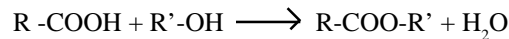


# LES REACTIONS D'ESTERIFICATION ET D'HYDROLYSE

## 1. ESTERIFICATION ET HYDROLYSE.

### 1.1. FORMATION D'UN ESTER A PARTIR D'UN ACIDE ET D'UN ALCOOL.

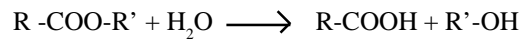
La réaction entre un acide carboxylique et un alcool engendre un ester, on lui donne le nom de réaction d'estérification.



On utilise le symbole de la flèche pour traduire le fait que la transformation est orientée, même si elle n'est pas totale: le système initial, formé des réactifs (acide carboxylique + alcool), évolue spontanément dans le sens de la formation des produits (ester + eau).

### 1.2. HYDROLYSE D'UN ESTER

Si la réaction d'estérification n'est pas totale, c'est parce qu'elle est limitée par la réaction inverse au cours de laquelle l'ester réagit avec l'eau. La réaction d'un ester avec l'eau est la réaction d'hydrolyse de l'eau.



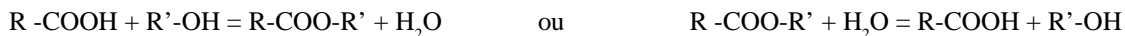
On utilise le symbole de la flèche pour traduire le fait que la transformation est orientée, même si elle n'est pas totale: le système initial, formé des réactifs (ester + eau), évolue spontanément dans le sens de la formation des produits (acide carboxylique + alcool).

### 1.3. ETAT D'EQUILIBRE RESULTANT DE CES DEUX TRANSFORMATIONS.

Estérification et hydrolyse d'un ester apparaissent comme deux réactions inverses l'une de l'autre. Se limitant naturellement, elles conduisent à un état d'équilibre.

Lorsqu'un état d'équilibre est atteint, la composition du système n'évolue plus, mais les deux réactions se poursuivent à la même vitesse: durant une durée déterminée, il se forme autant d'ester par la réaction d'estérification qu'il s'en détruit par la réaction d'hydrolyse.

L'état d'équilibre qui en résulte peut donc être représenté par la même équation, que l'on écrira avec le signe = pour bien indiquer que la réaction peut avoir lieu dans les deux sens. On écrira donc



## 2. UN ETAT D'EQUILIBRE COMMUN AUX REACTIONS D'ESTERIFICATION ET D'HYDROLYSE.

Estérification et hydrolyse d'un ester sont des réactions inverses l'une de l'autre conduisant à un état d'équilibre.

Nous allons maintenant étudier cet état d'équilibre en analysant l'influence de différents facteurs sur la composition et sur la cinétique des réactions qui y conduisent.

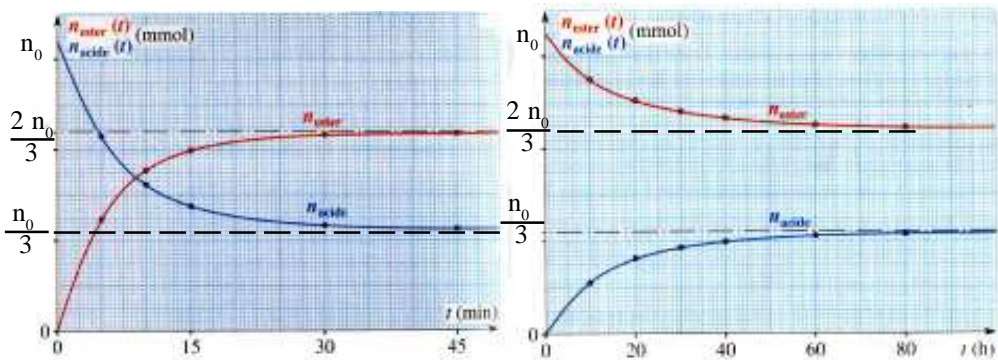
### 2.1. LES CARACTERISTIQUES DE CES DEUX TRANSFORMATIONS.

