BURHAN

Réactions d'estérification et d'hydrolyse

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

Version en ligne : burhan.ma/2bac/pc/physique-chimie/esterification-et-hydrolyse/cours

Chapitre	Semestre
Réactions d'estérification et d'hydrolyse	Semestre 2

Groupes caractéristiques des espèces organiques

Des odeurs de fruits aux esters

Devine : D'où vient l'odeur d'une banane mûre

L'odeur d'une banane mûre, comme celle de nombreux fruits, vient surtout d'espèces organiques d'une même famille. Laquelle, d'après toi ?

A. Des acides carboxyliques, comme l'acide éthanoïque du vinaigre

Faux.
L'acide éthanoïque a une odeur piquante de vinaigre, pas une odeur de fruit.

B. Des esters, que l'on sait aussi préparer

Juste.
Oui : les arômes de fruits sont en grande partie des esters. Ce chapitre apprend à les reconnaître, à les nommer et à les préparer.

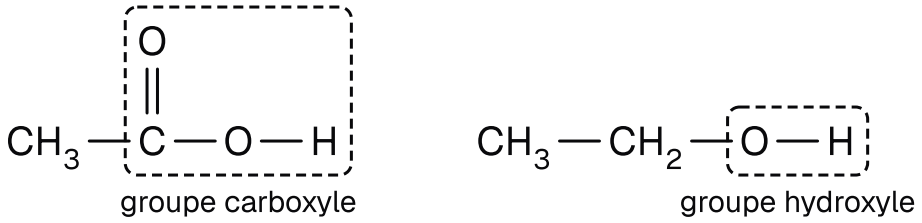
C. Des alcools, comme l'éthanol

Faux.
L'éthanol a une odeur faible ; dans ce chapitre, il sert à fabriquer un ester.

Correction
Les arômes de fruits, de nombreux parfums et le dissolvant de certains vernis contiennent des **esters**. Un ester se forme à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool : il faut d'abord savoir reconnaître ces familles dans une formule.

Pour reconnaître la famille d'une espèce organique, on lit sa **formule semi-développée** et on y cherche un petit ensemble d'atomes, contenant ici de l'oxygène, qui fixe son comportement chimique. Les deux figures suivantes montrent les réactifs de la synthèse étudiée dans tout le chapitre : l'acide éthanoïque et l'éthanol.

Lire la formule de l'acide et de l'alcool



Acide éthanoïque et éthanol en formules semi-développées, groupes caractéristiques entourés.

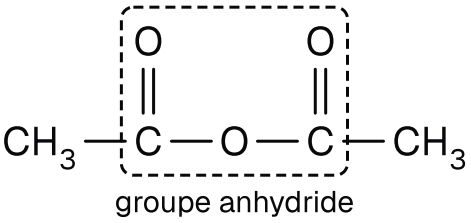
Dans l'acide éthanoïque $\mathrm{CH_3-COOH}$, le carbone de droite porte deux atomes d'oxygène : l'un par une double liaison, l'autre lié à un hydrogène. Ces quatre atomes forment le **groupe carboxyle**, celui des acides carboxyliques.

Dans l'éthanol $\mathrm{CH_3-CH_2-OH}$, l'oxygène lié à un hydrogène est porté par un carbone qui, en dehors de cet oxygène, n'est lié qu'à des atomes de carbone et d'hydrogène : c'est le **groupe hydroxyle** des alcools.

Remarque : Formule semi-développée d'une espèce

Une formule semi-développée montre toutes les liaisons entre atomes, sauf celles des atomes d'hydrogène, écrits à côté de l'atome qui les porte ($\mathrm{CH_3}$, $\mathrm{CH_2}$). Écrite sur une ligne, elle se lit de gauche à droite : $\mathrm{CH_3-CH_2-OH}$.

Quatre groupes à reconnaître



Anhydride éthanoïque : groupe anhydride entouré et formule brute calculée.

Formule brute : $\mathrm{C_4H_6O_3}$.

L'**anhydride éthanoïque** contient deux fragments $\mathrm{CH_3-CO-}$ reliés par un même atome d'oxygène. Dans ce chapitre, on sait seulement le reconnaître à son groupe ; ses réactions sont étudiées au chapitre suivant.

Définition : Groupes caractéristiques hydroxyle, carboxyle, ester et anhydride

Un **groupe caractéristique** est un groupe d'atomes qui confère à une espèce organique ses propriétés chimiques. Quatre groupes sont étudiés ici, le carbone qui les porte étant noté C et R, R' désignant des groupes d'atomes contenant du carbone :

- le **groupe hydroxyle** $-\mathrm{OH}$, lié à un atome de carbone qui ne porte aucune double liaison avec un oxygène : il caractérise un **alcool** $\mathrm{R}'-\mathrm{OH}$;
- le **groupe carboxyle** $-\mathrm{COOH}$, où un même carbone porte un oxygène par une double liaison et un groupe $-\mathrm{OH}$: il caractérise un **acide carboxylique** $\mathrm{R}-\mathrm{COOH}$;
- le **groupe ester** $-\mathrm{COO}-\mathrm{R}'$, où un même carbone porte un oxygène par une double liaison et un oxygène lié au groupe R' : il caractérise un **ester** $\mathrm{R}-\mathrm{COO}-\mathrm{R}'$;
- le **groupe anhydride** $-\mathrm{CO}-\mathrm{O}-\mathrm{CO}-$, où deux carbones portant chacun un oxygène par une double liaison sont liés au même atome d'oxygène : il caractérise un **anhydride d'acide**.

Dans un acide méthanoïque ou un ester d'acide méthanoïque, R est remplacé par un atome d'hydrogène.

Exemple : Famille des quatre espèces du chapitre

- $\mathrm{CH_3}-\mathrm{COOH}$, acide éthanoïque : groupe carboxyle, famille des **acides carboxyliques** ;
- $\mathrm{CH_3}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{OH}$, éthanol : groupe hydroxyle, famille des **alcools** ;
- $\mathrm{CH_3}-\mathrm{COO}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_3}$, éthanoate d'éthyle : groupe ester, famille des **esters** ;
- $\mathrm{CH_3}-\mathrm{CO}-\mathrm{O}-\mathrm{CO}-\mathrm{CH_3}$, anhydride éthanoïque : groupe anhydride, famille des **anhydrides d'acide**.

L'éthanoate d'éthyle porte, comme l'acide, un carbone lié à deux oxygènes ; mais son second oxygène est lié à un carbone, pas à un hydrogène.

Reconnaître la famille d'une espèce

Vérifie : Le groupe OH de l'acide éthanoïque

Combien de groupes hydroxyle compte la formule $\mathrm{CH_3}-\mathrm{COOH}$?

A. Deux, un par atome d'oxygène

Faux.
Un seul oxygène est lié à un hydrogène ; l'autre est lié au carbone par une double liaison.

B. Un, porté par le carbone de droite

Faux.
Ce carbone porte aussi un oxygène par une double liaison : son $-\mathrm{OH}$ appartient au groupe carboxyle.

C. Aucun : le OH fait partie du carboxyle

Juste.

Oui : un $-\mathrm{OH}$ porté par un carbone doublement lié à un oxygène n'est pas un groupe hydroxyle.

Correction

Le seul $-\mathrm{OH}$ de la formule est lié au carbone qui porte déjà un oxygène par une double liaison : il appartient au **groupe carboxyle**. L'acide éthanoïque ne compte donc **aucun** groupe hydroxyle.

Méthode : Classer une espèce par ses atomes d'oxygène

1. **Repérer les oxygènes.** Entoure chaque atome O de la formule.
2. **Regarder le carbone voisin.** Note s'il porte, en plus, un oxygène par une double liaison.
3. **Nommer le groupe.** O lié à H sur un carbone sans $\mathrm{C{=}O}$: hydroxyle ; $\mathrm{C{=}O}$ et $\mathrm{O{-}H}$ sur le même carbone : carboxyle ; $\mathrm{C{=}O}$ et un O lié à un second carbone : ester ; deux $\mathrm{C{=}O}$ autour d'un même O : anhydride.
4. **Conclure sur la famille.** Alcool, acide carboxylique, ester ou anhydride d'acide.

À toi : Pourquoi l'éthanoate d'éthyle n'est pas un acide

L'éthanoate d'éthyle $\mathrm{CH_3{-}COO{-}CH_2{-}CH_3}$ contient, comme l'acide éthanoïque, un carbone lié à deux oxygènes. Explique pourquoi ce n'est ni un acide carboxylique ni un alcool.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1

Regarde à quel atome est lié chacun des deux oxygènes.

Indice 2

Un groupe hydroxyle ou carboxyle exige un oxygène lié à un hydrogène.

Indice 3

Point délicat : l'oxygène central est lié à deux carbones, celui du groupe et celui du $\mathrm{CH_2}$.

