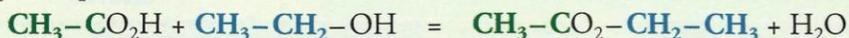


1. Quelles sont les caractéristiques des réactions d'estérification et d'hydrolyse ?

1.1 Caractéristiques de la réaction d'estérification

Exploisons l'activité préparatoire A, page 295.

- La réaction étudiée par PÉAN DE SAINT-GILLES et BERTHELOT [Doc. 1] a pour équation :



Afin de mettre en évidence toutes ses caractéristiques, cette réaction a été étudiée à partir d'un mélange initial qui ne contenait pas de catalyseur.

- Le document 2 présente le graphe donnant, à 20 °C, le pourcentage d'acide estérifié, c'est-à-dire le pourcentage d'ester formé, en fonction du temps. Ce graphe fait apparaître deux caractéristiques de la réaction d'estérification que nous retrouverons en travaux pratiques, page 00 :

– le pourcentage d'ester obtenu croît progressivement : **la réaction d'estérification est une réaction lente** ;

– le pourcentage d'ester obtenu tend vers une valeur inférieure à 100 % : **la réaction d'estérification est une réaction limitée**.

Ces résultats sont généraux :

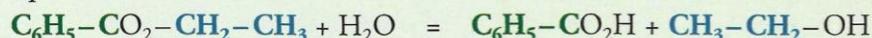
L'estérification est une réaction lente et limitée.

> Pour s'entraîner : Ex. 1

1.2 Caractéristiques de la réaction d'hydrolyse

Exploisons l'activité préparatoire B, page 295.

- La réaction étudiée par PÉAN DE SAINT-GILLES et BERTHELOT a pour équation :



Comme l'estérification, l'hydrolyse a été étudiée à partir d'un mélange initial qui ne contenait pas de catalyseur.

- Le diagramme en barres du document 3, représentant le pourcentage d'ester hydrolysé en fonction du temps, montre que ce pourcentage croît progressivement : **la réaction d'hydrolyse est une réaction lente**.

- Le mélange initial contenant 1,00 mol d'ester et 83,0 mol d'eau, l'avancement maximal vaut : $x_{\text{max}} = 1,00$ mol.

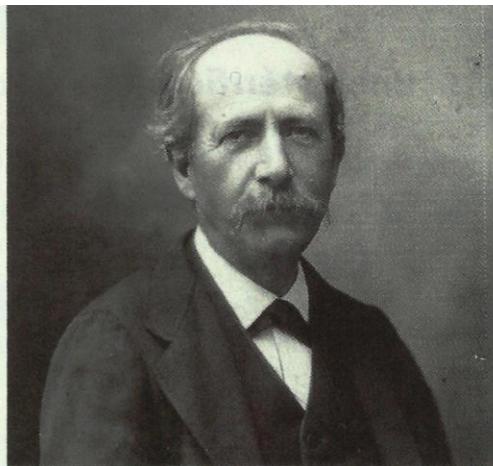
Le texte indiquant que le « terme de 88,8 % n'a pas été dépassé », l'avancement final vaut donc : $x_f = 0,888$ mol.

Le taux d'avancement final τ , égal à 0,888, est inférieur à 1 : **la réaction d'hydrolyse est une réaction limitée**.

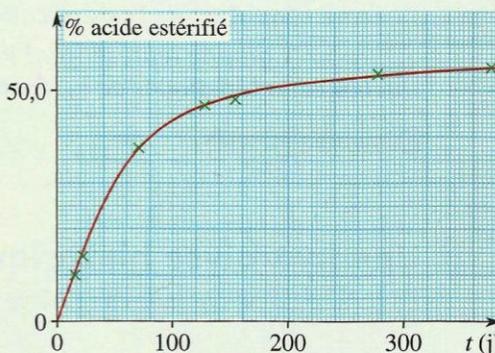
Ces résultats sont généraux :

L'hydrolyse d'un ester est une réaction lente et limitée.

