BURHAN

Estérification et hydrolyse : groupes, noms, équations et équilibre

2ème Année Baccalauréat · Sciences Physiques · Physique-Chimie

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

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

Reconnaître quatre familles d'espèces

Remarque : Lire une formule semi-développée

Une formule semi-développée montre l'enchaînement des atomes de carbone et détaille chaque liaison avec un atome d'oxygène ; les atomes d'hydrogène portés par un carbone restent regroupés avec lui ($\mathrm{CH_3}$, $\mathrm{CH_2}$). Écrite sur une ligne, elle note les liaisons $-$; la double liaison avec l'oxygène reste sous-entendue dans $-\mathrm{COOH}$ et dans $-\mathrm{COO}-$.

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, $\mathrm{R'}$ 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 $\mathrm{R'}$: 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.

Méthode : Reconnaître un groupe caractéristique dans une formule

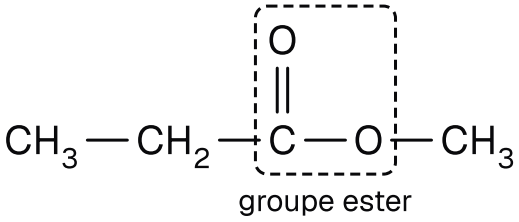
1. **Repérer** chaque atome d'oxygène de la formule semi-développée.
2. **Examiner** le carbone qui le porte : porte-t-il aussi un oxygène par une double liaison ?
3. **Classer** : $-\mathrm{OH}$ sur un carbone sans double liaison $\mathrm{C}=\mathrm{O}$: hydroxyle ; $-\mathrm{COOH}$: carboxyle ; $-\mathrm{COO}-$ entre deux carbones : ester ; $-\mathrm{CO}-\mathrm{O}-\mathrm{CO}-$: anhydride.

4. **Nommer** la famille de l'espèce : alcool, acide carboxylique, ester ou anhydride d'acide.

Exemple : Groupe ester du propanoate de méthyle

Dans $\mathrm{CH_3-CH_2-COO-CH_3}$, deux atomes d'oxygène sont portés par le même carbone : le premier par une double liaison, le second relié au groupe $\mathrm{CH_3}$ placé à droite. Aucun de ces oxygènes ne porte d'atome d'hydrogène : le groupe n'est pas un carboxyle, c'est un groupe ester.

L'espèce est donc un ester ; la figure entoure son groupe et donne sa formule brute.



Formule semi-développée du propanoate de méthyle : le groupe ester est entouré et la formule brute est calculée par le moteur.

Formule brute : $\mathrm{C_4H_8O_2}$.

Passer du nom d'un ester à sa formule

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.

Méthode : Lire un nom d'ester : partie acide, puis groupe alkyle

1. **Couper** la formule de l'ester au niveau de la liaison simple entre l'oxygène du groupe ester et le groupe $\mathrm{R'}$ qui suit.
2. **Côté carbonyle**, la partie $\mathrm{R-CO-}$ complétée par $\mathrm{-OH}$ donne l'acide $\mathrm{R-COOH}$; côté $\mathrm{R'}$, le groupe complété par $\mathrm{HO-}$ donne l'alcool $\mathrm{R'-OH}$.
3. **Compter** les atomes de carbone de l'acide, carbone du groupe compris, pour nommer l'ion carboxylate : méthanoate (1), éthanoate (2), propanoate (3), butanoate (4).

4. **Écrire** le nom : ion carboxylate, puis « de », puis le groupe alkyle de l'alcool.

Exemple : Nommer l'ester issu d'un acide à un carbone

Coupons $\mathrm{H-COO-CH_2-CH_2-CH_3}$ entre l'oxygène simple et le groupe $\mathrm{CH_2}$ qui le suit.

- À gauche, $\mathrm{H-CO-}$ complété par $\mathrm{-OH}$ redonne $\mathrm{H-COOH}$, l'acide méthanoïque : un seul carbone, d'où « méthanoate ».
- À droite, la chaîne de trois carbones complétée par $\mathrm{HO-}$ redonne le propan-1-ol, dont le groupe alkyle est le propyle.

