

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 ₄ | méthane |
| 2 | C ₂ H ₆ | éthane |
| 3 | C ₃ H ₈ | propane |
| 4 | C ₄ H ₁₀ | butane |
| 5 | C ₅ H ₁₂ | pentane |
| 6 | C ₆ H ₁₄ | hexane |
| 7 | C ₇ H ₁₆ | heptane |
| 8 | C ₈ H ₁₈ | octane |
| 9 | C ₉ H ₂₀ | nonane |
| 10 | C ₁₀ H ₂₂ | 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"

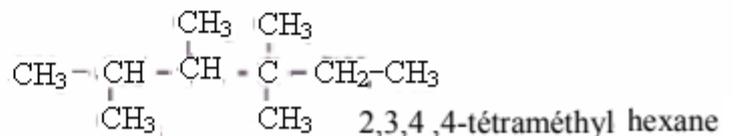
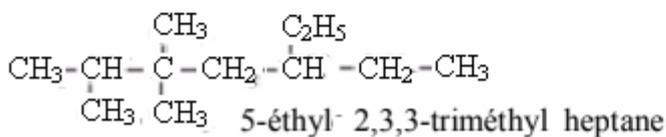
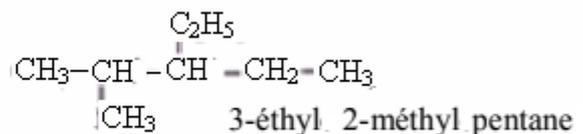
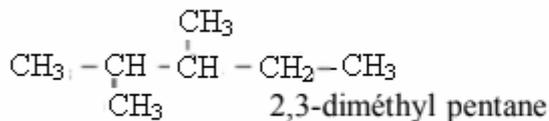
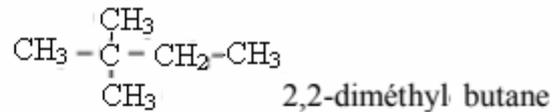
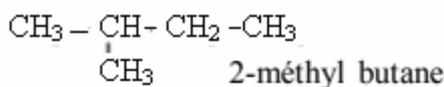
Exemples:

| Nombre d'atomes de carbones | L'alcane | Son nom | L'alkyl correspondant | Son nom |
|-----------------------------|--------------------------------|---------|--------------------------------|---------|
| 1 | CH ₄ | méthane | -CH ₃ | méthyle |
| 2 | C ₂ H ₆ | éthane | -C ₂ H ₅ | éthyle |
| 3 | C ₃ H ₈ | propane | -C ₃ H ₇ | propyle |
| 4 | C ₄ H ₁₀ | butane | -C ₄ H ₉ | 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 CH_4 -----> méthanol $\text{CH}_3\text{-OH}$

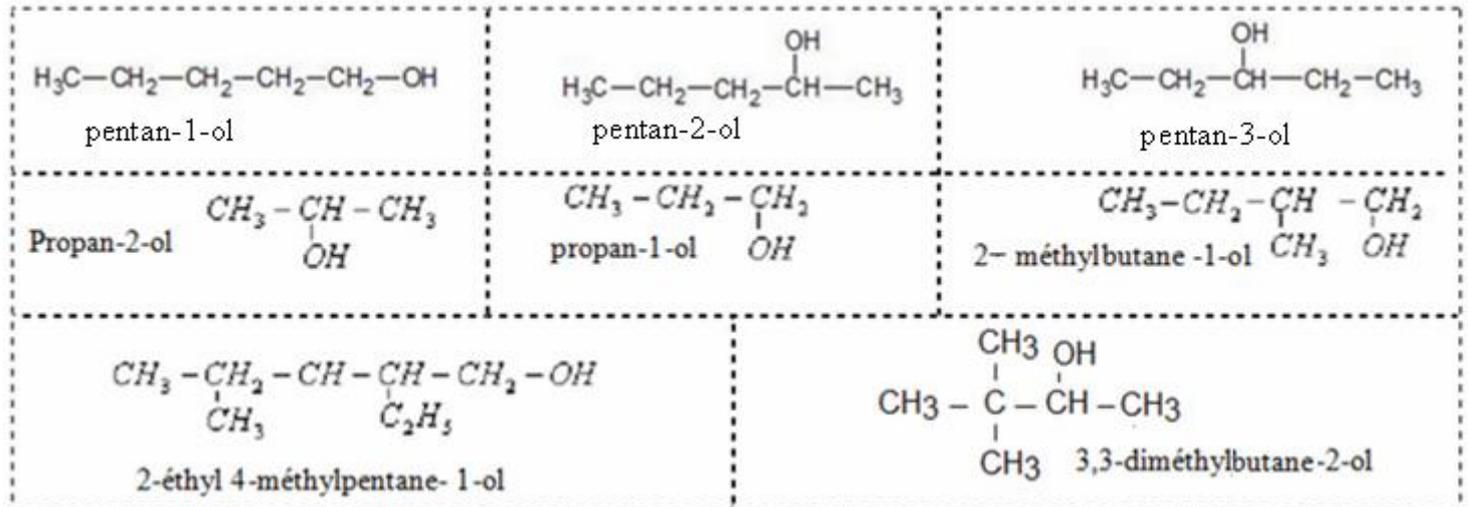
éthane C_2H_6 -----> éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$