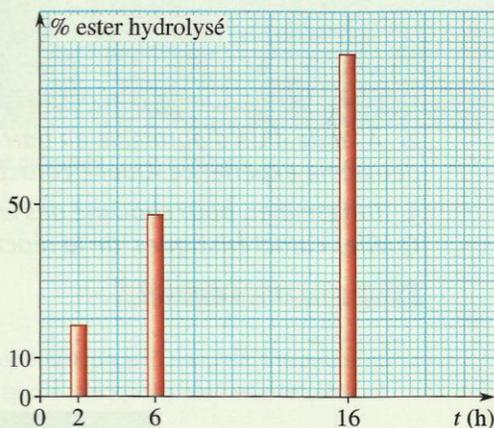
> Pour s'entraîner : Ex. 3



Doc. 1 Chimiste français, Marcelin BERTHELOT (1827–1907), étudia, dans son laboratoire du Collège de France, les réactions d'estérification et fonda la thermochimie*.



Doc. 2 Pourcentage d'acide initial estérifié en fonction du temps, lors de l'estérification, à 20 °C, d'un mélange initial équimolaire.



Doc. 3 Pourcentage d'ester initial hydrolysé en fonction du temps lors de l'hydrolyse, à 200 °C, d'un mélange initial contenant une mole d'ester pour 83 moles d'eau.

1.3 Pourquoi l'estérification et l'hydrolyse d'un ester sont-elles limitées ?

Lorsque la réaction d'estérification se déroule, des molécules d'acide et des molécules d'alcool réagissent pour donner des molécules d'ester et d'eau selon l'équation :

$$\text{acide} + \text{alcool} = \text{ester} + \text{eau}$$

Dès que des molécules d'eau et des molécules d'ester se forment, elles peuvent réagir pour donner des molécules d'acide et d'alcool selon la réaction d'hydrolyse d'équation :

$$\text{ester} + \text{eau} = \text{acide} + \text{alcool}$$

En fait, les réactions d'estérification et d'hydrolyse se produisent simultanément et, en se limitant l'une l'autre, conduisent à un état d'équilibre dynamique que nous allons étudier.

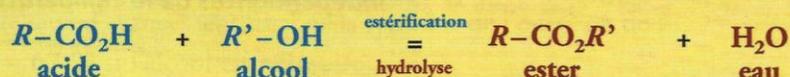
1.4 L'équilibre d'estérification – hydrolyse

En utilisant le même protocole que celui suivi par PÉAN DE SAINT-GILLES et BERTHELOT, on peut établir qu'un mélange équimolaire d'éthanol et d'acide éthanoïque ou un mélange équimolaire d'éthanoate d'éthyle et d'eau évoluent tous les deux vers un même état d'équilibre [Doc. 4]. Cet état d'équilibre est obtenu grâce à deux réactions, inverses l'une de l'autre, et qui ont lieu simultanément, dès que les quatre constituants sont en présence.

Avant que l'équilibre ne soit atteint, l'une des réactions l'emporte sur l'autre et provoque alors la diminution de la concentration de ses réactifs. Ainsi, tant que l'estérification l'emporte, les concentrations en acide et en alcool décroissent et donc la vitesse d'estérification décroît. Simultanément, les concentrations en ester et en eau augmentent et, en conséquence, la vitesse d'hydrolyse croît.

Lorsque les vitesses de formation et de disparition de l'ester deviennent égales, la composition du système cesse d'évoluer : l'état d'équilibre est atteint.

Les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre et ont lieu simultanément :



Elles se limitent l'une l'autre et conduisent à un état d'équilibre chimique. Cet état est atteint lorsque la vitesse d'estérification est exactement égale à la vitesse d'hydrolyse.

