

# Réactions d'estérification et d'hydrolyse

## I-Rappel:

### 1) La chimie organique:

La chimie organique s'appelle aussi la chimie du carbone car tous les composés organiques contiennent l'élément carbone C. L'atome de carbone a pour numéro atomique  $Z=6$ , sa structure électronique est :  $(K)^2 (L)^4$ , il a quatre électrons dans la couche externe, donc quatre électrons de valence, on dit qu'il est tétravalent.

Le modèle de Louis pour l'atome de carbone est:  $\cdot\overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}}\cdot$

Dans tous les composés organiques l'atome de carbone ne participe que par quatre liaisons avec les atomes voisins.

### 2) Les alcanes et les radicaux alkyls:

Les alcanes sont des hydrocarbures saturés de formule brute générale :  $C_n H_{2n+2}$

Nombre d'atome de carbone	Formule brute	Nom de l'alcane
1	CH <sub>4</sub>	méthane
2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	éthane
3	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	propane
4	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	butane
5	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	pentane
6	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	hexane
7	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	heptane
8	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	octane
9	C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	nonane
10	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	décane

Les radicaux alkyles ont pour formule brute  $-C_n H_{2n+1}$

Le radical alkyl dérive d'un alcane par perte d'un atome d'hydrogène.

Le nom du radical alkyl s'obtient à partir du nom de l'alcane correspondant en remplaçant la terminaison "ane" par "yle"

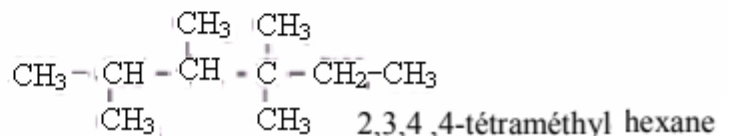
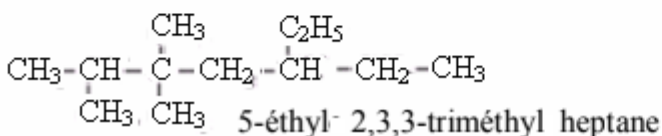
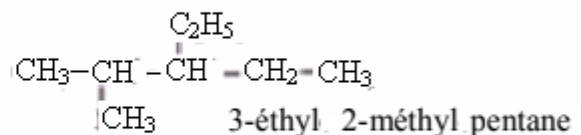
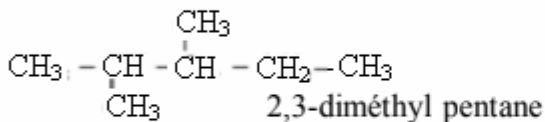
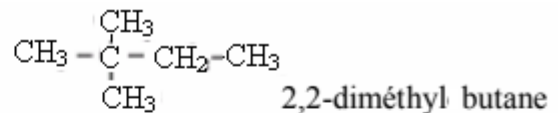
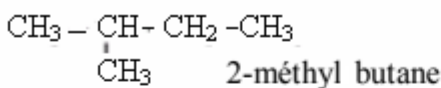
Exemples:

Nombre d'atomes de carbones	L'alcane	Son nom	L'alkyl correspondant	Son nom
1	CH <sub>4</sub>	méthane	-CH <sub>3</sub>	méthyle
2	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	éthane	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	éthyle
3	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	propane	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	propyle
4	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	butane	-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	butyle

### 3) Nomenclature des alcanes ramifiés:

Le nom principal de l'alcane ramifié est donné par la chaîne carbonée la plus longue que l'on le précède par les nom des radicaux alkyls classés par ordre alphabétique et numérotés en utilisant les plus petits nombres possibles.

Exemples:



## II-Composés organiques oxygénés-réaction d'estérification:

### 1) Les alcools:

#### a) Définition:

La molécule d'alcool contient le groupement fonctionnel -OH appelé **groupement hydroxyle**.

La formule brute générale des alcool : R-OH. R- : est un groupe alkyl.  $-C_n H_{2n+1}$

## b) Nomenclature des alcools:

Le nom de l'alcool se déduit du nom de l'alcane correspondant (qui comporte le même nombre d'atomes de carbones) en remplaçant le (e) dans la terminaison du nom de l'alcane par (ol).