Réponse

Le carbone du groupe est doublement lié à un oxygène et simplement lié à un second oxygène, relié au $\mathrm{CH_2}$.

Aucun oxygène n'est lié à un hydrogène : il n'y a ni groupe carboxyle ni groupe hydroxyle.

Conclusion. C'est un **groupe ester** : l'espèce est un ester.

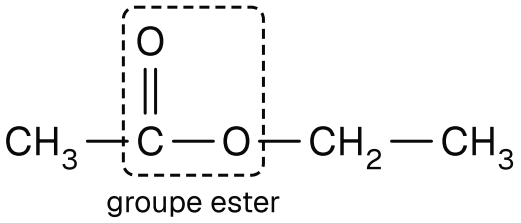
À retenir : Le voisin de l'oxygène fixe la famille

> Ce qui distingue alcool, acide, ester et anhydride, c'est l'atome lié à chaque oxygène, hydrogène ou carbone, et la présence d'une double liaison $\mathrm{C{=}O}$ sur le carbone voisin.

Nommer un ester et retrouver l'acide et l'alcool

Formule brute de l'éthanoate d'éthyle

> **Devine : L'oxygène qui relie les deux parties**
>
> L'éthanoate d'éthyle $\mathrm{CH_3{-}COO{-}CH_2{-}CH_3}$ se forme à partir de l'acide éthanoïque et de l'éthanol. L'oxygène lié au groupe $\mathrm{CH_2}$ provient, d'après toi :
>
> **A.** de l'acide éthanoïque
>
> **Faux.**
> L'acide perd son groupe $\mathrm{-OH}$ au cours de la réaction : il garde seulement l'oxygène de la double liaison.
>
> **B.** de l'éthanol
>
> **Juste.**
> Oui : l'éthanol garde son oxygène, qui se lie au carbone du groupe de l'acide.
>
> **C.** de l'eau du mélange
>
> **Faux.**
> Au départ, le mélange ne contient pas d'eau : elle est un produit de la réaction.
>
> **Correction**
> Le fragment $\mathrm{-O{-}CH_2{-}CH_3}$ vient de l'éthanol, le fragment $\mathrm{CH_3{-}CO{-}}$ vient de l'acide. Ce partage fixe le nom de l'ester.



Éthanoate d'éthyle : groupe ester entouré, formule brute calculée.
Formule brute : $\mathrm{C_4H_8O_2}$.

Le carbone entouré est doublement lié à un oxygène et simplement lié à un second oxygène, relié à un autre carbone : c'est le **groupe ester**. En comptant les atomes, on obtient la formule brute $\mathrm{C_4H_8O_2}$. Avec les masses molaires atomiques en $\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$ ($\mathrm{C} : 12{,}0$; $\mathrm{H} : 1{,}0$; $\mathrm{O} : 16{,}0$) :

$$\begin{aligned} M &= 4 \times 12{,}0 + 8 \times 1{,}0 \\ &\quad + 2 \times 16{,}0 \\ &= 88{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}} \end{aligned}$$

Le nom en deux termes

Coupons la formule entre l'oxygène et le groupe $\mathrm{CH_2}$. À gauche, $\mathrm{CH_3-COO-}$ compte deux atomes de carbone, celui du groupe compris : il vient de l'acide éthanoïque. À droite, $\mathrm{-CH_2-CH_3}$ est le groupe éthyle, apporté par l'éthanol.

Définition : Nom d'un ester et espèces dont il dérive

L'ester $\mathrm{R-COO-R'}$ dérive de l'acide carboxylique $\mathrm{R-COOH}$ et de l'alcool $\mathrm{R'-OH}$: la partie $\mathrm{R-CO-}$ vient de l'acide, la partie $\mathrm{-O-R'}$ vient de l'alcool. Son nom comporte deux termes :

1. le nom de l'**ion carboxylate** de l'acide, obtenu en remplaçant la terminaison « oïque » par « oate » et en supprimant le mot « acide » : l'acide éthanoïque donne « éthanoate » ;
2. suivi de « de » et du nom du **groupe alkyle** $\mathrm{R'}$ de l'alcool : méthyle, éthyle, propyle, butyle.

Ainsi, $\mathrm{CH_3-COO-CH_2-CH_3}$ est l'**éthanoate d'éthyle** : il dérive de l'acide éthanoïque et de l'éthanol. La chaîne carbonée de la partie acide est numérotée à partir du carbone du groupe ester.

Exemple : Terminaisons pour des chaînes de un à quatre carbones

Carbones	Partie acide	Partie alcool
1	méthanoate	méthyle
2	éthanoate	éthyle
3	propanoate	propyle
4	butanoate	butyle

La partie acide compte le carbone du groupe ester ; la partie alcool compte les carbones du groupe lié à l'oxygène. Les esters étudiés ici ont au plus cinq atomes de carbone en tout : l'éthanoate d'éthyle en a $2 + 2 = 4$.

Vérifie : Du nom à la formule de l'ester

Quelle formule semi-développée correspond au nom « éthanoate d'éthyle » ?

A. $\mathrm{CH_3-COO-CH_2-CH_3}$

Juste.
Oui : partie acide à deux carbones à gauche, groupe éthyle lié à l'oxygène à droite.

B. $CH_3-CH_2-COO-CH_3$

Faux.

Même formule brute $C_4H_8O_2$, mais la partie acide compte trois carbones et la partie alcool un seul : c'est un autre ester.

C. $CH_3-CO-O-CO-CH_3$

Faux.

Deux carbones doublement liés à un oxygène entourent un même oxygène : c'est l'anhydride éthanoïque.

Correction

« Éthanoate » désigne la partie CH_3-COO-, à deux carbones ; « d'éthyle » désigne le groupe $-CH_2-CH_3$ lié à l'oxygène. D'où $CH_3-COO-CH_2-CH_3$.

Retrouver l'acide et l'alcool

Vérifie : Le terme qui vient de l'alcool

Dans le nom « éthanoate d'éthyle », quel terme désigne la partie qui vient de l'alcool ?

A. Le second terme, « éthyle »

Juste.

Oui : le second terme nomme le groupe lié à l'oxygène, apporté par l'alcool.

B. Le premier terme, « éthanoate »

Faux.

« Éthanoate » vient de l'acide éthanoïque : c'est le nom de l'ion carboxylate.

C. Les deux, les chaînes ayant deux carbones

Faux.

Les deux chaînes ont la même longueur, mais chaque terme garde son origine : l'acide d'abord, l'alcool ensuite.

Correction

Le premier terme vient de l'acide, le second de l'alcool. Ici, « éthyle » désigne $-CH_2-CH_3$, apporté par l'éthanol.

Méthode : Couper la formule, puis nommer chaque partie

1. **Couper.** Sépare la formule entre l'oxygène simplement lié du groupe ester et le groupe carboné qui le suit.
2. **Reconstituer les réactifs.** Ajoute $-OH$ au fragment $R-CO-$ pour obtenir $R-COOH$, et $HO-$ au groupe R' pour obtenir $R'-OH$.

3. **Compter les carbones.** Dans la partie acide, compte aussi le carbone du groupe : un, deux, trois ou quatre donnent méthanoate, éthanoate, propanoate, butanoate.
4. **Assembler le nom.** Écris le nom de la partie acide, le mot « de », puis le nom du groupe alkyle.

Attention : Échanger les deux parties change d'ester

✗ « L'ordre des termes est sans importance, la formule brute est la même. »

✓ Le premier terme nomme la partie acide, le second la partie alcool. $CH_3-COO-CH_2-CH_3$ et $CH_3-CH_2-COO-CH_3$ partagent la formule brute $C_4H_8O_2$; pourtant le premier vient d'un acide à deux carbones et d'un alcool à deux carbones, le second d'un acide à trois carbones et d'un alcool à un carbone. Ce sont deux esters distincts.

À toi : Retrouver un ester depuis sa formule brute

Le dissolvant d'un vernis contient un ester de formule brute $C_4H_8O_2$ dont la partie alcool vient de l'éthanol. Écris sa formule semi-développée, nomme-le et donne l'acide dont il dérive.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
La partie alcool $-CH_2-CH_3$ apporte deux des quatre carbones.
Indice 2
Le groupe $-COO-$ apporte les deux oxygènes et un carbone.
Indice 3
Point délicat : le carbone du groupe ester compte dans la partie acide.

Réponse
La partie alcool est $-CH_2-CH_3$; le groupe $-COO-$ porte un carbone ; il reste un CH_3.

Formule. $CH_3-COO-CH_2-CH_3$.

Conclusion. C'est l'éthanoate d'éthyle, qui dérive de l'acide éthanoïque CH_3-COOH et de l'éthanol.