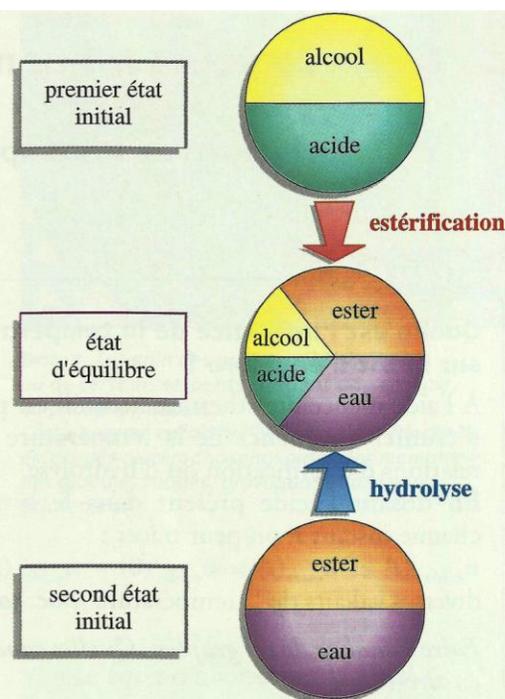
Cet équilibre est caractérisé par une constante d'équilibre K^1 :

$$K = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq}} \cdot [\text{eau}]_{\text{éq}}}{[\text{acide}]_{\text{éq}} \cdot [\text{alcool}]_{\text{éq}}}$$

Cette constante peut se réécrire, en multipliant chaque terme du numérateur et du dénominateur par le volume V du système :

$$K = \frac{(V \cdot [\text{ester}]_{\text{éq}}) \cdot (V \cdot [\text{eau}]_{\text{éq}})}{(V \cdot [\text{acide}]_{\text{éq}}) \cdot (V \cdot [\text{alcool}]_{\text{éq}})} \quad \text{soit :} \quad K = \frac{n(\text{ester})_{\text{éq}} \cdot n(\text{eau})_{\text{éq}}}{n(\text{acide})_{\text{éq}} \cdot n(\text{alcool})_{\text{éq}}}$$

➤ Pour s'entraîner : Ex. 3



Doc. 4 Un mélange équimolaire d'acide et d'alcool conduit au même état d'équilibre qu'un mélange équimolaire d'ester et d'eau.

La vitesse d'une réaction est d'autant plus élevée que la concentration de ses réactifs est importante.

1. L'eau est ici un produit de la réaction et non le solvant ; sa concentration figure donc dans l'expression de K ou dans celle du quotient de réaction Q_r .

À 25 °C, pour la réaction de l'acide éthanoïque avec l'éthanol, $K = 4,0$.

2. Quels facteurs influencent cet équilibre ?

2.1 Influence de la température

Activité 1

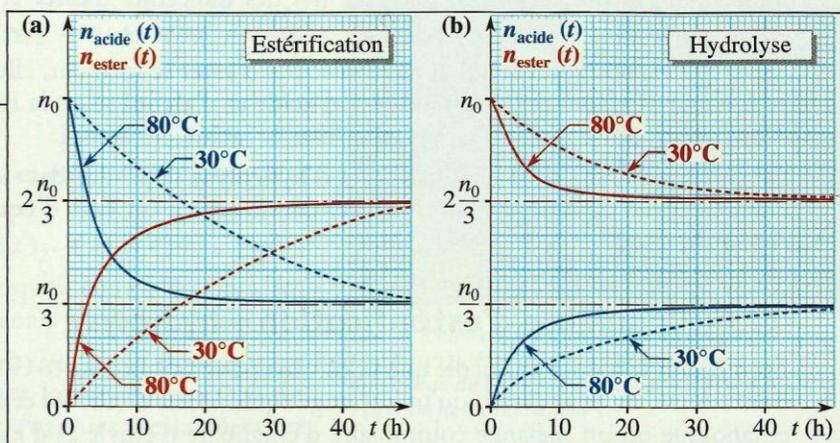
Quelle est l'influence de la température sur l'état d'équilibre ?

À l'aide d'enceintes thermostatées, il est possible d'étudier l'influence de la température sur les relations d'estérification ou d'hydrolyse.