### Exemples:

méthane  $\text{CH}_4$  -----> méthanol  $\text{CH}_3\text{-OH}$

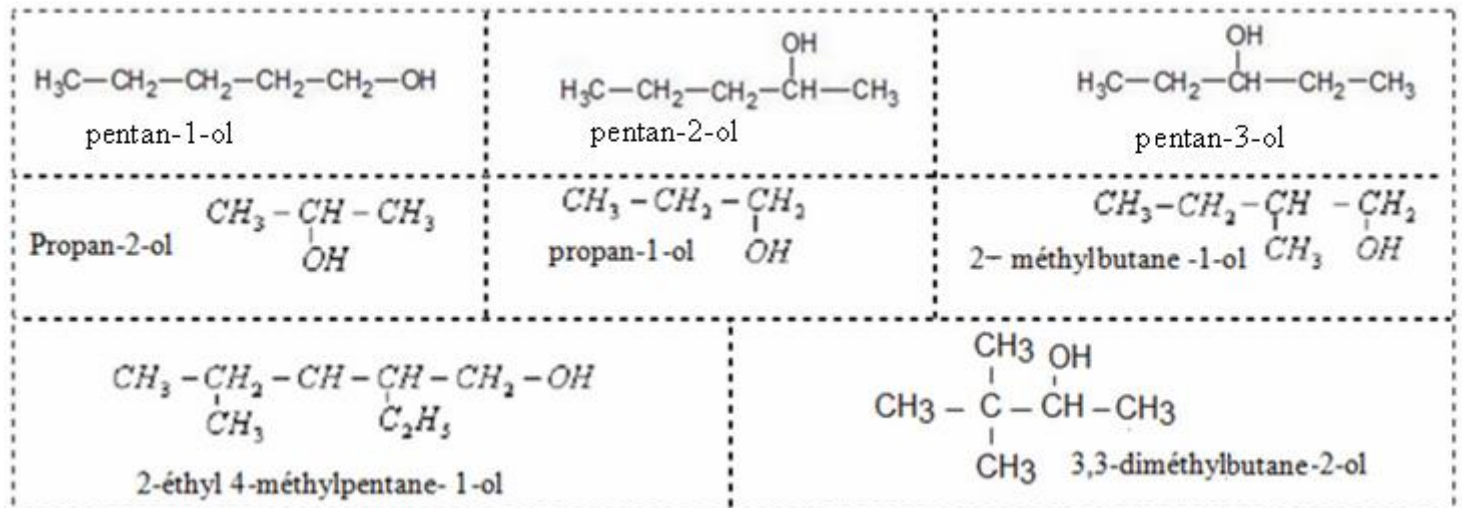
éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$  -----> éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$

propane  $\text{C}_3\text{H}_8$  -----> propanol  $\text{C}_3\text{H}_7\text{-OH}$

butane  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  -----> butanol  $\text{C}_4\text{H}_9\text{-OH}$

Pour les alcools ramifiés, la chaîne carbonée principale est la plus longue chaîne qui comporte le carbone fonctionnel et pour préciser la position du groupe  $\text{-OH}$  sur la chaîne carbonée on utilise le suffixe (ol) précédé du plus petit nombre qui indique la position du carbone fonctionnel sur la chaîne carbonée principale.

Exemples:



On distingue trois classes d'alcools, les alcools primaires, les alcools secondaires et les alcools tertiaires.

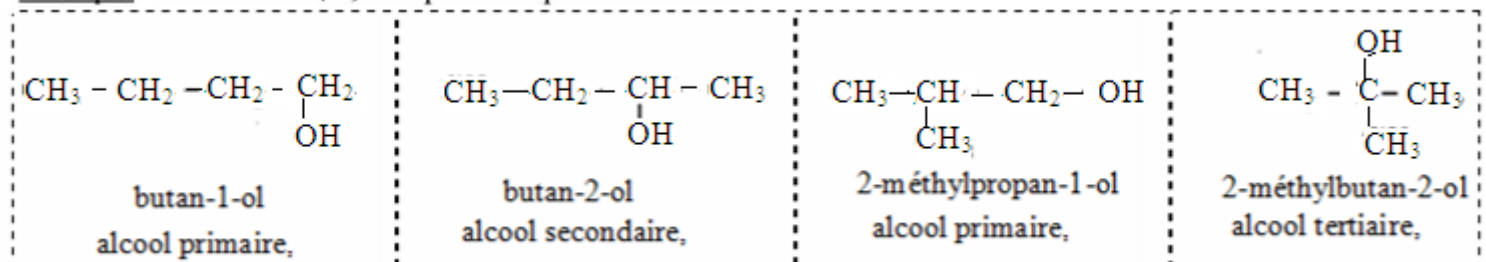
Classe de l'alcool	Alcool primaire	Alcool secondaire	Alcool tertiaire
<b>Formule générale</b>	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R}'' \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{R}' \end{array}$

Dans un alcool primaire, le carbone fonctionnel est lié à deux atomes d'hydrogène.