Les transformations associées aux réactions d'estérification et d'hydrolyse:

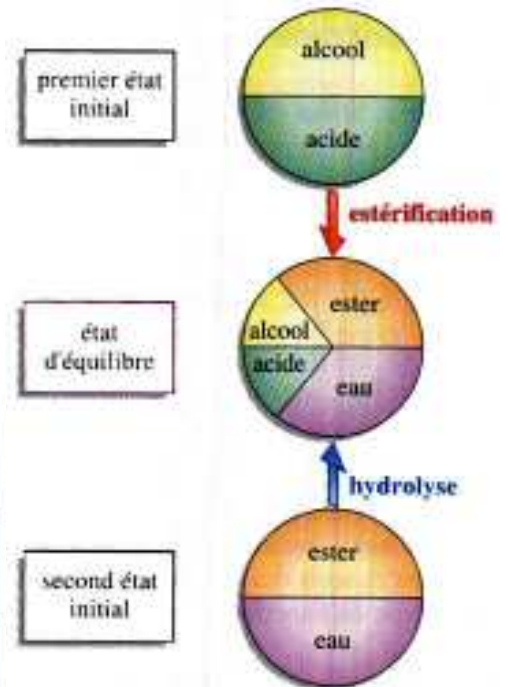
- **sont très lentes**, la réaction d'estérification n'est pas immédiate car on ne perçoit pas l'odeur caractéristique de l'ester après avoir réalisé le mélange des réactifs et à l'inverse, lors de l'hydrolyse, le pH (qui traduit la formation de l'acide carboxylique) ne diminue pas immédiatement après le mélange des réactifs, mais après un long chauffage.

- **sont limitées**, elles ne sont pas totales, même si l'on prolonge la durée de la transformation (plusieurs heures ou jours) la transformation demeure limitée. On n'atteint pas l'avancement maximal ni pour l'estérification, ni pour l'hydrolyse.

- **conduisent au même état d'équilibre**, à partir de deux états initiaux différents, dans lesquels les réactifs sont dans les mêmes proportions stoechiométriques.

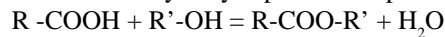


Estérification, le système initial est constitué d'un mélange équimolaire d'alcool et d'acide. Hydrolyse, le système initial est constitué d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau.



## 2.2. CONSTANTE D'EQUILIBRE.

L'état d'équilibre commun aux réactions d'estérification et d'hydrolyse peut être représenté par l'équation générale:



L'eau n'est plus ici considérée comme le solvant mais une espèce participant à l'équilibre. Elle doit donc figurer dans l'expression de la constante de réaction  $Q_r$  au même titre que les autres constituants. On a donc la relation:

$$Q_r = \frac{[R-COO-R'] \times [H_2O]}{[R-COOH] \times [R'-OH]} \quad \text{avec de manière générale } [X] = \frac{n_x}{V} \quad V \text{ étant le volume total du mélange liquide homogène}$$

Or ce qui change dans le calcul des concentrations de chacun des constituants du mélange, ce n'est que la quantité de matière de ces espèces chimiques, puisque le volume  $V$  total est commun.

L'expression de la constante de réaction  $Q_r$  devient alors:

$$Q_r = \frac{[R-COO-R'] \times [H_2O]}{[R-COOH] \times [R'-OH]} = \frac{n_{R-COO-R'} \times n_{H_2O}}{n_{R-COOH} \times n_{R'-OH}}$$

Pour l'estérification, la constante d'équilibre, qui est la valeur de  $Q_r$  dans l'état d'équilibre, s'écrit:

$$K = Q_{r,Eq} = \frac{[R-COO-R']_{Eq} \times [H_2O]_{Eq}}{[R-COOH]_{Eq} \times [R'-OH]_{Eq}} = \frac{(n_{R-COO-R'})_{Eq} \times (n_{H_2O})_{Eq}}{(n_{R-COOH})_{Eq} \times (n_{R'-OH})_{Eq}}$$

## 2.3. LE RENDEMENT DE LA REACTION.

Le rendement d'une transformation chimique est le rapport entre la quantité de produit effectivement obtenue et la quantité maximale attendue (c'est-à-dire la quantité que l'on obtiendrait si la transformation était totale).