En dosant l'acide présent dans le système à chaque instant t , on peut tracer :

$n_{\text{acide}}(t)$ et $n_{\text{ester}}(t) = n_{\text{acide}}(0) - n_{\text{acide}}(t)$ pour diverses valeurs de la température [Doc. 5a et 5b].

Faire l'analyse de ces graphes. Quelles conclusions en tire-t-on ?



Doc. 5 Influence de la température sur l'équilibre d'estérification – hydrolyse, dans le cas où le système initial est constitué d'un mélange équimolaire : (a) d'alcool et d'acide ; (b) d'ester et d'eau.

> Exploitation

Deux conclusions se dégagent de ces graphes :

- une élévation de température permet d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre ;
- la composition à l'équilibre de systèmes résultant de l'évolution de mélanges initiaux identiques est indépendante de la température. Ce dernier résultat n'est pas général ; il ne s'applique qu'aux équilibres chimiques qui, comme celui d'estérification – hydrolyse, sont athermiques².

Une élévation de température permet d'atteindre plus rapidement la limite de l'équilibre d'estérification – hydrolyse mais ne modifie pas cette limite.

2. Un système, siège d'une réaction athermique, ne cède ni n'absorbe d'énergie thermique.

Les constantes d'équilibre des réactions d'estérification et d'hydrolyse d'ester sont indépendantes de la température.

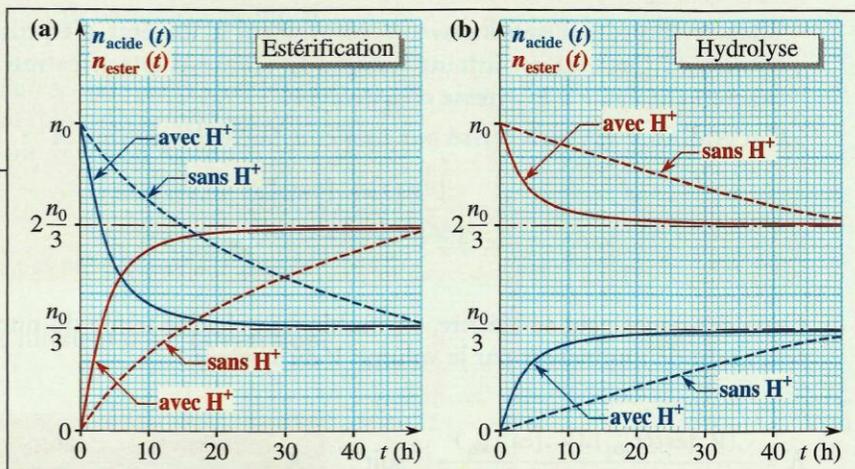
2.2 Influence du catalyseur

Activité 2

Quelle est l'influence d'un catalyseur sur l'état d'équilibre ?

En réalisant les réactions d'estérification et d'hydrolyse en présence ou en l'absence d'ions H^+ , il est possible d'étudier le rôle de ceux-ci. Les résultats alors obtenus permettent de tracer les graphes [Doc. 6a et 6b].

1. Quel est le rôle des ions H^+ ?
2. Leur présence modifie-t-elle l'état du système à l'équilibre ?



Doc. 6 Influence des ions H^+ sur l'équilibre d'estérification – hydrolyse, dans le cas où le système initial est constitué d'un mélange équimolaire : (a) d'alcool et d'acide ; (b) d'ester et d'eau.

> Exploitation

• En présence d'ions H^+ , la valeur absolue des pentes de tous les graphes et donc les vitesses de toutes les réactions sont plus élevées : les ions H^+ catalysent les deux réactions, d'estérification et d'hydrolyse.

• En l'absence ou en présence d'ion H^+ , le système évolue vers le même état final : l'utilisation d'un catalyseur ne modifie donc pas l'état d'équilibre final. Cela est dû au fait que les ions H^+ catalysent de la même façon les deux réactions inverses l'une de l'autre que sont l'estérification et l'hydrolyse.