Dans un alcool secondaire, le carbone fonctionnel est lié à un seul atome d'hydrogène.

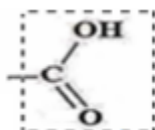
Dans un alcool tertiaire, le carbone fonctionnel n'est lié à aucun atome d'hydrogène.

Exemple: le butanol  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  possède quatre isomères:

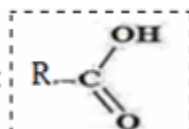


## 2) Les acides carboxyliques:

a) **Définition:** L'acide carboxylique est un composé organique dont la molécule possède le groupement fonctionnel suivant :



ou:  $\text{-COOH}$  appelé groupement carboxyle.



La formule brute générale des acides carboxyliques est :

R: groupe alkyle ou groupe aryle.

## b) Nomenclature des acides carboxyliques:

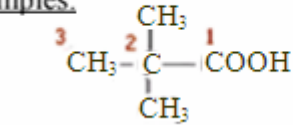
Le nom de l'acide carboxylique se déduit de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le (e) dans la terminaison du nom de l'alcane par (**oïque**) que l'on le fait précéder par le mot "acide".

Exemples:

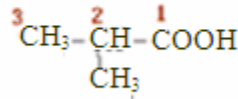
méthane  $\text{CH}_4$  -----> **acide méthanoïque**  $\text{HCOOH}$   
 éthane  $\text{C}_2\text{H}_6$  -----> **acide éthanoïque**  $\text{CH}_3\text{-COOH}$   
 propane  $\text{C}_3\text{H}_8$  -----> **acide propanoïque**  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$   
 butane  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  -----> **acide butanoïque**  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$   
 pentane  $\text{C}_5\text{H}_{12}$  -----> **acide pentanoïque**  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

Remarque: Dans le cas des acides carboxyliques on commence la numérotation à partir du carbone fonctionnel qui se trouve toujours au bout de la chaîne.

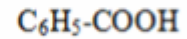
Exemples:



Acide 2-2-diméthylpropanoïque



acide 2-méthylpropanoïque

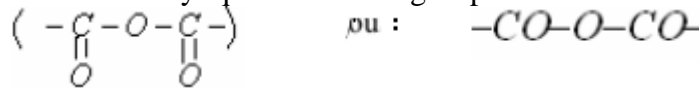


acide benzoïque

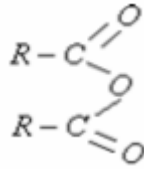
### 3) Anhydride de l'acide carboxylique:

#### a) Définition:

La molécule de l'anhydride de l'acide carboxylique contient le groupement fonctionnel suivant:



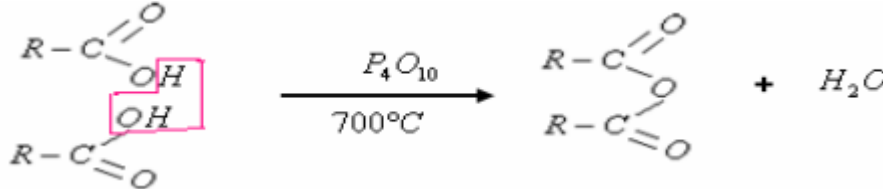
La formule brute générale des anhydrides de l'acide carboxylique est :



#### b) Préparation de l'anhydride de l'acide carboxylique:

La préparation de l'anhydride de l'acide carboxylique se fait à partir de l'acide carboxylique par chauffage à  $700^\circ\text{C}$  et en utilisant un déshydratant (comme l'oxyde de phosphore  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ).

Pendant cette réaction il y'a élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide.



Le nom de l'anhydride se dérive de celui de l'acide carboxylique correspondant en remplaçant le mot acide par anhydride.

Exemples:

A partir de l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{-CO-OH}$  on obtient l'anhydride éthanoïque  $\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3$ .

A partir de l'acide méthanoïque  $\text{HCO-OH}$  on obtient l'anhydride méthanoïque  $\text{HCO-O-OCH}$ .