propane C_3H_8 -----> propanol $\text{C}_3\text{H}_7\text{-OH}$

butane C_4H_{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 -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.

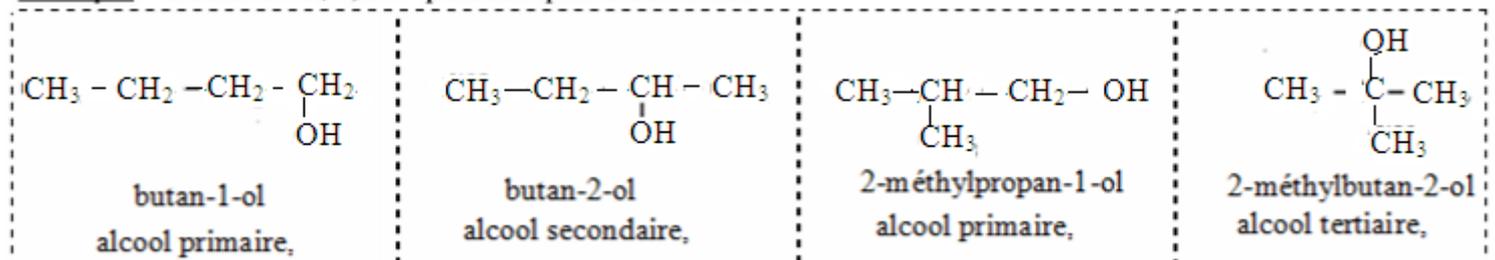
| Classe de l'alcool | Alcool primaire | Alcool secondaire | Alcool tertiaire |
|-------------------------|--|---|---|
| Formule générale | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R}'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

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.

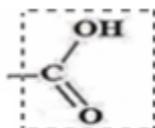
Dans un alcool tertiaire, le carbone fonctionnel n'est lié à aucun atome d'hydrogène.

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

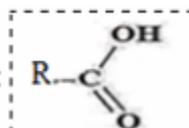


2) Les acides carboxyliques:

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



ou: -COOH appelé groupement carboxyle.



La formule brute générale des acides carboxyliques est :

R: groupe alkyle ou groupe aryle.

b) Nomenclature des acides carboxyliques:

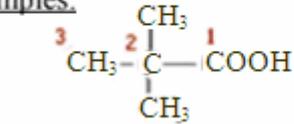
Le nom de l'acide carboxylique se déduit de celui de l'alcane correspondant en remplaçant le (e) dans la terminaison du nom de l'alcane par (**oïque**) que l'on le fait précéder par le mot "acide".

Exemples:

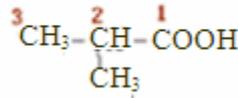
méthane CH_4 -----> **acide méthanoïque** HCOOH
 éthane C_2H_6 -----> **acide éthanoïque** $\text{CH}_3\text{-COOH}$
 propane C_3H_8 -----> **acide propanoïque** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$
 butane C_4H_{10} -----> **acide butanoïque** $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
 pentane C_5H_{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.