À retenir : Ce que dit chaque terme du nom d'un ester

« Éthanoate » : partie acide à deux carbones, carbone du groupe compris. « D'éthyle » : groupe à deux carbones lié à l'oxygène, apporté par l'alcool. Lire un nom d'ester, c'est retrouver les deux réactifs de sa synthèse.

Équation de la réaction d'estérification

Chauffer à reflux un mélange d'acide et d'alcool

Devine : Ce que contient le ballon après le chauffage

On chauffe à reflux, pendant une heure, un mélange d'acide éthanoïque et d'éthanol additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Que contient le ballon, d'après toi ?

A. Seulement de l'ester et de l'eau

Faux.
Une partie de l'acide et de l'alcool reste dans le ballon : la réaction ne consomme pas tous les réactifs.

B. Seulement l'acide et l'alcool de départ

Faux.
Une odeur fruitée apparaît : de l'ester s'est formé.

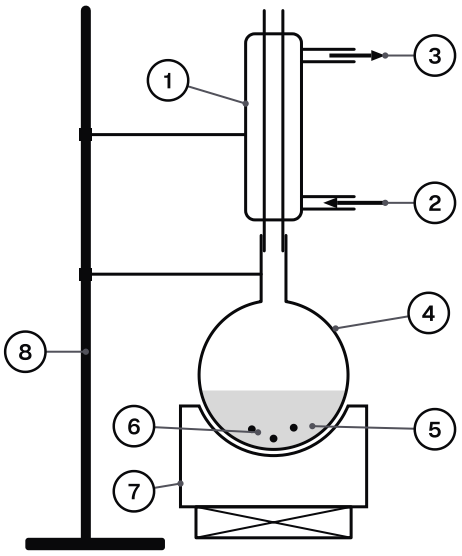
C. De l'ester, de l'eau, de l'acide et de l'alcool

Juste.
Oui : un titrage de l'acide restant le montre, dans la section suivante.

Correction
Le mélange final contient les **quatre espèces** : l'ester et l'eau formés, et une partie de l'acide et de l'alcool. La section suivante montre que la réaction s'arrête avant d'avoir tout consommé.

Sécurité. Lunettes, gants et blouse. L'acide sulfurique concentré et l'acide éthanoïque pur sont corrosifs : on les prélève sous la hotte, où l'on travaille aussi tant que le mélange dégage des vapeurs.

Protocole. Dans un ballon, on verse l'acide éthanoïque et l'éthanol, mesurés à la burette graduée, puis quelques gouttes d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On adapte un réfrigérant vertical, on fait circuler l'eau froide, puis on chauffe à ébullition douce pendant une heure.



Montage de chauffage à reflux de l'estérification.

1 : réfrigérant à eau vertical
2 : entrée de l'eau froide
3 : sortie de l'eau
4 : ballon
5 : acide éthanoïque, éthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique
6 : grains de pierre ponce
7 : chauffe-ballon
8 : support et pince

Le chauffage rend la transformation plus rapide. Les vapeurs montent dans le réfrigérant, s'y condensent et retombent dans le ballon : aucune espèce ne quitte le mélange. La pierre ponce rend l'ébullition régulière.

Odeur de l'ester et équation de la réaction

Après refroidissement, on verse le contenu du ballon dans un bécher d'eau froide. Une phase huileuse, peu soluble dans l'eau, surnage ; elle dégage une odeur fruitée : c'est l'**éthanoate d'éthyle**. Il s'est aussi formé de l'eau, qui se mêle à celle du bécher.

Définition : Réactions d'estérification et d'hydrolyse d'un ester

L'**estérification** est la réaction d'un acide carboxylique avec un alcool qui forme un ester et de l'eau. L'**hydrolyse d'un ester** est la réaction d'un ester avec l'eau qui forme l'acide carboxylique et l'alcool dont il dérive. Les deux réactions sont inverses l'une de l'autre ; on les représente par une même équation :

$$\mathrm{R{-}COOH_{(\ell)} + R'{-}OH_{(\ell)}} \rightleftharpoons \mathrm{R{-}COO{-}R'_{(\ell)} + H_2O_{(\ell)}}$$

lue dans le sens direct pour l'estérification et dans le sens inverse pour l'hydrolyse.

Exemple : Équation de la synthèse de l'éthanoate d'éthyle

Avec $\mathrm{R} = \mathrm{CH_3}$ et $\mathrm{R'} = \mathrm{CH_2{-}CH_3}$, l'équation générale devient :

$$\begin{aligned}&\mathrm{CH_3{-}COOH_{(\ell)}}\\&+\mathrm{CH_3{-}CH_2{-}OH_{(\ell)}}\\&\rightleftharpoons\mathrm{CH_3{-}COO{-}CH_2{-}CH_{3(\ell)}}\\&+\mathrm{H_2O_{(\ell)}}\end{aligned}$$

Vérifie : Origine des atomes de l'eau formée

Dans l'estérification de l'acide éthanoïque par l'éthanol, la molécule d'eau formée est faite :

A. du groupe $-\mathrm{OH}$ de l'acide et d'un H de l'alcool

Juste.

Oui : le carbone du groupe carboxyle se lie à l'oxygène de l'alcool, et ces trois atomes partent sous forme d'eau.

B. du groupe $-\mathrm{OH}$ de l'alcool et d'un H de l'acide

Faux.

L'alcool garde son oxygène : on le retrouve dans le groupe ester, lié au groupe éthyle.

C. d'atomes de l'acide sulfurique ajouté

Faux.

L'acide sulfurique ne figure pas dans l'équation : il ne fournit aucun atome à l'eau.

Correction

L'acide perd son groupe $-\mathrm{OH}$ et l'alcool l'hydrogène de son groupe hydroxyle : ces trois atomes forment l'eau. L'oxygène de l'alcool relie les deux parties de l'ester.

L'hydrolyse, réaction inverse

On chauffe à reflux, de la même façon, un mélange d'éthanoate d'éthyle et d'eau additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique. Au bout d'une heure, l'odeur fruitée a faibli. Un titrage, corrigé de l'acide sulfurique ajouté, montre que le mélange contient de l'acide éthanoïque, absent au départ : l'ester a réagi avec l'eau.

Exemple : Équation de l'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle

L'équation de l'hydrolyse place l'ester et l'eau à gauche :

$$\begin{aligned}&\mathrm{CH_3-COO-CH_2-CH_{3(\ell)}}\\&+\mathrm{H_2O_{(\ell)}}\\&\rightleftharpoons \mathrm{CH_3-COOH_{(\ell)}}\\&+\mathrm{CH_3-CH_2-OH_{(\ell)}}\end{aligned}$$

Les deux réactions ont lieu dans le même mélange : la double flèche les représente ensemble.

Méthode : Écrire l'équation à partir des deux réactifs

1. **Écrire les réactifs.** Place à gauche les formules des deux réactifs : acide et alcool pour une estérification, ester et eau pour une hydrolyse.
2. **Construire l'ester.** Lie l'oxygène de l'alcool au carbone du groupe carboxyle ; le $-\mathrm{OH}$ de l'acide et le H du groupe hydroxyle donnent $\mathrm{H_2O}$.
3. **Choisir la flèche.** Écris $\rightleftharpoons$: chacune des deux réactions est limitée par l'autre.
4. **Contrôler.** Compte les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans chaque membre.

À toi : Conservation des éléments dans l'équation

Vérifie que l'équation de la synthèse de l'éthanoate d'éthyle conserve chaque élément : compte les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans chaque membre.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Écris la formule brute de chaque espèce : $\mathrm{C_2H_4O_2}$ pour l'acide.
Indice 2
L'éthanol s'écrit $\mathrm{C_2H_6O}$, l'ester $\mathrm{C_4H_8O_2}$.
Indice 3
Point délicat : l'eau compte deux hydrogènes et un oxygène.

Réponse
Réactifs. $\mathrm{C_2H_4O_2}$ et $\mathrm{C_2H_6O}$: 4 carbones, 10 hydrogènes, 3 oxygènes.

Produits. $\mathrm{C_4H_8O_2}$ et $\mathrm{H_2O}$: 4 carbones, 10 hydrogènes, 3 oxygènes.

Conclusion. Chaque élément est conservé : l'équation est équilibrée.

À retenir : La double flèche réunit estérification et hydrolyse

L'estérification et l'hydrolyse de l'ester sont représentées par la même équation, lue dans un sens ou dans l'autre. La double flèche $\rightleftharpoons$ rappelle que, dans le mélange, les deux réactions ont lieu en même temps.

Lenteur et limite de l'estérification et de l'hydrolyse

Suivre la formation de l'ester par titrage

Devine : Quantité d'ester après plusieurs jours

Un mélange de $1{,}00\,\text{mol}$ d'acide éthanoïque et de $1{,}00\,\text{mol}$ d'éthanol est maintenu chaud, sans catalyseur, pendant plusieurs jours. Quelle quantité d'ester contient-il alors, d'après toi ?