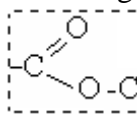
A partir de l'acide éthanoïque  $\text{CH}_3\text{-CO-OH}$  et l'acide méthanoïque  $\text{HCO-OH}$  on obtient l'anhydride éthanoïque et méthanoïque et  $\text{CH}_3\text{-CO-O-OCH}$ .

### 4) Les esters:

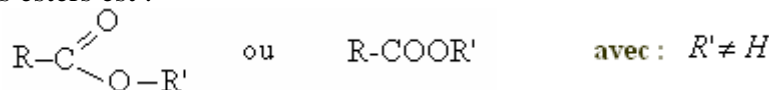
#### a) Définition:

Les esters sont des composés organiques, ce sont généralement des liquides volatils caractérisés par une odeur agréable.

La molécule de l'anhydride de l'acide carboxylique contient le groupement fonctionnel suivant:



La formule brute générale des esters est :



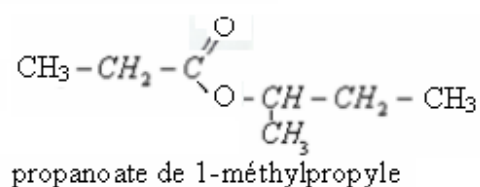
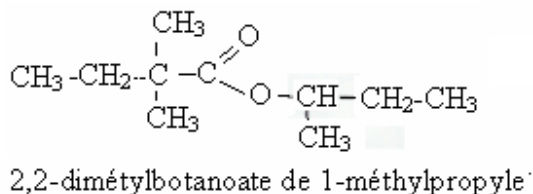
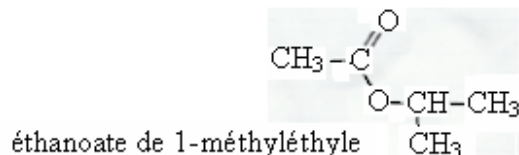
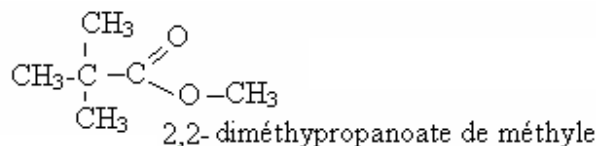
#### b) Nomenclature:

Le nom de l'ester se compose de deux parties:

-La première partie se dérive du nom de l'acide correspondant en remplaçant la terminaison "**oïque**" par "**oate**".

-La deuxième partie c'est le nom du radical alkyl -R' lié à l'atome d'oxygène.

Exemples:  $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$  éthanoate de butyle



## 5) Réaction d'estérification:

La réaction d'un acide carboxylique avec un alcool conduit à la formation d'ester et d'eau. Cette réaction s'appelle : estérification .

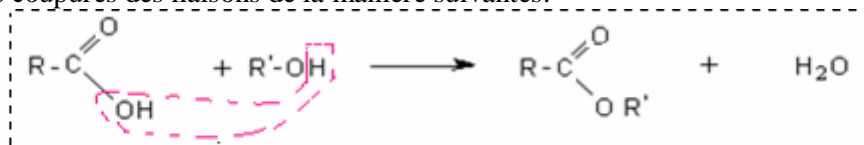


### Mécanisme de la réaction d'estérification:

Le marquage isotopique (utilisation de  $^{18}\text{O}$  au lieu de  $^{16}\text{O}$  pour un alcool primaire) a permis de montrer que l'oxygène de l'alcool se retrouve dans l'ester et non dans l'eau .

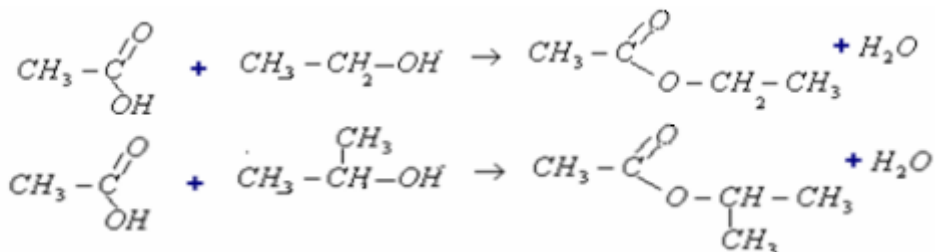


Ceci s'explique par les coupures des liaisons de la manière suivantes:



Dans une réaction d'estérification la molécule d'acide perd le groupement -OH et celle d'alcool perd le groupement -H pour conduire à un ester et une molécule d'eau.

