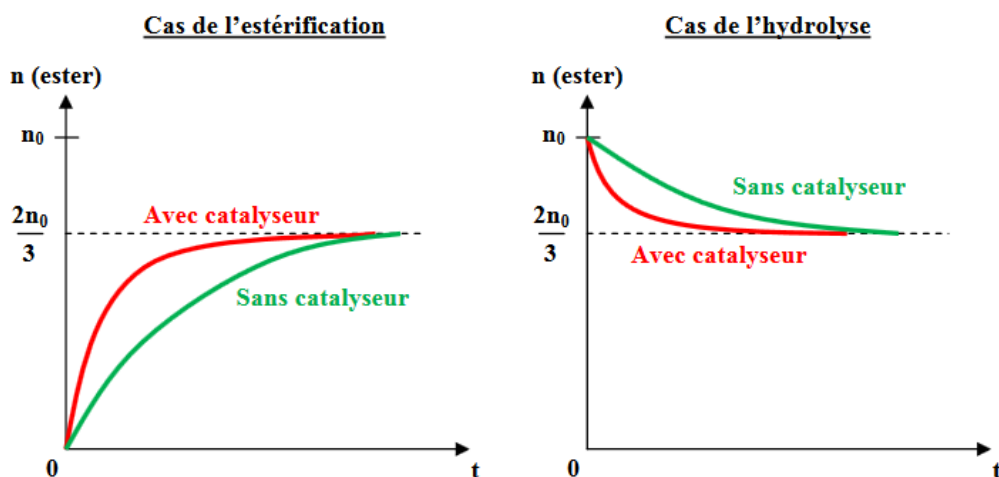
Autrement dit la valeur constante d'équilibre K n'est pas modifiée lorsqu'on augmente la température !



2- Catalyseur

Un catalyseur est une espèce qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans être consommée par celle-ci : sa formule n'apparaît donc pas dans l'équation de la réaction ni dans l'expression de la constante d'équilibre !

La présence d'un catalyseur, en général acide, permet d'atteindre l'équilibre chimique d'estérification – hydrolyse plus rapidement sans le modifier



3- La nature des réactifs

- La nature de l'acide carboxylique n'a aucune influence sur le rendement de l'estérification
- La classe de l'alcool aura une influence sur le rendement de l'estérification.
 - pour un alcool primaire : $\eta \approx 67 \%$
 - pour un alcool secondaire : $\eta \approx 60 \%$
 - pour un alcool tertiaire : $\eta \approx 5 \%$

4- La concentration

L'ajout d'un réactif en excès par rapport à l'autre provoque un déplacement d'équilibre vers la formation des produits. Le rendement va alors augmenter.

Applications

Application directe 1

On fait réagir l'acide éthanoïque avec le butan-1-ol en présence d'acide sulfurique.

1. Écrivez l'équation de la réaction d'estérification.
2. Donnez le nom systématique de l'ester formé.

Application directe 2

L'hydrolyse de l'éthanoate de propyle donne deux produits.

1. Écrivez l'équation de la réaction d'hydrolyse.
2. Sous quelle forme cette réaction est-elle l'inverse de l'estérification?

Application directe 3

Un ester a pour formule semi-développée $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$.

1. Donnez son nom systématique.
2. Identifiez l'acide carboxylique et l'alcool nécessaires à sa synthèse.

Application directe 4

On fait réagir 0,5 mol d'acide éthanoïque avec 0,5 mol d'éthanol. À l'équilibre, on obtient 0,3 mol d'ester.

1. Calculez le rendement de cette réaction.
2. Comment peut-on augmenter ce rendement?

Exercice 1

1- Réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle

- 1.1- Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques.
- 1.2- Préciser l'effet de la présence d'un large excès d'eau sur le rendement de la réaction d'hydrolyse.

À l'instant $t = 0$, on place 10 tubes, contenant chacun $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol d'éthanoate d'éthyle et un large excès d'eau, dans une étuve maintenue à une température de 40°C .

À une date t , on prélève un tube qu'on immerge dans la glace puis on dose l'acide formé (noté HA) à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C_b = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$. On répète cette opération pour les autres tubes.

L'équation de la réaction de dosage est la suivante :



2.1- Justifier le refroidissement du système réactionnel avant de réaliser le dosage.