Le seul rôle du catalyseur est de permettre d'atteindre plus rapidement l'état d'équilibre.

Ce résultat est général :

Un catalyseur ne modifie pas un état d'équilibre, car il catalyse de la même façon les deux réactions inverses l'une de l'autre. Il permet d'atteindre plus rapidement cet état.

L'expérience montre que plus la concentration du catalyseur est élevée, plus la réaction est rapide.

Remarque :

Industriellement, les réactions d'estérification et d'hydrolyse d'esters sont généralement catalysées par des ions H^+ . Dans la nature, en revanche, ces réactions sont le plus souvent catalysées par des enzymes* [Doc. 7].

2.3 Influence de la nature des réactifs

L'étude de l'estérification, à partir de mélanges équimolaires de divers acides carboxyliques et de divers alcools, montre que :

Le taux d'avancement final d'une estérification dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique mis en jeu. En revanche, il dépend nettement de la classe de l'alcool utilisé.

Ainsi, pour des **mélanges stœchiométriques** d'acide carboxylique et d'alcool, le taux d'avancement final de la synthèse de l'ester³ est de :

- 67 % si l'alcool est **primaire** ;
- 60 % si l'alcool est **secondaire** ;
- 5 % si l'alcool est **tertiaire**.

Le taux d'avancement final d'un système dépendant de la constante d'équilibre de la réaction considérée, ces valeurs indiquent que les constantes d'équilibre des réactions d'estérification-hydrolyse dépendent de la classe de l'alcool mis en jeu.

2.4 Influence des proportions initiales des réactifs

Dans les études faites jusqu'alors, nous n'avons envisagé que des mélanges initialement stœchiométriques, soit en acide et en alcool, soit en ester et en eau.

Nous avons établi au *chapitre 6* que le taux d'avancement final d'un système dépend de son état initial.

Qu'en est-il pour l'équilibre d'estérification – hydrolyse ? Que se passe-t-il lorsque des mélanges initiaux ne sont pas stœchiométriques ?



Doc. 7 Le venin des guêpes, des abeilles ou de certains serpents contient une enzyme, la phospholypase A₂. Cette enzyme catalyse l'hydrolyse des fonctions esters des glycérophospholipides des membranes des globules rouges, provoquant ainsi leur éclatement.

• Le **taux d'avancement final** d'une réaction, noté τ , vaut :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

où x_f est l'avancement final et x_{\max} l'avancement maximal.

• Le **rendement ρ** de la synthèse d'une espèce E vaut :

$$\rho = \frac{n_{\text{exp}}(E)}{n_{\text{max}}(E)}$$

où $n_{\text{exp}}(E)$ est la quantité de E expérimentalement obtenue et $n_{\text{max}}(E)$ la quantité maximale de E attendue.

3. D'un point de vue industriel, seule l'estérification présente de l'intérêt ; c'est la raison pour laquelle nous nous intéressons au taux d'avancement final de cette seule réaction.

Cependant, le taux d'avancement final de l'hydrolyse dépend bien sûr de la nature de l'alcool qui apparaît. Lors de l'hydrolyse d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau, il est de **33 %**, **40 %** ou **95 %** selon que l'alcool obtenu est respectivement **primaire**, **secondaire** ou **tertiaire**.

Activité 3

Le taux d'avancement final à l'équilibre dépend-il de la composition des mélanges initiaux ?

L'étude de l'état final de systèmes obtenus à partir de divers mélanges d'acide éthanoïque et d'éthanol présentant toujours la même quantité initiale de réactif limitant, ici une mole, permet d'obtenir les résultats du **document 8**.

Analyser les résultats obtenus. Qu'observe-t-on ?

Numéro d'expérience	Quantités initiales (mol)		$n_{\text{ester à l'équilibre}}$ (mol)	Taux d'avancement final
	n_{acide}	n_{alcool}		
1	1	1	0,67	0,67
2	1	2	0,84	0,84
3	2	1	0,84	0,84
4	1	3	0,90	0,90
5	3	1	0,90	0,90

Doc. 8 Influence des proportions initiales.