Pour l'estérification:

$$\rho = \frac{n_{f \text{ Ester}}}{n_{\max \text{ Ester}}}$$

Pour l'hydrolyse:

$$\rho = \frac{n_{f \text{ Acider}}}{n_{\max \text{ Acide}}}$$

## 3. INFLUENCE DE DIFFERENTS FACTEURS.

### 3.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

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

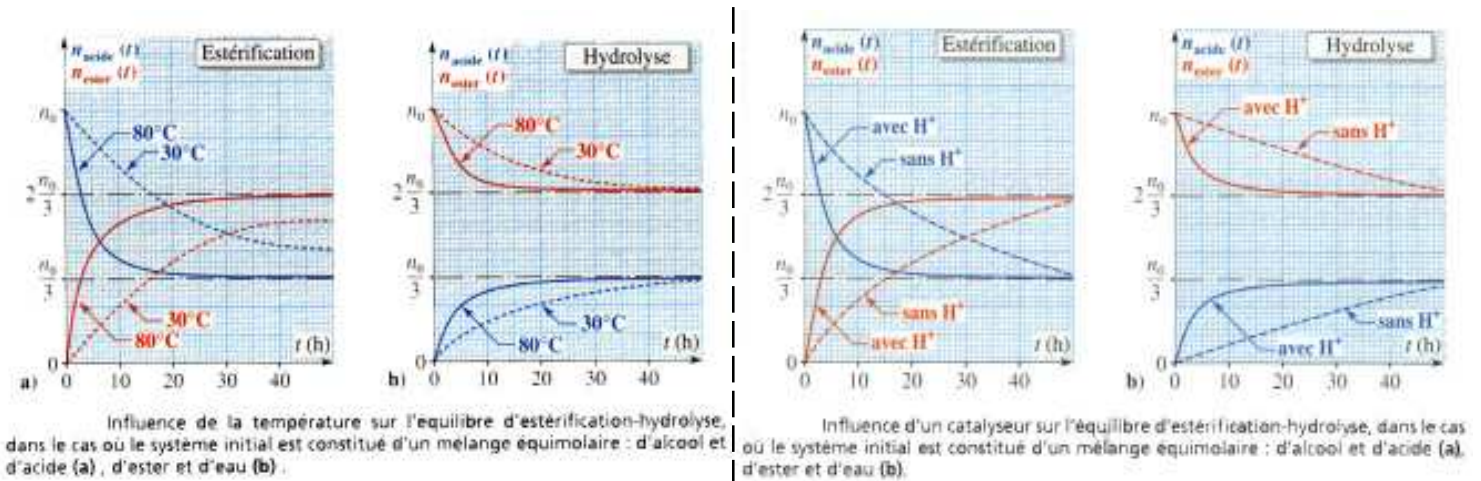
#### Remarque.

De nombreuses autres réactions chimiques ont une composition à l'équilibre qui ne dépend pas de la température. Ce résultat est généralisable qu'aux équilibres chimiques qui, comme celui d'estérification-hydrolyse, sont athermiques.

### 3.2. INFLUENCE D'UN CATALYSEUR.

Un catalyseur permet également d'atteindre plus rapidement la limite de l'équilibre d'estérification-hydrolyse, mais ne modifie pas cette limite, car il catalyse de la même façon les deux réactions inverses l'une de l'autre.

Par ailleurs cet état d'équilibre est d'autant plus vite atteint que la concentration du catalyseur est élevée.



### **3.3. INFLUENCE DE LA NATURE DES REACTIFS.**

Le rendement d'estérification dépend très peu de la nature de l'acide carboxylique mis en jeu.

En revanche, il dépend de la classe de l'alcool utilisé. Ainsi, pour des mélanges équimolaires en acide carboxylique et alcool, le rendement de la synthèse de l'ester est:

- **67%** si on emploie un alcool primaire.