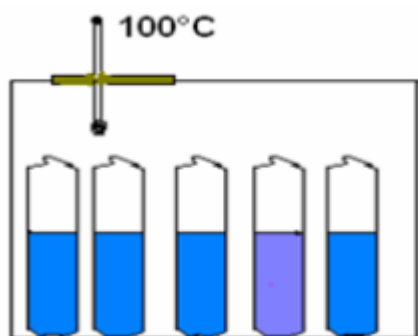
Exemples:



## II-Etude expérimentale de la réaction d'estérification :

### 1) Description de l'expérience de Berthelot:

Cette étude a été réalisé par le chimiste français Berthelot en 1862 dont le protocole expérimental est le suivant: Un mélange équimolaire constitué d'une mole d'éthanol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  et une mole d'acide éthanique  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est répartie après homogénéisation ,dans plusieurs tubes à essais identiques scellées et placés à température constante  $100^\circ\text{C}$  .

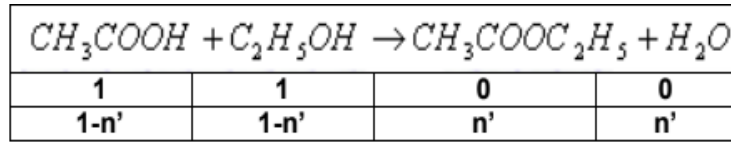


Chaque tube contient:  
60g donc 1mole de  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
46g donc 1mole de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

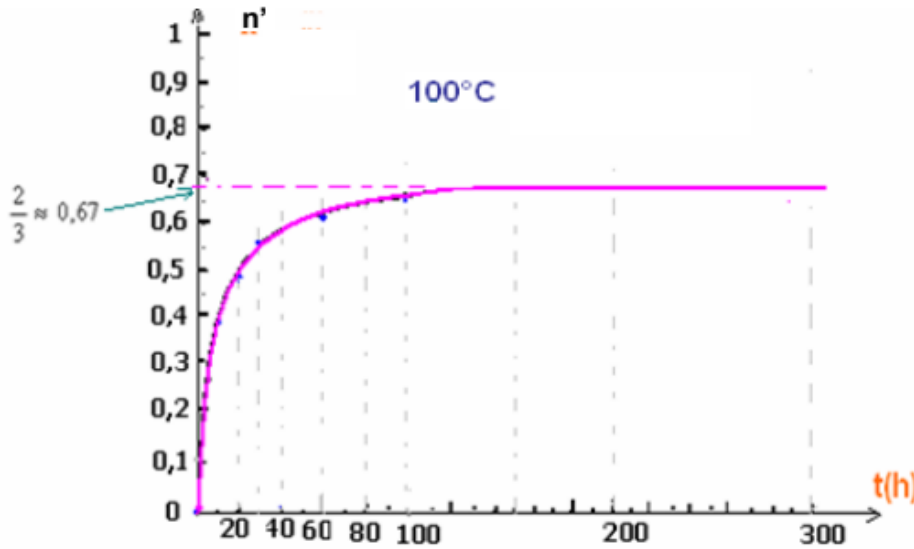
Dans chaque tube démarre l'estérification et les divers échantillons évoluent en parallèle, de façon identique. Pour déterminer la nombre de moles d'ester formé à un instant t donné, on prélève un tube et on lui fait subir une trempe dans glacée pour arrêter la réaction puis on dose l'acide présent (restant) dans le tube à cet instant t à l'aide

d'une solution de soude de concentration connue.

-Si initialement on part de 1mole de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et 1mole de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  et si "n" est le nombre de moles de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  restant à l'instant t,  $n'=1-n$  : représente le nombre de moles de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  qui a réagi c'est à dire le nombre de moles d'ester formé à l'instant t.



<b>t(h)</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>4</b>	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>40</b>	<b>60</b>	<b>80</b>	<b>100</b>	<b>150</b>	<b>200</b>	<b>300</b>
<b>n</b>	1	0,82	0,74	0,62	0,51	0,44	0,42	0,39	0,38	0,64	0,34	0,34	0,34
<b>n'</b>	0	0,18	0,26	0,38	0,49	0,56	0,58	0,61	0,62	0,64	0,66	0,66	0,66



Pour obtenir un mélange de composition constante à 100°C, on a besoin de 150heures, donc la réaction d'estérification est une réaction **lente**

A l'état final la composition du mélange devient constante mais aucun des réactifs n'a disparu donc la réaction d'estérification est **limitée**. (En plus c'est une réaction endothermique)

### 2) Caractéristiques de la réaction d'estérification:

La réaction d'estérification est une réaction lente, limitée et endothermique.