A. $1{,}00\,\text{mol}$: tout l'acide a réagi

Faux.
Le titrage montre qu'il reste de l'acide, même après plusieurs jours.

B. environ $0{,}67\,\text{mol}$

Juste.
Oui : la quantité d'ester cesse d'augmenter vers les deux tiers de la quantité maximale.

C. environ $0{,}33\,\text{mol}$

Faux.
C'est la quantité d'acide qui reste : il s'est formé deux fois plus d'ester.

Correction
La quantité d'ester tend vers environ $0{,}67\,\text{mol}$, les deux tiers de la quantité maximale de $1{,}00\,\text{mol}$: la réaction s'arrête avant d'avoir consommé les réactifs.

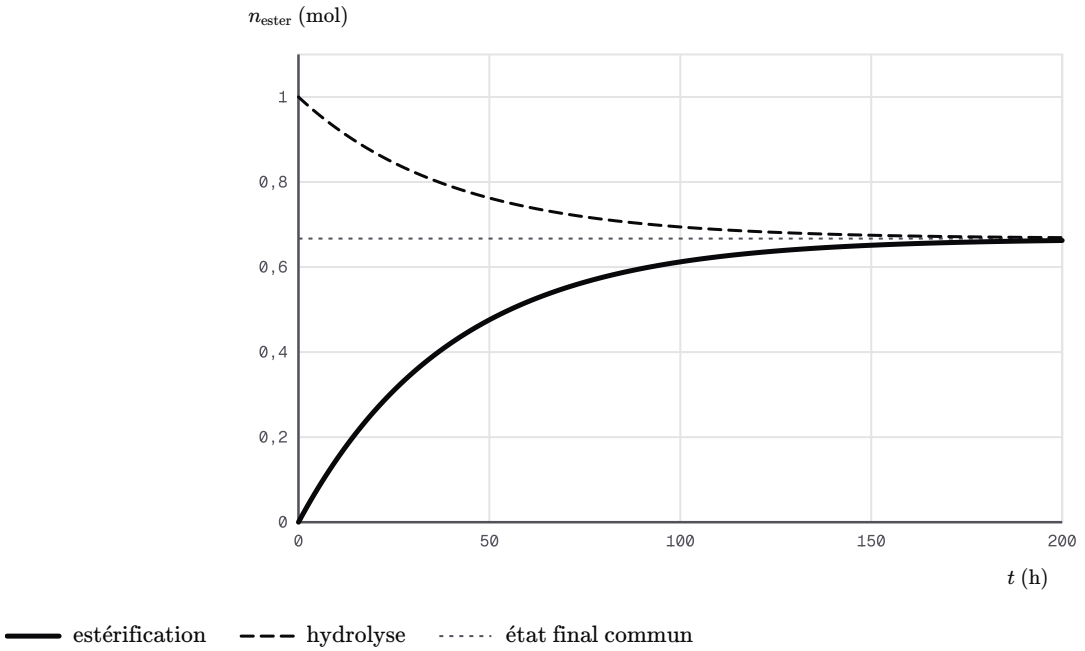
Remarque : Suivi d'une transformation par titrage

Pour suivre une transformation, on mesure à plusieurs dates une grandeur liée à l'avancement. Un titrage donne la quantité d'une espèce dans un prélèvement ; le tableau d'avancement en déduit l'avancement x à cette date.

Protocole. On répartit un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol, sans catalyseur, dans des tubes identiques, scellés et placés dans un bain-marie à température constante. À chaque date, on sort un tube et on verse son contenu dans de l'eau glacée : c'est la **trempe**, qui rend la réaction très lente pendant le titrage.

Titrage. On titre l'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration connue, en présence de phénolphtaléine : à l'équivalence, le mélange passe de l'incolore au rose. Lunettes et gants : la solution d'hydroxyde de sodium est corrosive.

Deux suivis, un même état final



Quantité d'ester au cours du temps, estérification et hydrolyse : courbes modèles.

La première courbe suit l'estérification de $1{,}00\,\text{mol}$ d'acide et de $1{,}00\,\text{mol}$ d'alcool. La seconde suit l'hydrolyse de $1{,}00\,\text{mol}$ d'ester et de $1{,}00\,\text{mol}$ d'eau, mélange qui contient les mêmes atomes. Il faut des dizaines d'heures pour approcher l'état final, et les deux courbes tendent vers la même valeur, $n_{\text{ester}} \approx 0{,}67\,\text{mol}$.

Ces courbes sont des modèles : la loi de vitesse de la réaction n'est pas au programme.

Propriété : Estérification et hydrolyse : réactions lentes et limitées

Les réactions d'estérification et d'hydrolyse sont **lentes** : sans catalyseur, l'état final n'est atteint qu'au bout de plusieurs mois à température ambiante, et de plusieurs heures à chaud. Elles sont **limitées** : le taux d'avancement final est inférieur à 1, et le mélange final contient les quatre espèces de l'équation. Les deux réactions se produisent simultanément ; l'état final est un **état d'équilibre dynamique**, le même à partir d'un mélange acide et alcool ou d'un mélange ester et eau en quantités correspondantes.

Vérifie : Taux d'avancement final lu sur la courbe

Pour l'estérification de la figure, l'avancement maximal vaut $x_{\max} = 1{,}00\,\text{mol}$. Quel est le taux d'avancement final ?

A. $\tau = 1$: la réaction est totale

Faux.

L'acide n'est pas épuisé : x_f reste inférieur à $x_{\max}$.

B. $\tau \approx 0{,}33$

Faux.
$0{,}33\,\text{mol}$ est la quantité d'acide restante, pas l'avancement final.

C. $\tau \approx 0{,}67$

Juste.
Oui : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}} \approx \dfrac{0{,}67}{1{,}00}$.

Correction
La quantité d'ester formé est égale à l'avancement : $x_f \approx 0{,}67\,\text{mol}$. D'où $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}} \approx 0{,}67$, inférieur à 1 : la réaction est limitée.

Équilibre dynamique et constante d'équilibre

Remarque : Quotient de réaction et constante d'équilibre

À l'état d'équilibre, aucune des deux réactions ne s'arrête, mais chacune défait aussi vite ce que l'autre produit : la composition reste constante. Le quotient de réaction Q_r prend alors la valeur K, constante d'équilibre, qui ne dépend que de l'équation et de la température.

Pourquoi est-ce vrai ? Le mélange ne contient aucun solvant : chaque espèce, eau comprise, a une concentration égale à sa quantité divisée par le même volume V. Écrivons le quotient avec ces concentrations et regardons ce que devient V.

Propriété : Constantes d'équilibre de l'estérification et de l'hydrolyse

Pour un mélange réactionnel sans solvant, de volume V, la constante d'équilibre K associée à l'équation d'estérification s'exprime avec les quantités de matière à l'équilibre :

$$K = \frac{n_{\text{ester}} \cdot n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \cdot n_{\text{alcool}}}$$

L'eau, produit de la réaction et non solvant, figure dans l'expression. La constante K' associée à l'équation d'hydrolyse vérifie :

$$K' = \frac{1}{K}$$

Démonstration

Étape 1. Par la définition du quotient de réaction, à l'équilibre, $K = \dfrac{[\text{ester}]\,[\text{eau}]}{[\text{acide}]\,[\text{alcool}]}$, chaque concentration valant $\dfrac{n}{V}$.

Étape 2. Le volume V figure deux fois au numérateur et deux fois au dénominateur : il se simplifie, ce qui donne l'expression avec les quantités de matière.

Étape 3. L'équation d'hydrolyse échange réactifs et produits : son quotient de réaction est l'inverse de celui de l'estérification, dans tout état du système.

Étape 4. À l'équilibre, le quotient de chaque équation est égal à sa constante : $K' = \dfrac{1}{K}$.

À retenir : Le volume commun disparaît du quotient

Deux concentrations au numérateur, deux au dénominateur, toutes divisées par le même V : le volume se simplifie. On calcule K et Q_r directement avec les quantités de matière, et l'équation inverse a pour constante l'inverse de K.

Vérifie : Constante de l'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle

L'estérification de l'acide éthanoïque par l'éthanol a pour constante $K = 4$. Que vaut la constante K' de l'hydrolyse de l'éthanoate d'éthyle ?

A. $K' = 0{,}25$

Juste.
Oui : $K' = \dfrac{1}{K} = \dfrac{1}{4}$.

B. $K' = 4$, la même valeur

Faux.
Les réactifs de l'une sont les produits de l'autre : le quotient s'inverse.

C. $K' = -4$

Faux.
Une constante d'équilibre est un quotient de quantités positives : elle est positive.