Cela signifie que si on part d'un système initial formé par 1,0 mol d'un acide quelconque et 1,0 mol d'un alcool primaire, on obtient un système final composé de 0,67 mol de l'ester correspondant, 0,67 mol d'eau et il reste 0,33 mol d'acide carboxylique et d'alcool primaire.

- **60%** si on emploie un alcool secondaire;

- seulement de **5%** si on emploie un alcool tertiaire.

Cela signifie que si on part d'un système initial formé par 1,0 mol du même acide carboxylique quelconque et 1,0 mol d'un alcool tertiaire, on obtient un système final composé de 0,05 mol de l'ester correspondant, 0,05 mol d'eau et il reste 0,95 mol d'acide carboxylique et d'alcool tertiaire.

#### **Remarque.**

D'un point de vue industriel, seule la réaction d'estérification présente de l'intérêt; c'est la raison pour laquelle on ne s'intéresse ici au rendement de cette seule réaction.

Cependant, le rendement de l'hydrolyse dépend aussi de la nature de l'alcool qui apparaît. Lors de l'hydrolyse d'un mélange équimolaire d'ester et d'eau, le rendement est:

- 33% si on effectue l'hydrolyse d'un ester d'alcool primaire;

- 40% si on effectue l'hydrolyse d'un ester d'alcool secondaire;

- 95% si on effectue l'hydrolyse d'un ester d'alcool tertiaire.

### **3.4. INFLUENCE DES PROPORTIONS INITIALES DES REACTIFS.**

Le rendement est d'autant plus élevé que l'excès d'un des réactifs est plus grand par rapport au réactif limitant. En conséquence:

- pour améliorer le rendement de l'estérification, on prend un excès de l'un des deux réactifs (on choisit en général celui qui est le moins coûteux) et on ne travaille donc pas en proportion équimolaire;

- pour améliorer le rendement de l'hydrolyse d'un ester, on opère avec un large excès d'eau.

#### **Remarque.**

On peut améliorer la réaction de l'estérification par d'autres méthodes qui peuvent être mises en oeuvre.

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

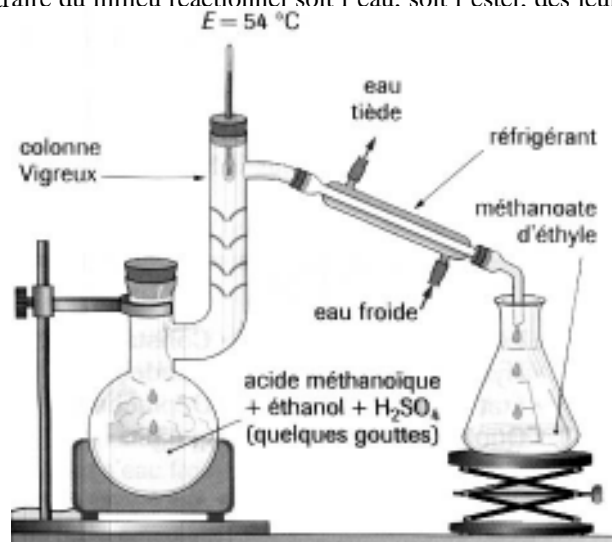
On emploie alors deux méthodes

#### **- Extraction de l'ester.**

Si la température d'ébullition de l'ester est nettement inférieure à celle des autres constituants du mélange, il est possible de l'extraire du système, au fur et à mesure, par distillation fractionnée.

#### **Elimination d'eau.**

L'eau peut-être éliminée au fur et à mesure de sa formation, soit en utilisant des dispositifs spéciaux, soit en introduisant dans le mélange réactionnel une substance très avide d'eau, mais sans réaction avec les autres constituants, par exemple, un déshydratant tel que l'acide sulfurique concentré.



L'estérification devient totale si l'on distille l'ester au fur et à mesure de sa formation.

## **4. CONCLUSION GENERALE.**

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

Un choix judicieux des conditions expérimentales (température, pression, catalyseur...) permettra d'obtenir un avancement final élevé, et cela, dans un temps le plus court possible. La synthèse faite dans ces conditions aura un bon rendement temporel.