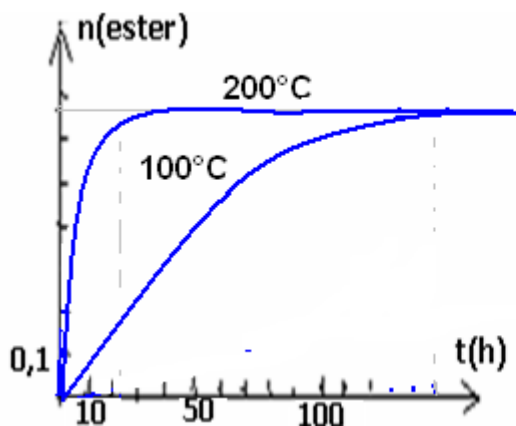
La limite de la réaction d'estérification ne dépend que de la classe de l'alcool utilisé :

Classe de l'alcool	La limite
Alcool primaire	67%
Alcool secondaire	60%
Alcool tertiaire	5%

### 3) Les facteurs cinétiques de la réaction d'estérification:

#### a) Influence de la température:

On donne les résultats de l'évolution d'un système équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol à différentes températures.



température	Temps mis pour atteindre la limite
100°C	150 heures
200 °C	24 heures

L'élévation de la température du milieu réactionnel augmente la vitesse de la réaction d'estérification sans influencer sur la limite de l'estérification.

#### a) Influence du catalyseur:

En introduisant les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  (par quelques gouttes d'acide sulfurique) dans le mélange réactionnel on fait augmenter la température sans influencer sur la limite de l'estérification.

## II-Etude expérimentale de la réaction d'hydrolyse:

### 1) Réaction d'hydrolyse:

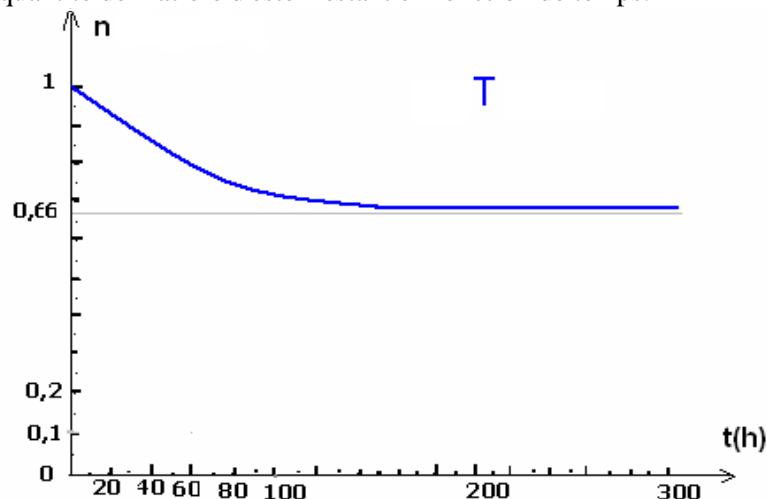
La réaction d'hydrolyse est la réaction entre l'ester et l'eau pour donner l'acide carboxylique et l'alcool c'est la réaction inverse de la réaction d'estérification.



### 2) Etude de la réaction d'hydrolyse:

En utilisant la même méthode utilisée dans l'étude de l'estérification, on peut suivre l'évolution de la réaction d'hydrolyse en dosant l'acide formé par une base de concentration connue ce qui permet de tracer la courbe de la variation de la quantité de matière d'ester restant en fonction du temps.

La courbe suivante représente la quantité de matière d'ester restant en fonction de temps.

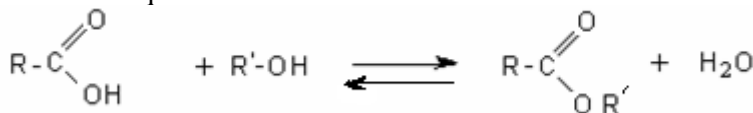


La réaction d'hydrolyse est une réaction lente, limitée, (et endothermique)

## III-Equilibre chimique : estérification hydrolyse:

### 1) Notion d'équilibre : estérification hydrolyse:

La réaction d'estérification et la réaction d'hydrolyse sont deux réactions inverses l'une de l'autre, elles se produisent en temps et même elles conduisent à un équilibre chimique.