Correction
L'hydrolyse échange réactifs et produits : son quotient est l'inverse de celui de l'estérification. D'où $K' = \dfrac{1}{K} = 0{,}25$.

L'eau, produit de la réaction, dans le quotient

Exemple : Constante tirée de l'état final des courbes

Les courbes approchent les deux tiers de la quantité maximale. Pour l'estérification, $x_f = \dfrac{2}{3} \times 1{,}00\,\text{mol}$; quantités en mol :

État	acide	alcool	ester	eau
initial	$1{,}00$	$1{,}00$	0	0
équilibre	$1{,}00 - x_f$	$1{,}00 - x_f$	x_f	x_f

À l'équilibre, ester et eau valent chacun les deux tiers de $1{,}00\,\text{mol}$, acide et alcool un tiers :

$$\begin{aligned} K &= \frac{n_{\text{ester}}\, n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}}\, n_{\text{alcool}}} \\ &= \frac{(2/3)^2}{(1/3)^2} \\ &= 4 \end{aligned}$$

Attention : Ici l'eau est un produit, pas le solvant

✗ « On retire l'eau du quotient, comme en solution aqueuse. »

✓ En solution aqueuse, l'eau solvant, très majoritaire, n'apparaît pas dans Q_r. Dans un mélange d'acide et d'alcool purs, l'eau se forme en même quantité que l'ester : on l'écrit dans Q_r comme dans K.

À toi : Constante de l'hydrolyse à partir de son état final

Pour l'hydrolyse de la figure ($1{,}00\,\text{mol}$ d'ester et $1{,}00\,\text{mol}$ d'eau au départ), il reste à l'équilibre les deux tiers de l'ester. Dresse le tableau d'avancement, calcule la constante K' de l'hydrolyse et compare-la à $\dfrac{1}{K}$, avec $K = 4$.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
L'avancement de l'hydrolyse est la quantité d'acide formé.
Indice 2
Écris K' avec les produits de l'hydrolyse au numérateur.
Indice 3
Point délicat : ici, l'acide et l'alcool sont les produits.

Réponse
Quantités en mol :

État	ester	eau	acide	alcool
initial	$1{,}00$	$1{,}00$	0	0
équilibre	$1{,}00 - x_f$	$1{,}00 - x_f$	x_f	x_f

Il reste deux tiers de l'ester : $x_f = \dfrac{1}{3} \times 1{,}00\,\text{mol}$.

$$\begin{aligned} K' &= \frac{(1/3)^2}{(2/3)^2} \\ &= 0{,}25 \end{aligned}$$

Conclusion. $K' = 0{,}25 = \dfrac{1}{K}$: les deux réactions mènent au même état d'équilibre.

Composition du mélange réactionnel à un instant donné et à l'équilibre

Quantités initiales d'un mélange de liquides

Devine : Faut-il le même volume pour une quantité égale ?

Pour préparer un mélange équimolaire, faut-il prélever le même volume d'acide éthanoïque ($\rho = 1{,}05\,\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$, $M = 60{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) et d'éthanol ($\rho = 0{,}789\,\mathrm{g\cdot mL^{-1}}$, $M = 46{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}$) ?

A. Oui, le même volume

Faux.
Masse volumique et masse molaire diffèrent : un même volume ne contient pas la même quantité.

B. Non, un peu plus d'éthanol

Juste.
Oui : une mole d'éthanol occupe $58{,}3\,\mathrm{mL}$, une mole d'acide $57{,}1\,\mathrm{mL}$.

C. Non, un peu moins d'éthanol

Faux.
Calcule le volume d'une mole, $\dfrac{M}{\rho}$, pour chaque liquide : celui de l'éthanol est un peu plus grand.

Correction
Le volume d'une mole vaut $\dfrac{M}{\rho}$: $57{,}1\,\mathrm{mL}$ pour l'acide et $58{,}3\,\mathrm{mL}$ pour l'éthanol. Il faut donc un volume d'éthanol un peu plus grand.

Chiffres significatifs. Dans ce chapitre, la précision d'un résultat est celle de la donnée qui en a le moins : on lui laisse ce même nombre de chiffres significatifs. Pour une somme ou une différence, on garde le nombre de décimales de la donnée qui en a le moins. Une valeur intermédiaire reste non arrondie dans les calculs suivants.

Exemple : Quantités initiales prélevées à la burette

On prélève $V_1 = 11{,}43\,\mathrm{mL}$ d'acide éthanoïque et $V_2 = 11{,}66\,\mathrm{mL}$ d'éthanol. Pour un liquide pur, $n = \dfrac{\rho\,V}{M}$. Masse d'acide prélevée :

$$\begin{aligned}\rho_1\,V_1 &= 1{,}05\,\mathrm{g\cdot mL^{-1}} \\ &\quad \times 11{,}43\,\mathrm{mL} \\ &= 12{,}0\,\mathrm{g}\end{aligned}$$

puis quantité d'acide :

$$\begin{aligned}n_{\text{acide}} &= \frac{12{,}0\,\mathrm{g}}{60{,}0\,\mathrm{g\cdot mol^{-1}}} \\ &= 0{,}200\,\mathrm{mol}\end{aligned}$$

De même pour l'éthanol, $\rho_2\,V_2 = 0{,}789 \times 11{,}66 = 9{,}20\,\text{g}$ et $n_{\text{alcool}} = \dfrac{9{,}20}{46{,}0} = 0{,}200\,\text{mol}$.

Tableau d'avancement du mélange

Rappel. Le taux d'avancement final vaut $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$; la réaction est totale si $\tau = 1$, limitée si $\tau < 1$.

Le tableau d'avancement porte une colonne par espèce de l'équation ; l'eau, absente au départ, part de 0. Quantités en mol :

État	x	acide	alcool	ester	eau
initial	0	$0{,}200$	$0{,}200$	0	0
en cours	x	$0{,}200 - x$	$0{,}200 - x$	x	x
final	x_f	$0{,}200 - x_f$	$0{,}200 - x_f$	x_f	x_f

Vérifie : Avancement maximal du mélange équimolaire

Quel est l'avancement maximal $x_{\max}$ du mélange de $0{,}200\,\text{mol}$ d'acide et de $0{,}200\,\text{mol}$ d'alcool ?

A. $x_{\max} = 0{,}200\,\text{mol}$
Juste.
Oui : l'acide et l'alcool seraient épuisés ensemble pour $x = 0{,}200\,\text{mol}$.

B. $x_{\max} = 0{,}400\,\text{mol}$
Faux.
Chaque mole d'ester consomme une mole d'acide et une mole d'alcool : on n'ajoute pas les deux quantités.

C. $x_{\max} = 0{,}133\,\text{mol}$
Faux.
C'est l'avancement final de ce mélange, calculé plus bas ; $x_{\max}$ suppose la réaction totale.

Correction
$x_{\max}$ est la valeur de x qui épuiserait un réactif : $0{,}200 - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = 0{,}200\,\text{mol}$.

Composition à une date, tirée d'un titrage

On prépare un mélange de $0{,}200\,\text{mol}$ d'acide éthanoïque, $0{,}200\,\text{mol}$ d'éthanol et quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on le répartit dans dix tubes identiques. Chacun contient $n_0 = 2{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ d'acide et autant d'alcool ; les tubes sont placés dans un bain-marie à température constante.

À une date t_1, on verse un tube dans de l'eau glacée et on titre l'acide par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_B = 1{,}00\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, en présence de phénolphtaléine : $V_E = 12{,}40\,\text{mL}$.

Remarque : La soude dose aussi l'acide sulfurique

Les ions oxonium apportés par l'acide sulfurique réagissent aussi avec la soude. Un **titrage témoin** de la même quantité d'acide sulfurique, dans de l'eau glacée, demande $V_0 = 0{,}40\,\mathrm{mL}$: on retranche ce volume. Le négliger fausserait ici l'acide restant d'environ $3\,\%$.

Exemple : Composition d'un tube à la première date de mesure

L'acide restant dans le tube vaut :

$$\begin{aligned} n_{\text{acide}} &= c_B\,(V_E - V_0) \\ &= 1{,}00\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}} \\ &\quad \times 12{,}00\times10^{-3}\,\mathrm{L} \\ &= 1{,}20\times10^{-2}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Tableau d'avancement du tube :

État	acide	alcool	ester	eau
initial	n_0	n_0	0	0
date t_1	$n_0 - x_1$	$n_0 - x_1$	x_1	x_1

$$\begin{aligned} x_1 &= n_0 - n_{\text{acide}} \\ &= (2{,}00 - 1{,}20)\times10^{-2} \\ &= 8{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{mol} \end{aligned}$$

Composition à la date t_1. Acide et alcool : $1{,}20\times10^{-2}\,\mathrm{mol}$ chacun ; ester et eau : $8{,}0\times10^{-3}\,\mathrm{mol}$ chacun. Le rapport $\dfrac{x_1}{n_0} = 0{,}40$ montre que l'état final n'est pas encore atteint.