L'ester se nomme donc **méthanoate de propyle**.

Exemple : Écrire la formule d'un ester à partir de son nom

Le premier terme du propanoate de méthyle, « propanoate », annonce une partie acide de trois carbones, $\mathrm{CH_3-CH_2-CO-}$. Le second terme, « méthyle », désigne le groupe $\mathrm{-CH_3}$ fixé sur l'oxygène simple.

On assemble les deux parties : $\mathrm{CH_3-CH_2-COO-CH_3}$, ester de l'acide propanoïque et du méthanol.

Attention : Ordre des deux termes du nom d'un ester

Le premier terme du nom d'un ester vient de l'acide, le second de l'alcool. Le méthanoate d'éthyle $\mathrm{H-COO-CH_2-CH_3}$ et l'éthanoate de méthyle $\mathrm{CH_3-COO-CH_3}$ ont la même formule brute $\mathrm{C_3H_6O_2}$ mais ne dérivent ni du même acide ni du même alcool.

Former l'ester, puis le couper par l'eau

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 :

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

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

Méthode : Écrire l'équation d'une estérification ou d'une hydrolyse

1. **Écrire** les formules semi-développées de l'acide et de l'alcool, ou de l'ester et de l'eau.

2. **Former** l'ester en reliant le carbone du groupe carboxyle à l'oxygène de l'alcool ; le groupe $-\mathrm{OH}$ de l'acide et l'atome H de l'alcool forment l'eau.
3. **Employer** la double flèche des équilibres : les deux réactions sont limitées.
4. **Vérifier** la conservation des éléments de chaque côté de l'équation.

Exemple : Équation de formation du propanoate de méthyle

L'acide propanoïque cède son groupe $-\mathrm{OH}$, le méthanol cède l'atome H de son groupe hydroxyle ; ensemble, ils forment l'eau :

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

Chaque membre compte quatre atomes de carbone, dix atomes d'hydrogène et trois atomes d'oxygène.

Exemple : Équation d'hydrolyse du méthanoate de propyle

Pour l'hydrolyse, l'ester et l'eau sont écrits à gauche ; l'eau coupe l'ester en l'acide méthanoïque et le propan-1-ol :

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

La double flèche rappelle que cette réaction, comme l'estérification, reste limitée.

Remarque : Conditions d'une synthèse au laboratoire

Au laboratoire, l'acide et l'alcool sont chauffés à reflux avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le réfrigérant vertical condense les vapeurs, qui redescendent dans le ballon : le mélange garde toutes ses espèces.

L'acide sulfurique concentré se manipule avec des gants et des lunettes, sous la hotte.

Un état final atteint lentement

Remarque : Comparer le quotient de réaction à la constante

Rappel : le quotient de réaction Q_r d'un système prend, à l'équilibre, la valeur de la constante d'équilibre K, qui ne dépend que de l'équation de la réaction et de la température. Un système pour lequel $Q_r < K$ évolue spontanément dans le sens direct ; si $Q_r > K$, il évolue dans le sens inverse ; si $Q_r = K$, sa com-

position ne change plus.

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.

Remarque : Trempe et titrage pour dater l'avancement

On répartit le mélange dans plusieurs tubes identiques. À chaque date, le contenu d'un tube est versé dans de l'eau glacée, ce qui fige pratiquement sa composition. L'acide qui reste est alors titré par une solution d'hydroxyde de sodium : la quantité d'acide disparue donne l'avancement à cette date.

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 :

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

Attention : L'eau figure dans le quotient de réaction de l'estérification

Dans une solution aqueuse, l'eau est le solvant et n'apparaît pas dans le quotient de réaction. Dans un mélange d'acide et d'alcool purs, l'eau est un **produit** de l'estérification, en quantité comparable à celle de l'ester : elle figure dans Q_r et dans K.