2.2- Montrer que le nombre de moles d'ester restant dans chaque tube, à tout instant t , et le volume V_{bE} sont reliés par la relation :

$$n(\text{ester})_t = 1,0 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-5} \times V_{bE}$$

où V_{bE} , exprimé en mL, est le volume d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence à l'instant t .

3- Exploitation des résultats

3.1- Calculer le nombre de moles de l'ester manquant dans le tableau suivant :

t(min)	0	10	20	30	40	50	60	90	t_∞
V_{bE} (mL)		2,1	3,7	5,0	6,1	6,9	7,5	8,6	
$n(\text{ester}) (10^{-5} \text{ mol})$	10	7,9	6,3	5,0	3,9	3,1	2,5		0,0

3.2- Tracer, sur un papier millimétré, la courbe : $n(\text{ester}) = f(t)$ dans l'intervalle de temps $[0 - 90 \text{ min}]$.

Prendre les échelles suivantes : 1 cm pour 10 min en abscisses et 1 cm pour $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ en ordonnées.

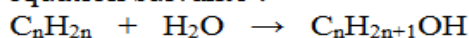
3.3- Déterminer à l'instant $t = 40 \text{ min}$ la vitesse de disparition de l'ester.

3.4- Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$.

3.5- Préciser un moyen, autre que le chauffage, pour réduire $t_{1/2}$ de cette réaction.

Exercice 2

L'hydratation d'un alcène, en présence d'acide sulfurique comme catalyseur, conduit à la formation d'un alcool A selon l'équation suivante :



Le but de cet exercice est d'identifier cet alcool A.

Donnée : Masse molaire en g.mol^{-1} : $M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$ et $M(\text{O}) = 16$.

1- Détermination de la formule moléculaire de A

L'analyse élémentaire a montré que le pourcentage en masse de l'oxygène, dans l'alcool A, est 21,62.

1.1- Montrer que la formule moléculaire de A est $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

1.2- Écrire les formules semi-développées possibles de l'alcool A.

2- Identification de A

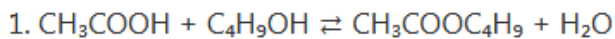
- 2.1- La déshydrogénation catalytique de A, en présence du cuivre réduit, conduit à la formation d'un composé qui donne un précipité jaune orangé avec la 2,4-DNPH.
Donner, en justifiant, les noms possibles de A.
- 2.2- La déshydratation intramoléculaire de A conduit à un mélange de deux alcènes (majoritaire et minoritaire).
 - 2.2.1- Identifier A et indiquer sa classe.
 - 2.2.2- Écrire la formule semi-développée de l'alcène majoritaire.

3- Quelques réactions de A

Écrire, en utilisant les formules semi-développées des composés organiques, les équations des réactions suivantes :

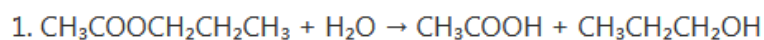
- 3.1- Réaction de A avec le pentachlorure de phosphore.
- 3.2- Déshydratation intermoléculaire de A.
- 3.3- Réaction de déshydrogénation de A.
- 3.4- Estérification de A avec l'acide 2-méthylpropanoïque.

Corrigé de l'application 1



2. Éthanoate de butyle

Corrigé de l'application 2



2. C'est l'inverse de l'estérification lorsque la réaction est effectuée en milieu acide

Corrigé de l'application 3

1. Propanoate de méthyle
2. Acide propanoïque ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) et méthanol (CH_3OH)

Corrigé de l'application 4

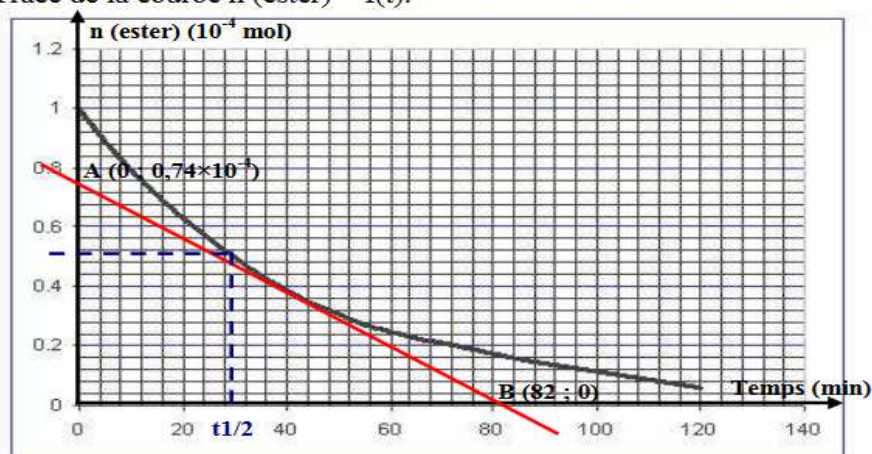
1. Rendement = $(0,3/0,5) \times 100 = 60\%$