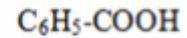
Exemples:



Acide 2-2-diméthylpropanoïque



acide 2-méthylpropanoïque

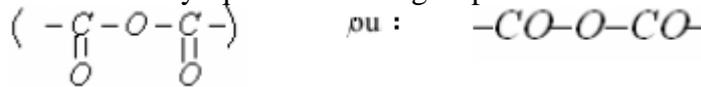


acide benzoïque

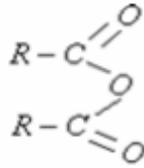
3) Anhydride de l'acide carboxylique:

a) Définition:

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



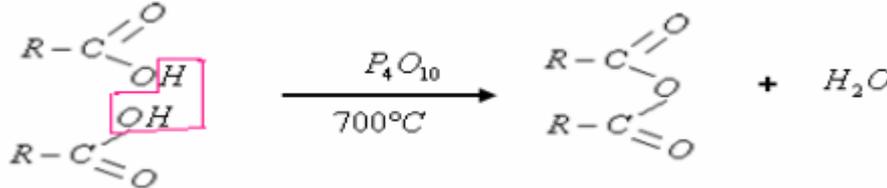
La formule brute générale des anhydrides de l'acide carboxylique est :



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°C et en utilisant un déshydratant (comme l'oxyde de phosphore P_4O_{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 HCO-OH on obtient l'anhydride méthanoïque HCO-O-OCH .

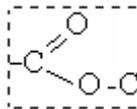
A partir de l'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-CO-OH}$ et l'acide méthanoïque HCO-OH on obtient l'anhydride éthanoïque et méthanoïque et $\text{CH}_3\text{-CO-O-OCH}$.

4) Les esters:

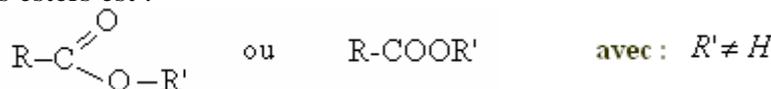
a) Définition:

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:

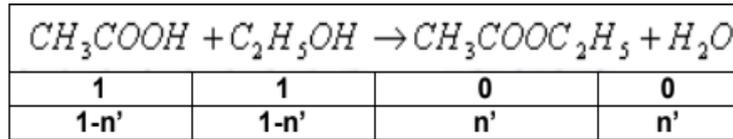
Le nom de l'ester se compose de deux parties:

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

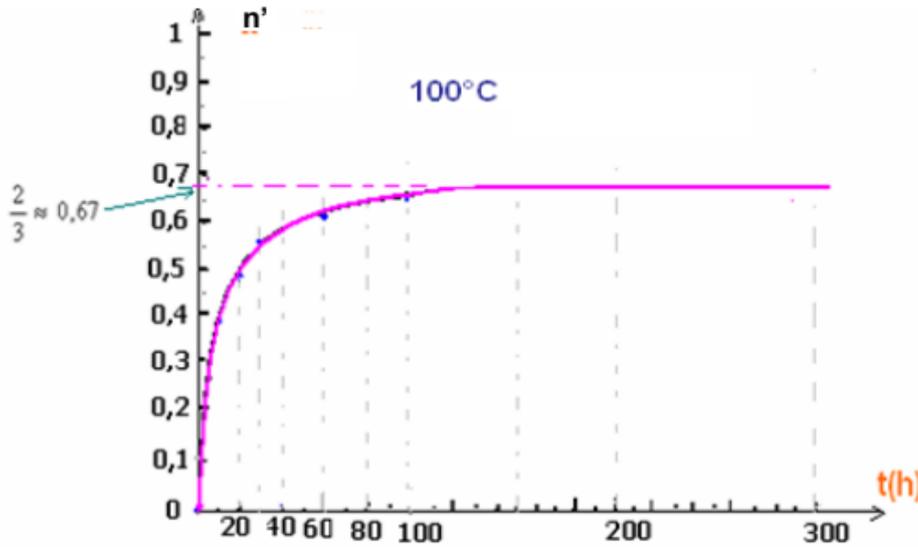
-La deuxième partie c'est le nom du radical alkyl -R' lié à l'atome d'oxygène.

d'une solution de soude de concentration connue.

-Si initialement on part de 1mole de CH_3COOH et 1mole de $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et si "n" est le nombre de moles de CH_3COOH restant à l'instant t, $n'=1-n$: représente le nombre de moles de CH_3COOH qui a réagi c'est à dire le nombre de moles d'ester formé à l'instant t.



| | | | | | | | | | | | | | |
|-------------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|------------|
| t(h) | 0 | 2 | 4 | 10 | 20 | 30 | 40 | 60 | 80 | 100 | 150 | 200 | 300 |
| n | 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 |
| n' | 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.