Exemple : Constante de l'hydrolyse du propanoate de méthyle

La formation du propanoate de méthyle a pour constante $K = 4$. Son hydrolyse a pour constante l'inverse :

$$\begin{aligned} K' &= \frac{1}{K} \\ &= 0{,}25 \end{aligned}$$

Une constante inférieure à 1 n'empêche pas l'hydrolyse : dans un mélange équimolaire d'ester et d'eau, l'acide et l'alcool formés restent simplement minoritaires à l'équilibre.

Exemple : Prévoir le sens d'évolution d'un mélange

Un mélange contient $0{,}250\,\text{mol}$ d'acide propanoïque, $0{,}250\,\text{mol}$ de méthanol, $0{,}150\,\text{mol}$ de propanoate de méthyle et $0{,}150\,\text{mol}$ d'eau ; la constante vaut $K = 4$.

$$\begin{aligned} Q_{r,i} &= \frac{0{,}150 \times 0{,}150}{0{,}250 \times 0{,}250} \\ &= 0{,}360 \end{aligned}$$

Comme $Q_{r,i} < K$, l'évolution spontanée a lieu dans le sens direct : la quantité d'ester augmente encore jusqu'à l'équilibre.

Chiffrer la composition d'un mélange

Remarque : Taux d'avancement final et précision des résultats

Rappel : le taux d'avancement final $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$ rapporte l'avancement final à l'avancement maximal, calculé comme si le réactif limitant disparaissait entièrement. La donnée la moins précise fixe la précision d'un résultat : on l'arrondit au même nombre de chiffres significatifs qu'elle.

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 $67\,\%$.

Méthode : Déterminer la composition du mélange à un instant donné ou à l'équilibre

1. **Calculer** les quantités initiales : $n = \dfrac{m}{M}$ ou $n = \dfrac{\rho V}{M}$ pour un liquide pur.
2. **Dresser** le tableau d'avancement, avec une colonne pour chacune des quatre espèces.
3. **À un instant donné**, déduire l'avancement x d'une mesure : quantité d'acide restant, titrée par une solution d'hydroxyde de sodium, ou quantité d'ester formé.
4. **À l'équilibre**, écrire K avec les quantités de matière et résoudre en x_f, la solution retenue vérifiant $0 < x_f < x_{\max}$.
5. **Conclure** par la quantité de chaque espèce et le taux d'avancement $\tau = \dfrac{x_f}{x_{\max}}$.

Exemple : Composition finale d'un mélange équimolaire

On mélange $0{,}300\,\text{mol}$ d'acide méthanoïque et $0{,}300\,\text{mol}$ de propan-1-ol ; $K = 4$. Quantités en mol :

État	acide	alcool	ester	eau
initial	$0{,}300$	$0{,}300$	0	0
équilibre	$0{,}300 - x_f$	$0{,}300 - x_f$	x_f	x_f

Le mélange étant équimolaire, $x_f = 2\,(0{,}300 - x_f)$, d'où :

$$\begin{aligned} x_f &= \frac{2 \times 0{,}300\,\text{mol}}{3} \\ &= 0{,}200\,\text{mol} \end{aligned}$$

À l'équilibre, il reste $0{,}100\,\text{mol}$ d'acide et $0{,}100\,\text{mol}$ d'alcool, à côté de $0{,}200\,\text{mol}$ de méthanoate de propyle et de $0{,}200\,\text{mol}$ d'eau.

Exemple : Avancement lu sur l'acide restant à une date

Dans le même mélange, un titrage montre qu'il reste $0{,}180\,\text{mol}$ d'acide à la date t_1 :

$$\begin{aligned} x_1 &= 0{,}300\,\text{mol} - 0{,}180\,\text{mol} \\ &= 0{,}120\,\text{mol} \end{aligned}$$

Le mélange contient alors $0{,}180\,\text{mol}$ d'alcool, $0{,}120\,\text{mol}$ d'ester et $0{,}120\,\text{mol}$ d'eau. Comme $x_1 < x_f$, l'équilibre n'est pas encore atteint à cette date.