Cette transformation est caractérisée par sa constante d'équilibre:

$$K = \frac{[\text{RCOOR}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{RCOOH}]_{\text{éq}} \times [\text{R}'\text{OH}]_{\text{éq}}}$$

Le quotient de la réaction:

$$Q_r = \frac{[\text{ester}] \cdot [\text{eau}]}{[\text{alcool}] \cdot [\text{acide}]} = \frac{n_{(\text{ester})} \cdot n_{(\text{eau})}}{n_{(\text{alcool})} \cdot n_{(\text{acide})}}$$

**N.B.** Dans le cas de l'estérification l'eau est un produit de la réaction et non pas un diluant sa concentration doit figurer dans l'expression de K ou dans  $Q_r$ .

• L'utilisation de l'un des réactifs en excès (l'alcool ou bien l'acide) entraîne la diminution du quotient de la réaction  $Q_r$  il devient  $Q_r < K$  ce qui conduit à l'évolution du système dans le sens direct (sens de l'estérification).

• L'élimination de l'un des produits (eau ou bien l'ester) entraîne aussi la diminution du quotient de la réaction  $Q_r$  il devient  $Q_r < K$  ce qui conduit à l'évolution du système dans le sens direct (sens de l'estérification) ..

### 2) Les facteurs influençant l'équilibre :

#### a) Amélioration du rendement de l'estérification:

Le calcul du rendement permet de déterminer l'efficacité d'une synthèse chimique de l'ester formé.

Or la réaction d'estérification est toujours accompagnée de la réaction d'hydrolyse et ces deux réactions sont limitées, donc on a toujours  $x_f < x_{\text{max}}$ .

Le rendement de la réaction d'estérification est égal au rapport de la quantité de matière du produit obtenue  $n_{\text{exp}}$  par celle

$$\text{maximale attendue } x_{\text{max}} : r = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}}$$

**Remarque:** le rendement de l'estérification dépend de la classe de l'alcool utilisé :

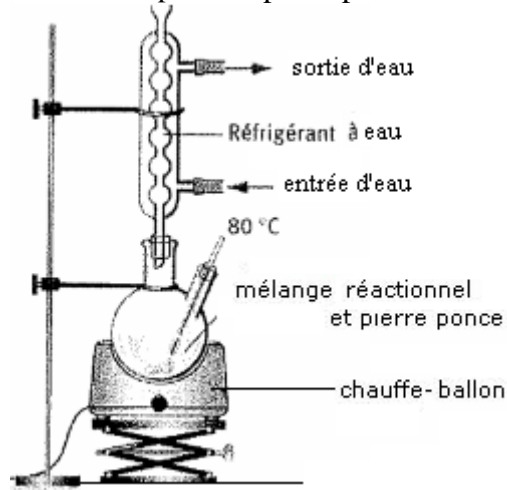
Pour les alcools primaires  $r = 67\%$

Pour les alcools secondaires  $r = 60\%$

Pour les alcools tertiaires  $r = 5\%$

**Remarque:** Généralement la température d'ébullition de l'ester est inférieure à celle des autres constituants du mélange réactionnel, pour cela on utilise le chauffage à reflux qui a pour but

- Le chauffage du mélange réactionnel.
- Eviter de perdre une partie des réactifs et des produits par vaporisation.



### **b) facteurs influençant l'équilibre:**

<b><u>Influence sur la vitesse de la réaction d'estérification</u></b>	<b><u>Influence sur l'état final</u></b>
Le système chimique atteint son état d'équilibre plus rapidement sans influencer sa composition finale soit: <ul style="list-style-type: none"><li>-Par élévation de la température.</li><li>-En utilisant le catalyseur (<math>H_3O^+</math>).</li></ul>	Pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester et augmenter le rendement de l'estérification on doit soit: <ul style="list-style-type: none"><li>-éliminer l'un des produits : l'eau ou l'ester.</li><li>-Utiliser de l'un des réactifs (l'alcool ou l'acide) en excès..</li></ul>

Pr.SBIRO Adelkrim

dimanche 28 avril 2019