2. On peut augmenter le rendement en utilisant un excès d'un réactif ou en éliminant l'eau formée

Corrigé exercice 1

1.1	L'équation de la réaction d'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle est : $\text{CH}_3 - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
1.2	La présence de l'eau en large excès favorise la réaction de l'hydrolyse de l'ester et le rendement de la réaction augmente.
2.1	Le refroidissement du système réactionnel avant de réaliser le dosage bloque la réaction toute réaction autre de la réaction de dosage.
2.2	$n(\text{ester}) \text{ réagissant} = n(\text{acide}) \text{ formé} = n(\text{HO}^-) \text{ versé à l'équivalence} = C_b V_{bE} = 0,010 \times V_{bE} \times 10^{-3} = 1,0 \cdot 10^{-5} \times V_{bE}$ $n(\text{ester})_t = n(\text{ester})_{\text{initial}} - n(\text{ester})_{\text{réagissant}} = 1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-5} V_{bE}$
3.1	$n(\text{ester}) \text{ à } 90 \text{ min} = (1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-5} \times 8,6) = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.}$

3.2 Tracé de la courbe $n(\text{ester}) = f(t)$.



3.3 La vitesse instantanée de disparition de l'ester est définie par :

$$v = - \frac{d n(\text{ester})}{dt},$$

Elle est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $n(\text{ester}) = f(t)$ au point de la courbe d'abscisse 40 min.

$$D, \text{ où : } v_{t=40} = - \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A} = - \frac{0 - 0,74 \times 10^{-4}}{82} = 9,0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}.$$

3.4 Le temps de demi-réaction correspond au temps au bout duquel on a disparition de la moitié de la quantité initiale de l'ester, ce qui correspond à $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Le temps de demi-réaction sera l'abscisse de point de la courbe dont l'ordonnée est $0,5 \times 10^{-4} \text{ mol}$, $t_{1/2} = 30 \text{ min}$.

3.5 On ajoute au milieu réactionnel un catalyseur tel que l'acide sulfurique concentré.

La vitesse de disparition de l'ester augmente et par suite $t_{1/2}$ diminue.

Corrigé exercice 2

1.1	La masse molaire de A est : $12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18$. Le % en masse d'oxygène : $\frac{16}{14n+18} \times 100 = 21,62$. Le nombre d'atome de carbone est $n = \frac{1600 - 389,16}{302,68} = 4$. La formule moléculaire de A est $C_4H_{10}O$
1.2	Les formules semi-développées des alcools isomères de A sont : $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2OH$; $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3$; $CH_3 - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} - CH_2OH$ et $CH_3 - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{COH} - CH_3$
2.1	Le composé qui donne un précipité jaune avec la 2,4-DNPH peut être un aldéhyde, qui provient de l'oxydation ménagée d'un alcool primaire, ou une cétone, qui provient de l'oxydation ménagée d'un alcool secondaire. Les noms des alcools sont donc : butan-1-ol ; 2-méthylpropan-1-ol et butan-2-ol.
2.2.1	Parmi ces trois alcools, le butan-2-ol, qui est un alcool secondaire, est le seul qui donne, par déshydratation intramoléculaire, deux alcènes d'après la règle de Zaytzev : majoritaire et minoritaire.
2.2.2	La formule semi-développée de l'alcène majoritaire est : $CH_3 - CH = CH - CH_3$
3.1	L'équation est : $CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 + PCl_5 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CHCl - CH_3 + POCl_3 + HCl$
3.2	L'équation de la réaction de déshydratation inter moléculaire est : $2 CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} - O - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - CH_3 + H_2O$
3.3	$CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CO - CH_3 + H_2$
3.4	$CH_3 - CH_2 - CHOH - CH_3 + CH_3 - CH(CH_3) - COOH \rightleftharpoons$ $CH_3 - CH(CH_3) - COO - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} - CH_2 - CH_3 + H_2O$