Remarque : Choisir la racine de l'équation du second degré

Hors du mélange équimolaire, l'expression de K conduit à une équation du second degré en x_f. Ses deux racines sont positives ; la plus grande dépasse les deux quantités initiales et rendrait négative la quantité restante de chaque réactif. On retient la seule racine qui vérifie $0 < x_f < x_{\max}$.

Accélérer la réaction ou déplacer l'équilibre

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 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.

Attention : Un catalyseur ne change pas le taux d'avancement final

L'acide sulfurique ajouté à un mélange d'estérification fait atteindre l'équilibre plus tôt, mais le taux d'avancement final reste le même : un catalyseur ne rend pas la réaction totale. Pour augmenter la quantité d'ester obtenue, il faut un réactif en excès ou l'élimination d'un produit.

Attention : Chauffer ne rend pas l'estérification totale

Le chauffage à reflux accélère l'estérification sans perte de matière, mais il ne modifie pratiquement pas l'état d'équilibre : à chaud comme à froid, un mélange équimolaire d'acide éthanoïque et d'éthanol s'arrête à environ deux tiers d'avancement.

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.

Méthode : Prévoir l'effet d'une modification sur l'état final

1. **Identifier** la modification : ajout d'un réactif, élimination d'un produit, catalyseur, chauffage.
2. **Pour un catalyseur ou un chauffage**, conclure que la vitesse augmente et que l'état d'équilibre de l'estérification ne change pas.
3. **Pour un ajout ou une élimination**, comparer le quotient de réaction juste après la modification à K.
4. **Appliquer** le critère d'évolution spontanée : $Q_r < K$ conduit à une évolution dans le sens direct.
5. **Chiffrer** si besoin le nouvel état final par un tableau d'avancement.

Exemple : Taux d'avancement final avec un excès de méthanol

On mélange $0{,}400\,\text{mol}$ d'acide propanoïque et $0{,}600\,\text{mol}$ de méthanol ; $K = 4$. L'acide est limitant, $x_{\max} = 0{,}400\,\text{mol}$. Quantités en mol :

État	acide	alcool	ester	eau
initial	$0{,}400$	$0{,}600$	0	0
équilibre	$0{,}400 - x_f$	$0{,}600 - x_f$	x_f	x_f

$$4 = \frac{x_f^2}{(0{,}400 - x_f)(0{,}600 - x_f)}$$

Après développement :

$$3\,x_f^2 - 4{,}00\,x_f + 0{,}960 = 0$$

La racine qui vérifie $0 < x_f < 0{,}400$ vaut $x_f = 0{,}314\,\text{mol}$, d'où :

$$\begin{aligned}\tau &= \frac{0{,}314\,\text{mol}}{0{,}400\,\text{mol}} \\ &= 0{,}785\end{aligned}$$

Ce taux dépasse $0{,}667$, celui du mélange équimolaire : l'excès de méthanol a déplacé l'équilibre.

Exemple : Retirer de l'eau d'un mélange à l'équilibre

Le mélange équimolaire de la section précédente est à l'équilibre : $0{,}100\,\text{mol}$ d'acide méthanoïque, $0{,}100\,\text{mol}$ de propan-1-ol, $0{,}200\,\text{mol}$ d'ester, $0{,}200\,\text{mol}$ d'eau. On en retire $0{,}100\,\text{mol}$ d'eau :

$$\begin{aligned}Q_r &= \frac{0{,}200 \times 0{,}100}{0{,}100 \times 0{,}100} \\ &= 2{,}00\end{aligned}$$

Comme $Q_r < K = 4$, le système évolue dans le sens direct et forme de nouveau de l'ester.

Remarque : Quatre modifications du mélange et leur effet

Modification	Effet observé
ions oxonium (catalyseur)	équilibre plus vite atteint, composition finale identique
chauffage à reflux	équilibre plus vite atteint, composition pratiquement identique
réactif en excès	taux d'avancement final plus grand
retrait d'un produit	nouvel équilibre, davantage d'ester