État final d'un mélange équimolaire

Pourquoi est-ce vrai ? Les tubes titrés plus tard demandent des volumes de soude de plus en plus petits, puis le volume équivalent cesse de varier : l'état d'équilibre est atteint, et il reste environ un tiers de l'acide. Le tableau d'avancement et la constante K permettent de prévoir cette valeur.

Propriété : Taux d'avancement final d'un mélange équimolaire d'acide et d'alcool

Un mélange initial contient une quantité n d'acide carboxylique et la même quantité n d'alcool, sans ester ni eau. Si K est la constante d'équilibre de l'estérification, le taux d'avancement final vaut :

$$\tau = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}}$$

Pour $K = 4$, valeur de l'estérification de l'acide éthanoïque par l'éthanol, $\tau = \dfrac{2}{3}$, soit environ $67\,\%$.

Démonstration

Étape 1. Le tableau d'avancement de l'estérification s'écrit, l'avancement maximal valant $x_{\max} = n$:

État	acide	alcool	ester	eau
initial	n	n	0	0
équilibre	$n - x_f$	$n - x_f$	x_f	x_f

Étape 2. Par l'expression de la constante d'équilibre avec les quantités de matière : $K = \dfrac{x_f^2}{(n - x_f)^2}$.

Étape 3. Les deux membres sont positifs et $0 < x_f < n$: on prend la racine carrée, $\dfrac{x_f}{n - x_f} = \sqrt{K}$, d'où $x_f = \sqrt{K}\,(n - x_f)$, puis $x_f\,(1 + \sqrt{K}) = n\sqrt{K}$.

Étape 4. Par la définition du taux d'avancement final, $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}} = \dfrac{x_f}{n} = \dfrac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}}$. Pour $K = 4$, $\sqrt{K} = 2$ et $\tau = \dfrac{2}{3}$.

À retenir : Une racine carrée suffit pour le mélange équimolaire

Avec autant d'acide que d'alcool, K s'écrit comme un carré, celui de $\dfrac{x_f}{n - x_f}$. Sa racine carrée donne une équation du premier degré en x_f, et le résultat ne dépend pas de n : seule K fixe τ.

Vérifie : Taux d'avancement final pour une autre constante

Si la constante d'estérification d'un mélange équimolaire valait $K = 9$, quel serait son taux d'avancement final ?

A. $\tau = 0{,}90$

Faux.
$\dfrac{K}{1 + K} = 0{,}90$ oublie la racine carrée : K est un carré.

B. $\tau = 0{,}75$

Juste.
Oui : $\sqrt{K} = 3$ et $\tau = \dfrac{3}{1 + 3} = \dfrac{3}{4}$.

C. $\tau \approx 0{,}67$

Faux.
C'est la valeur pour $K = 4$; ici $K = 9$.

Correction

Par la relation du mélange équimolaire, $\sqrt{K} = 3$ et $\tau = \dfrac{\sqrt{K}}{1 + \sqrt{K}} = \dfrac{3}{4} = 0{,}75$.

Composition finale du mélange préparé

Exemple : Composition finale du mélange équimolaire préparé

Pour le mélange de $0{,}200\,\text{mol}$ de chaque réactif, $K = 4$ et $x_{\max} = 0{,}200\,\text{mol}$. Le tableau d'avancement donne $K = \dfrac{x_f^2}{(0{,}200 - x_f)^2}$. On prend la racine carrée, avec $0 < x_f < 0{,}200$:

$$\begin{aligned} \frac{x_f}{0{,}200 - x_f} &= 2 \\ x_f &= 0{,}400 - 2\,x_f \\ x_f &= \frac{0{,}400\,\text{mol}}{3} \\ &= 0{,}133\,\text{mol} \end{aligned}$$

Composition finale. Ester et eau : $0{,}133\,\text{mol}$ chacun ; acide et alcool : $0{,}200 - 0{,}133 = 6{,}7 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ chacun.

Taux d'avancement final, avec la valeur non arrondie de x_f : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}} = \dfrac{0{,}400/3}{0{,}200} = 0{,}667$. Masse d'ester formé : $m = x_f\,M = 0{,}133 \times 88{,}0 = 11{,}7\,\text{g}$.

Méthode : Composition du mélange, de l'état initial à l'équilibre

1. **Quantités initiales.** $n = \dfrac{m}{M}$, ou $n = \dfrac{\rho\,V}{M}$ pour un liquide pur.
2. **Tableau d'avancement.** Une colonne par espèce : acide, alcool, ester, eau.
3. **Date donnée.** Une mesure fixe x : acide restant, titré par la soude après retrait du titrage témoin si un catalyseur acide est présent, ou ester formé.
4. **Équilibre.** Écris K avec les quantités de matière, résous en x_f et garde la solution comprise entre 0 et $x_{\max}$.
5. **Bilan.** Quantité de chaque espèce et $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$.

À toi : Composition d'un tube titré plus tard

À une date t_2, un autre tube du même mélange demande $V_E = 9{,}40\,\text{mL}$ de soude à $c_B = 1{,}00\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; le titrage témoin demande encore $V_0 = 0{,}40\,\text{mL}$. Chaque tube contenait au départ $n_0 = 2{,}00 \times 10^{-2}\,\text{mol}$ d'acide et autant d'alcool. Détermine la composition du tube et le rapport $\dfrac{x_2}{n_0}$.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
La soude versée pour l'acide éthanoïque seul vaut $V_E - V_0$.
Indice 2
L'avancement est la quantité d'acide consommée depuis le début.

Indice 3

Point délicat : une différence garde les décimales de la donnée qui en a le moins.

Réponse

Acide restant.

$$\begin{aligned} & n_{\text{acide}} \\ & = 1{,}00\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ & \quad \times 9{,}00\times10^{-3}\,\text{L} \\ & = 9{,}00\times10^{-3}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Avancement. Le tableau du tube donne $x_2 = n_0 - n_{\text{acide}}$:

$$\begin{aligned} & x_2 \\ & = (2{,}00-0{,}900)\times10^{-2} \\ & = 1{,}10\times10^{-2}\,\text{mol} \end{aligned}$$

Conclusion. Acide et alcool : $9{,}00\times10^{-3}\,\text{mol}$ chacun ; ester et eau : $1{,}10\times10^{-2}\,\text{mol}$ chacun ; $\dfrac{x_2}{n_0} = 0{,}550$.

Rôle du catalyseur et de la température

Deux mélanges, avec et sans acide sulfurique

Devine : Effet de quelques gouttes d'acide sulfurique

Deux mélanges identiques d'acide éthanoïque et d'éthanol sont chauffés à la même température ; on ajoute à l'un quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Que prévois-tu pour celui-ci ?

A. Plus d'ester à l'état final

Faux.

L'état final est le même : seule la durée pour l'atteindre change.

B. Aucun effet, l'acide sulfurique est absent de l'équation

Faux.

Il ne figure pas dans l'équation, mais il accélère les deux réactions.

C. Autant d'ester, obtenu plus tôt

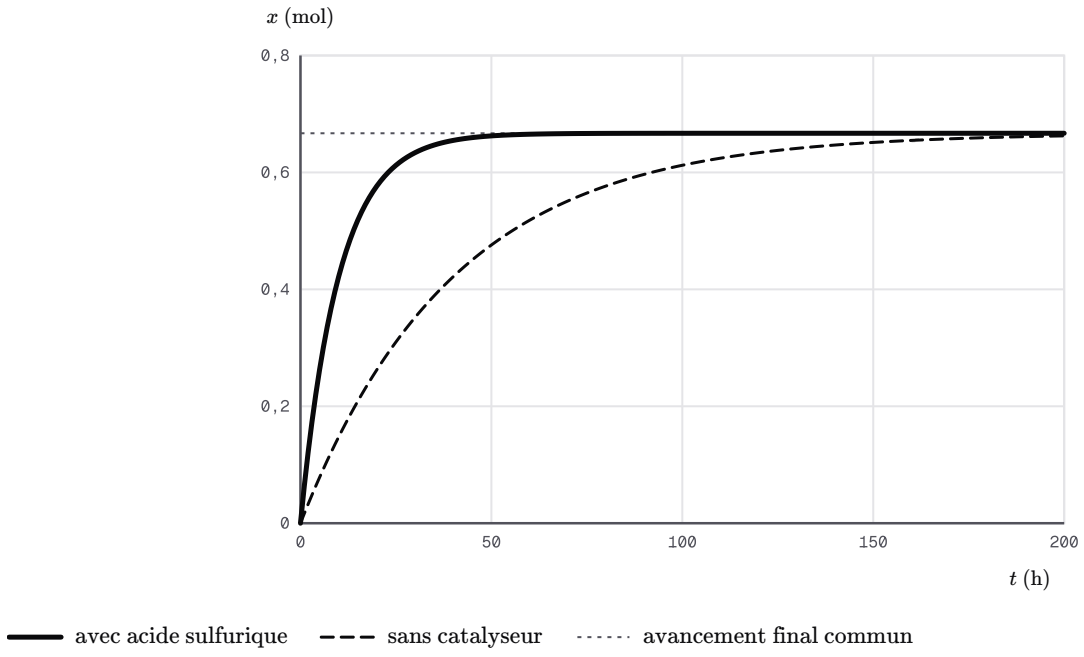
Juste.