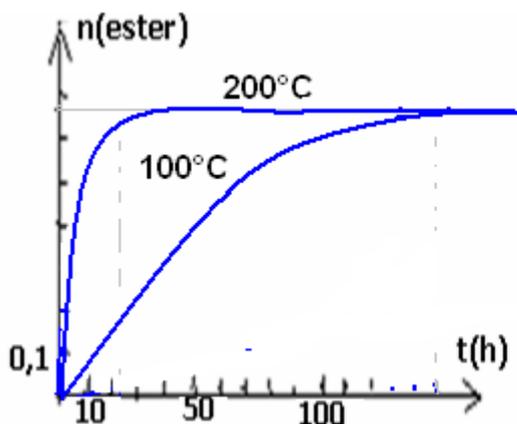
La limite de la réaction d'estérification ne dépend que de la classe de l'alcool utilisé :

| 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 H_3O^+ (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:

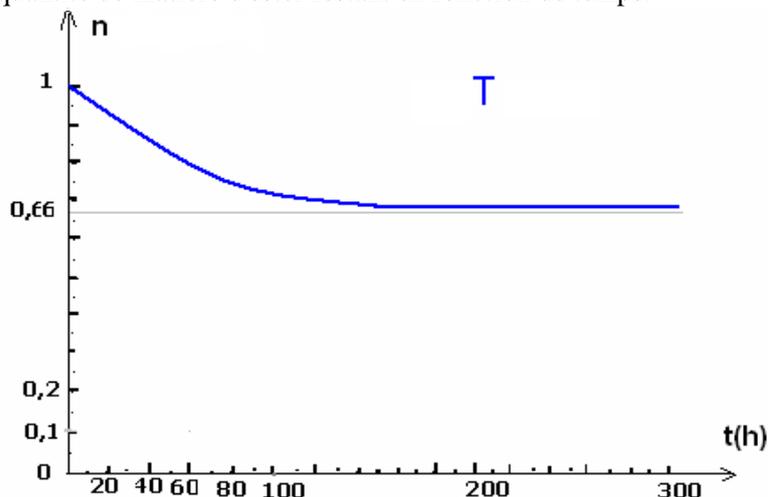
La réaction d'hydrolyse est la réaction entre l'ester et l'eau pour donner l'acide carboxylique et l'alcool c'est la réaction inverse de la réaction d'estérification.



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.

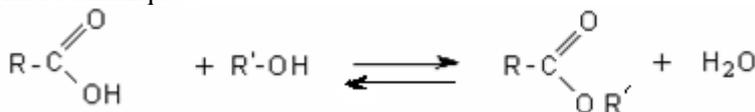


La réaction d'hydrolyse est une réaction lente, limitée, (et endothermique)

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_{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 :

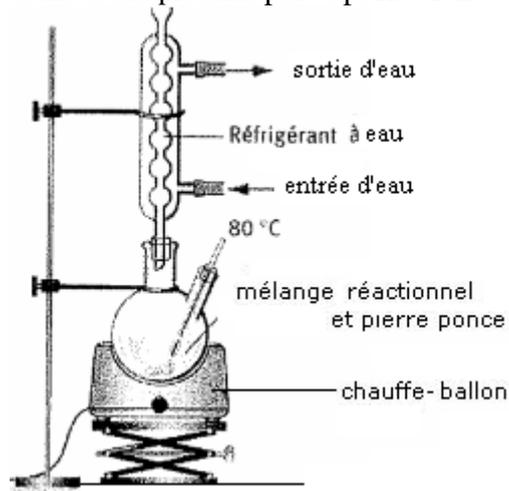
Pour les alcools primaires $r = 67\%$

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:

| <u>Infuence sur la vitesse de la réaction d'estérification</u> | <u>Infuence sur l'état final</u> |
|--|--|
| Le système chimique atteint son état d'équilibre plus rapidement sans influencer sa composition finale soit: -Par élévation de la température. -En utilisant le catalyseur (H_3O^+). | Pour déplacer l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester et augmenter le rendement de l'estérification on doit soit: -éliminer l'un des produits : l'eau ou l'ester. -Utiliser de l'un des réactifs(l'alcool ou l'acide) en excès.. |