

A. Une estérification historique

L'étude de l'estérification a été faite dès 1862, par les chimistes français Marcelin BERTHELOT et Léon PÉAN DE SAINT-GILLES [Doc. 1]. Voici un extrait de leur mémoire :

« Les expériences consistent en général à introduire les substances que l'on fait réagir dans des vases scellés, à les chauffer à une température déterminée pendant un temps plus ou moins long, à analyser les produits, enfin à calculer les résultats de l'analyse (...). Il suffit de déterminer la masse d'un seul [des constituants], (...) pour en déduire celles de tous les autres (...). C'est évidemment l'acide qu'il faut déterminer, car l'acide se prête à des dosages. »

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus à 20 °C [Doc. 2] pour un mélange équimolaire d'acide acétique et d'éthanol.

Durée t (jours)	15	22	70	128	154	277	368
Pourcentage d'acide initial estérifié	10,0	14,0	37,3	46,8	48,1	53,7	55,0

Doc. 2 Résultats obtenus par BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES.

1. Écrire l'équation de l'estérification réalisée par BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES.
2. Tracer le graphe représentant le pourcentage d'acide initial estérifié en fonction du temps. Quelles caractéristiques de la réaction d'estérification ce graphe met-il en évidence ?

➤ Voir § 1.1 du cours

B. Une hydrolyse historique

En consultant les *Annales de Chimie et de Physique* de 1862, on trouve les deux textes suivants de PÉAN DE SAINT-GILLES et BERTHELOT :

« Un équivalent¹ de benzoate d'éthyle et trois équivalents d'eau ont été chauffés vers 200 °C, pendant sept heures. Au bout de ce temps, la proportion d'éther² décomposé s'élevait à 24,1 %. Le même mélange, étant chauffé vers 200 °C, pendant vingt heures, la proportion a été trouvée égale à 54,6 %. Ce dernier terme n'a pas été dépassé (...) »

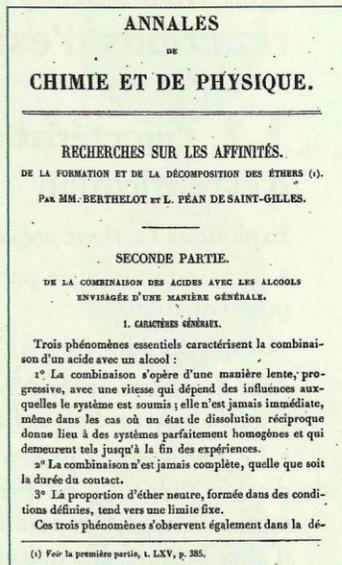
« (...) Un équivalent de benzoate d'éthyle et quatre-vingt-trois équivalents d'eau, étant chauffés vers 200 °C, – au bout de deux heures, la proportion d'éther décomposé s'élevait à 18,2 % ; – au bout de six heures, elle s'élevait à 47,0 % ; – au bout de seize heures à 88,8 %. Ce dernier terme n'a pas été dépassé. »

1. Écrire l'équation de la réaction d'hydrolyse du benzoate d'éthyle $C_6H_5CO_2C_2H_5$
2. À l'aide d'un diagramme en barres*, représenter le pourcentage d'ester hydrolysé en fonction du temps pour la deuxième expérience. Quelle caractéristique de la réaction d'hydrolyse ce graphe met-il en évidence ?
3. Déterminer, pour chacune des expériences, le taux d'avancement final τ . Quelles caractéristiques de la réaction d'hydrolyse mettent en évidence les valeurs de ces deux taux ?

➤ Voir § 1.2 et 2.4 du cours

1. Un équivalent désignait à l'époque une quantité de matière (elle serait aujourd'hui exprimée en mol).
2. En 1862, les esters étaient appelés éthers*.

Quelles sont les caractéristiques des réaction d'estérification et d'hydrolyse ?



Doc. 1 Publication des travaux de Berthelot et Péan de Saint-Gilles.