Oui : c'est le rôle d'un catalyseur, que montrent les deux courbes suivantes.

Correction

Avec l'acide sulfurique, l'état final est atteint plus tôt, avec la même quantité d'ester : il joue le rôle de **catalyseur**.

On suit deux mélanges de $1{,}00\,\mathrm{mol}$ d'acide et de $1{,}00\,\mathrm{mol}$ d'éthanol, à la même température : l'un sans catalyseur, l'autre avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. L'avancement est déterminé par titrage de l'acide restant, titrage témoin retranché pour le second mélange.



Avancement de l'estérification avec et sans catalyseur : courbes modèles.

À $t = 30\,\mathrm{h}$, on lit $x \approx 0{,}63\,\mathrm{mol}$ avec catalyseur et $x \approx 0{,}35\,\mathrm{mol}$ sans catalyseur. Les deux courbes tendent pourtant vers la même valeur, $x_f \approx 0{,}67\,\mathrm{mol}$: le catalyseur fait gagner du temps, pas de l'ester.

Ce que change un catalyseur

Propriété : Catalyseur et température : vitesse modifiée, état d'équilibre inchangé

Un **catalyseur** est une espèce qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans figurer dans son équation et **sans modifier l'état d'équilibre** du système. Pour l'estérification et l'hydrolyse, les ions oxonium $\mathrm{H_3O^+}$, apportés par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, catalysent les deux réactions : l'équilibre est atteint plus tôt, avec la même composition finale. Une élévation de température accélère aussi les deux réactions ; pour l'estérification, elle ne modifie pratiquement pas l'état d'équilibre.

Exemple : Durées comparées pour une même quantité d'ester

Sur la figure, l'avancement $x = 0{,}60\,\mathrm{mol}$ est atteint vers $t \approx 23\,\mathrm{h}$ avec catalyseur et vers $t \approx 92\,\mathrm{h}$ sans catalyseur, environ quatre fois plus tard. À la fin, les deux mélanges contiennent la même quantité d'ester.

Vérifie : Taux d'avancement final du mélange catalysé

Pour le mélange avec acide sulfurique ($x_{\max} = 1{,}00\,\text{mol}$), quel est le taux d'avancement final ?

A. $\tau = 1$, la réaction devient totale

Faux.

Un catalyseur ne modifie pas l'état d'équilibre : τ reste inférieur à 1.

B. $\tau \approx 0{,}67$, comme sans catalyseur

Juste.

Oui : les deux courbes ont la même valeur finale.

C. $\tau \approx 0{,}90$

Faux.

Une telle valeur demande un réactif en excès, étudié dans la section suivante, pas un catalyseur.

Correction

Les deux courbes tendent vers $x_f \approx 0{,}67\,\text{mol}$: $\tau \approx 0{,}67$, avec ou sans catalyseur.

Attention : Un catalyseur ne fait pas gagner d'ester

✗ « Avec plus d'acide sulfurique, on obtient plus d'ester. »

✓ L'acide sulfurique raccourcit la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre, sans changer la composition finale. Un réactif en excès ou le retrait d'un produit augmentent la quantité d'ester obtenue ; un catalyseur ne le fait pas.

Chauffer : plus vite, même état final

À température ambiante et sans catalyseur, l'estérification demande plusieurs mois ; chauffer le mélange réduit fortement cette durée. Pourtant, à chaud comme à température ambiante, le mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol atteint un taux d'avancement final voisin de $0{,}67$. La température change la vitesse, pratiquement pas l'état d'équilibre.

Attention : Le reflux accélère sans déplacer l'équilibre

✗ « En chauffant plus fort ou plus longtemps, la réaction devient totale. »

✓ Le reflux garde toutes les espèces dans le ballon et rend la réaction plus rapide ; une fois l'équilibre atteint, prolonger le chauffage ne forme plus d'ester. Pour un mélange équimolaire, le taux d'avancement final reste proche de deux tiers.

À toi : Conseil à un élève pressé d'obtenir plus d'ester

Un élève veut obtenir davantage d'éthanoate d'éthyle à partir d'un mélange équimolaire : il propose de doubler la quantité d'acide sulfurique et de chauffer deux fois plus longtemps. Que lui réponds-tu ?

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Demande-toi ce que change un catalyseur : la vitesse ou l'état final.
Indice 2
Une fois l'équilibre atteint, que produit un chauffage prolongé ?
Indice 3
Point délicat : pour former plus d'ester, il faut rendre Q_r inférieur à K.

Réponse
Doubler l'acide sulfurique fait atteindre l'équilibre plus tôt, sans le déplacer. Chauffer plus longtemps ne forme plus d'ester une fois l'équilibre atteint.

Conclusion. Aucune des deux idées n'augmente la quantité finale d'ester ; il faut un réactif en excès ou le retrait d'un produit.

À retenir : Durée de la synthèse d'un côté, quantité d'ester de l'autre

Un catalyseur ou un chauffage répondent à la question « en combien de temps ? ». La question « combien d'ester ? » dépend de K et des quantités initiales : on la traite avec le quotient de réaction.

Excès d'un réactif et élimination d'un produit

Un alcool en excès

Devine : Taux d'avancement avec un alcool en excès

On mélange $0{,}200\,\text{mol}$ d'acide éthanoïque et $0{,}600\,\text{mol}$ d'éthanol, avec $K = 4$. Comparé au mélange équimolaire ($\tau \approx 0{,}67$), le taux d'avancement final sera, d'après toi :

A. le même, puisque K n'a pas changé
Faux.
K est la même, mais l'état initial change : l'état d'équilibre atteint n'est plus le même.

B. plus petit, l'alcool dilue l'acide
Faux.
Le volume se simplifie dans K : seule compte la quantité d'alcool, dont l'excès favorise l'ester.

C. plus grand que $0{,}67$
Juste.
Oui : le calcul de cette section donne $\tau \approx 0{,}90$.

Correction
Le taux d'avancement final, calculé par rapport à l'acide limitant, est **plus grand** : l'excès d'alcool déplace l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester.

Remarque : Critère d'évolution spontanée

Un système évolue spontanément de façon que son quotient de réaction Q_r tende vers K : dans le sens direct si $Q_r < K$, dans le sens inverse si $Q_r > K$; il n'évolue pas si $Q_r = K$.

Pourquoi est-ce vrai ? À un mélange déjà à l'équilibre, on ajoute un peu d'acide éthanoïque. Les titrages suivants montrent que l'acide diminue de nouveau et que la quantité d'ester augmente, jusqu'à un nouvel état d'équilibre. Le critère d'évolution explique ce constat.

Déplacement de l'équilibre dans le sens direct

Propriété : Excès d'un réactif ou élimination d'un produit : déplacement dans le sens direct

Un système d'estérification est à l'équilibre. Si l'on **ajoute un réactif** (acide ou alcool) ou si l'on **élimine un produit** (ester ou eau), le système évolue spontanément dans le sens direct : il se forme de l'ester jusqu'à un nouvel état d'équilibre. De même, un mélange initial qui contient **un réactif en excès** conduit à un taux d'avancement final, calculé par rapport au réactif limitant, plus grand que celui du mélange équimolaire.

Démonstration

Étape 1. À l'équilibre, par l'expression de la constante avec les quantités de matière, $Q_r = \dfrac{n_{\text{ester}} \cdot n_{\text{eau}}}{n_{\text{acide}} \cdot n_{\text{alcool}}} = K$.

Étape 2. Juste après l'ajout d'acide ou d'alcool, une quantité du dénominateur augmente et le numérateur ne change pas : $Q_r < K$. Juste après l'élimination d'une partie de l'ester ou de l'eau, une quantité du numérateur diminue et le dénominateur ne change pas : $Q_r < K$.

Étape 3. Par le critère d'évolution spontanée, un système pour lequel $Q_r < K$ évolue dans le sens direct, ici celui de la formation de l'ester, jusqu'à ce que Q_r redevienne égal à K.