> Exploitation

Nous constatons que :

- quelles que soient les proportions d'acide et d'alcool utilisées, la réaction d'estérification reste limitée ;
- l'excès de l'un des réactifs augmente le taux d'avancement final de la réaction ;
- pour une réaction donnée, la nature du réactif en excès n'intervient pas sur l'état d'équilibre, seule l'importance de cet excès influe.

Le taux d'avancement final τ , et donc le rendement, de l'estérification sont d'autant plus importants que l'un des réactifs est en fort excès.

Des études analogues, faites à partir de mélanges initiaux non équimolaires d'ester et d'eau, montrent que [Doc. 9] :

Le taux d'avancement final τ , et donc le rendement, de l'hydrolyse d'un ester, sont d'autant plus importants que l'un des réactifs, généralement l'eau, est en fort excès.

Ces résultats se retrouvent facilement en utilisant le **critère d'évolution spontanée** établi au chapitre 9 [Doc. 10].

Soit un état d'équilibre obtenu à partir, par exemple, d'un mélange stoechiométrique d'acide et d'alcool ; à l'équilibre, on peut écrire (voir *paragraphe 1.4*) :

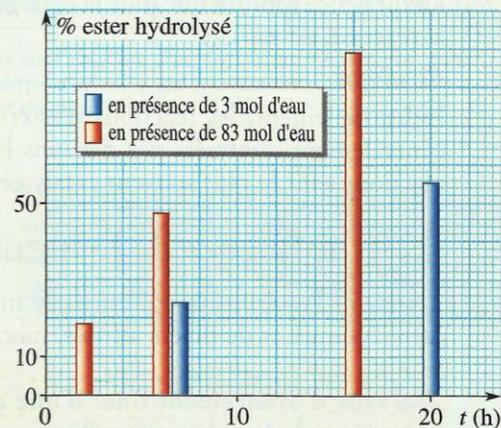
$$Q_{r,\text{éq}} = K = \frac{n_{\text{éq}}(\text{ester}) \cdot n_{\text{éq}}(\text{eau})}{n_{\text{éq}}(\text{acide}) \cdot n_{\text{éq}}(\text{alcool})}$$

Si, dans cet état d'équilibre, on ajoute de l'alcool au système, $n(\text{alcool})$ croît ; le quotient de réaction Q_r diminue et devient inférieur à K .

Le système évolue alors dans le **sens direct de l'estérification**, en produisant de l'ester et de l'eau, tout en consommant de l'acide et de l'alcool jusqu'à ce qu'à ce que le quotient de réaction soit à nouveau égal à K : un excès d'alcool permet d'augmenter le rendement de la réaction d'estérification.

Un raisonnement analogue permet de justifier les variations du taux d'avancement final lors d'un ajout, ou lors d'un excès initial, de l'un des constituants du système.

> Pour s'entraîner : Ex. 7



Doc. 9 Pourcentages d'ester initial hydrolysé en fonction du temps lors de l'hydrolyse d'un mélange initial contenant :

- 1 mol d'ester et 3 mol d'eau ;
- 1 mol d'ester et 83 mol d'eau.

Diagrammes tracés à partir des résultats obtenus par PÉAN DE SAINT-GILLES et BERTHELOT (voir l'activité préparatoire B, p. 295).

Soit l'équation :



Si $Q_r < K$, le système évolue dans le sens direct, **sens de l'estérification**.

Si $Q_r > K$, le système évolue dans le sens inverse, **sens de l'hydrolyse de l'ester**.

Doc. 10 Critère d'évolution spontanée appliqué à l'équilibre d'estérification – hydrolyse.

3. Comment améliorer le rendement d'une estérification ?

Comme nous venons de l'indiquer, le rendement de la synthèse d'un ester peut être amélioré par l'utilisation d'un excès de réactif :

L'utilisation d'un excès d'acide ou d'alcool augmente le taux d'avancement final de l'estérification et permet d'en améliorer le rendement.