Étape 4. Pour un mélange initial de n d'acide et de n' d'alcool, avec $n' > n$, la condition $Q_r = K$ s'écrit $\dfrac{x_f^2}{(n - x_f)(n' - x_f)} = K$. Sur $]0 ; n[$, ce quotient est strictement croissant en x_f : son numérateur croît et son dénominateur, positif, décroît. À x_f fixé, le dénominateur est plus grand que pour $n' = n$, donc le quotient est plus petit : il n'atteint K que pour un x_f plus grand. Le réactif limitant étant l'acide, $\tau = \dfrac{x_f}{n}$ est plus grand que pour le mélange équimolaire.

À retenir : Ajouter un réactif ou retirer un produit abaisse le quotient

Juste après la modification, Q_r devient inférieur à K, car un facteur du dénominateur grandit ou un facteur du numérateur diminue. Le critère d'évolution impose alors le sens direct : il se forme de l'ester jusqu'à ce que Q_r revienne à K.

Vérifie : Ajout d'éthanol à un système à l'équilibre

Un système d'estérification est à l'équilibre. On y ajoute de l'éthanol. Juste après l'ajout :

A. $Q_r < K$: il se forme de l'ester

Juste.

Oui : la quantité d'alcool, au dénominateur, augmente.

B. $Q_r > K$: l'ester s'hydrolyse

Faux.

L'alcool est au dénominateur de Q_r : l'augmenter fait diminuer Q_r.

C. $Q_r = K$: rien ne change

Faux.

Q_r change dès que l'une des quatre quantités change.

Correction

L'éthanol est un réactif : sa quantité figure au dénominateur de Q_r. Juste après l'ajout, $Q_r < K$ et le système évolue dans le sens direct, en formant de l'ester.

Taux d'avancement du mélange 1 : 3

Exemple : Mélange d'une mole d'acide pour trois moles d'alcool

Pour $0{,}200\,\text{mol}$ d'acide et $0{,}600\,\text{mol}$ d'éthanol, l'acide est limitant : $x_{\max} = 0{,}200\,\text{mol}$. Quantités en mol :

État	acide	alcool	ester	eau
initial	$0{,}200$	$0{,}600$	0	0
équilibre	$0{,}200 - x_f$	$0{,}600 - x_f$	x_f	x_f

La condition d'équilibre $Q_r = K = 4$ s'écrit, puis se développe :

$$\frac{x_f^2}{(0{,}200 - x_f)(0{,}600 - x_f)} = 4$$
$$x_f^2 = 4\,(0{,}120 - 0{,}800\,x_f + x_f^2)$$
$$3\,x_f^2 - 3{,}20\,x_f + 0{,}480 = 0$$

Le discriminant vaut $\Delta = 3{,}20^2 - 4 \times 3 \times 0{,}480 = 4{,}48$. La plus petite racine est :

$$x_1 = \frac{3{,}20 - \sqrt{4{,}48}}{6} = 0{,}181\ \text{mol}$$

L'autre, $x_2 = \dfrac{3{,}20 + \sqrt{4{,}48}}{6} = 0{,}886\ \text{mol}$, dépasse $x_{\max}$. Seule x_1 vérifie $0 < x_f < x_{\max}$; sans arrondir x_f :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = 0{,}903$$

soit environ $90\ \%$, contre $0{,}667$ pour le mélange équimolaire. Avec la même quantité d'acide, il se forme $0{,}181\ \text{mol}$ d'ester au lieu de $0{,}133\ \text{mol}$.

Vérifie : La racine écartée

Pourquoi écarte-t-on la racine $x_2 = 0{,}886\ \text{mol}$?

A. Elle ne vérifie pas $Q_r = K$

Faux.
Elle la vérifie, comme toute racine de l'équation du second degré ; elle est écartée pour une autre raison.

B. On garde par règle la plus petite racine

Faux.
Aucune règle de ce genre : on garde la racine comprise entre 0 et $x_{\max}$.

C. Elle dépasse $x_{\max} = 0{,}200\ \text{mol}$

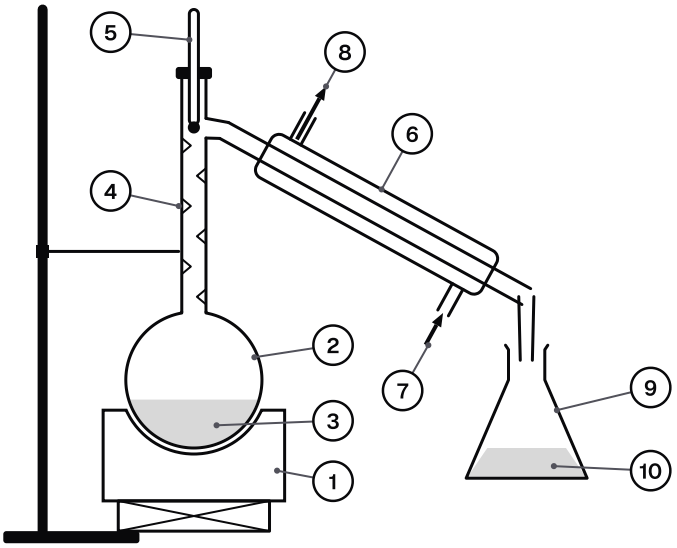
Juste.
Oui : il faudrait consommer plus d'acide qu'il n'y en a.

Correction
Avec $x_2 = 0{,}886\ \text{mol}$, la quantité d'acide $0{,}200 - x_2$ serait négative. La racine retenue doit vérifier $0 < x_f < x_{\max}$.

Éliminer l'ester au cours de sa formation

On peut aussi retirer un produit pendant la réaction. On remplace le réfrigérant à reflux par une colonne de Vigreux surmontée d'un thermomètre et d'un réfrigérant droit. En chauffant, un mélange riche en ester, mais qui entraîne aussi un peu d'alcool et d'eau, distille en tête de colonne, puis se condense dans l'erlenmeyer collecteur.

Le quotient Q_r du ballon reste inférieur à K : la réaction se poursuit dans le sens direct, et l'avancement final dépasse nettement les deux tiers de $x_{\max}$.



Distillation fractionnée de l'ester pendant sa formation.

1 : chauffe-ballon
2 : ballon
3 : mélange en cours d'estérification
4 : colonne de Vigreux
5 : thermomètre
6 : réfrigérant droit
7 : entrée de l'eau froide
8 : sortie de l'eau
9 : erlenmeyer collecteur
10 : distillat riche en ester

Méthode **: Quotient juste après la modification, puis sens d'évolution**

1. **Nommer la modification.** Ajout d'un réactif, retrait d'un produit, catalyseur ou chauffage.
2. **Catalyseur ou chauffage.** Seule la vitesse change ; la composition à l'équilibre reste pratiquement la même.
3. **Ajout ou retrait.** Calcule Q_r juste après la modification, ou compare-le à K par le sens de variation de ses facteurs.
4. **Critère d'évolution.** $Q_r < K$: sens direct, il se forme de l'ester ; $Q_r > K$: sens inverse.
5. **Nouvel état final.** Si l'énoncé le demande, chiffre-le par un tableau d'avancement.

Prévoir une modification et faire le bilan

> **À toi : Retirer une partie de l'ester d'un système à l'équilibre**

Un système issu de $1{,}00\,\text{mol}$ d'acide et de $1{,}00\,\text{mol}$ d'éthanol est à l'équilibre ($K = 4$) : il contient deux tiers de mole d'ester et d'eau, un tiers de mole d'acide et d'alcool. On en retire la moitié de l'ester. Calcule Q_r juste après et prévois le sens d'évolution.

Écris ta réponse avant de dévoiler la correction.

Indice 1
Après le retrait, il reste un tiers de mole d'ester.
Indice 2
Écris Q_r avec les quatre quantités de matière.
Indice 3
Point délicat : compare Q_r à K, pas à 1.

Réponse
Quotient juste après.

$$Q_r = \frac{(1/3) \times (2/3)}{(1/3) \times (1/3)} = 2$$

Conclusion. $Q_r = 2 < K = 4$: le système évolue dans le sens direct, et il se forme de nouveau de l'ester.

À retenir : Ce qu'il faut savoir faire

- Reconnaître les groupes hydroxyle, carboxyle, ester et anhydride ; nommer un ester de cinq carbones au plus et retrouver son acide et son alcool.
- Écrire l'estérification et l'hydrolyse avec $\rightleftharpoons$.
- Décrire le chauffage à reflux, la trempe et le titrage de l'acide restant, titrage témoin compris.
- Dresser le tableau d'avancement, calculer K, x_f et τ.
- Prévoir l'effet d'un catalyseur, d'un chauffage, d'un réactif en excès ou du retrait d'un produit.

SOURCES

Référentiel BURHAN du chapitre « Réactions d'estérification et d'hydrolyse » (2bac · pc · physique-chimie)