D'autres méthodes peuvent être mises en œuvre : elles peuvent être prévues à l'aide du **critère d'évolution spontanée**.

En effet, si l'on diminue la quantité d'eau ou d'ester présent dans le système à l'équilibre, le quotient de réaction Q_r devient inférieur à la constante K et le système évolue, à nouveau, dans le sens direct de l'estérification.

Le rendement de l'estérification est limité par l'existence de la réaction inverse d'hydrolyse. Cette réaction inverse ne se produit pas si l'on évite le contact entre l'ester et l'eau formés. Pour cela, il suffit d'extraire du milieu réactionnel, soit l'eau, soit l'ester, dès leur formation.

> Extraction de l'ester

Si la température d'ébullition de l'ester est nettement inférieure à celles des autres constituants du système, il est possible de l'extraire du mélange réactionnel, au fur et à mesure de sa formation, par distillation fractionnée [Doc. 11].

> Élimination de l'eau

L'eau peut être éliminée, au fur et à mesure de sa formation, soit en introduisant dans le mélange réactionnel une substance très avide d'eau mais sans réaction avec les autres constituants, par exemple un desséchant*, soit en utilisant des dispositifs spéciaux, tels qu'un appareil de DEAN et STARK [Doc. 12]. Dans cet appareil, un solvant, par exemple du cyclohexane, ajouté dans le ballon (a) aux réactifs de l'estérification, favorise l'entraînement de la vapeur d'eau. La recondensation des vapeurs dans le réfrigérant (b) permet de piéger l'eau, plus dense que le cyclohexane et non miscible à lui, dans le tube d'évacuation latéral (c). L'eau est éliminée du ballon, empêchant ainsi l'hydrolyse de l'ester.

L'élimination de l'eau ou de l'ester lors de leur formation déplace l'équilibre dans le sens direct de l'estérification et permet d'en améliorer le rendement.

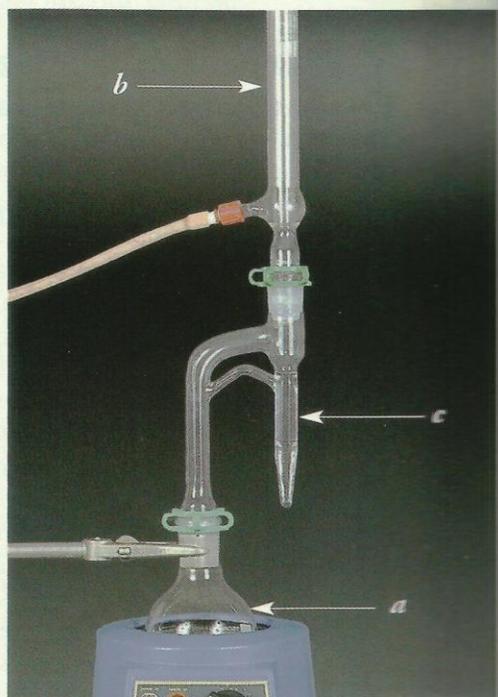
Suivant la nature des réactifs mis en jeu, leur température d'ébullition, leur coût, ... le chimiste peut, pour contrôler l'état final d'un système lors d'une synthèse, soit introduire l'un des réactifs en excès (généralement le moins coûteux), soit extraire ou éliminer l'un des produits.

Un choix judicieux des conditions expérimentales (température, pression, catalyseur, ...) permet d'obtenir un avancement final élevé et cela dans un temps le plus court possible.

> Pour s'entraîner : Ex. 9



Doc. 11 En distillant le méthanoate d'éthyle ($\theta_{eb} = 54^\circ\text{C}$) au fur et à mesure de sa formation par réaction de l'acide méthanoïque ($\theta_{eb} = 101^\circ\text{C}$) avec l'éthanol ($\theta_{eb} = 78^\circ\text{C}$), on améliore le rendement de la synthèse de cet ester à odeur de rhum.



Doc. 12 Appareil de DEAN et STARK.