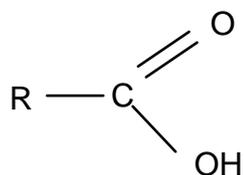


# Ch I Estérification

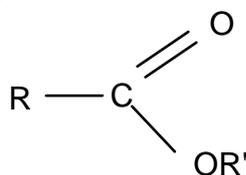
## I. Estérification

### La fonction ester

Un ester s'obtient en remplaçant, dans un acide carboxylique, l'atome H du groupe OH par un groupe alkyle R'; c'est un dérivé d'un acide carboxylique.



Acide  
Carboxylique



Ester

Le groupe fonctionnel ester est le groupe COOR'

La chaîne carbonée principale de l'ester est celle qui porte le carbone fonctionnel: c'est la chaîne de l'acide d'origine.

La méthode VSEPR permet de prévoir la géométrie des esters: elle est trigonale;

### Nomenclature

Le nom d'un ester est formé de deux parties:

La première partie désigne la chaîne principale. Son nom dérive de l'acide carboxylique. Il suffit de remplacer la terminaison "oïque" de l'acide par la terminaison "oate" (groupe carboxylate)

La deuxième partie désigne le groupe alkyle R' lié à l'atome d'oxygène et porte le nom de ce groupe avec la terminaison "yle".

Exemples

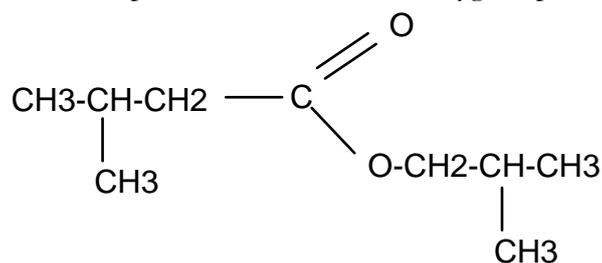
C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COOCH<sub>3</sub>: Ethanoate de méthyle

HCOOC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>: Méthanoate de Butyle

En cas de ramifications, il faut numéroter les deux chaînes carbonées:

A partir du carbone fonctionnel pour la chaîne principale

A partir du carbone lié à l'oxygène pour le groupe alkyle:

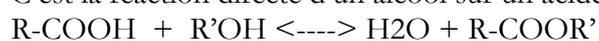


3-méthylbutanoate de 2-méthylpropyle

### La réaction d'estérification

#### Synthèse

C'est la réaction directe d'un alcool sur un acide:



De nombreux esters sont présents à l'état naturel, dans les parfums naturels, dans les fruits mûrs:

(Butanoate d'éthyle dans l'ananas..)

Les esters ont souvent une odeur agréable.

On utilise souvent des esters synthétiques en parfumerie bas de gamme.

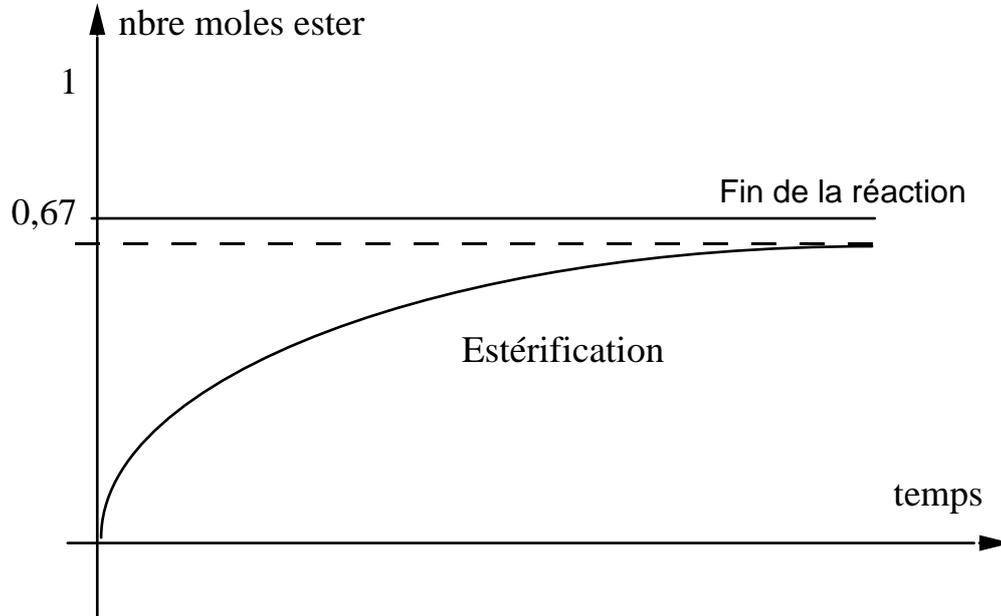
### Etude quantitative

Réalisation expérimentale: voir TP

Réaction lente, limitée, athermique, réversible, catalysée par les ions  $H^+$ , accélérée par une augmentation de température, limitée.

On obtient 67% d'ester pour un alcool primaire; 60% pour un secondaire; 5% pour un tertiaire.

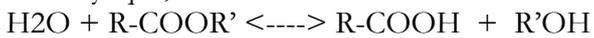
L'eau est formée avec l'oxygène de l'acide: (marquage isotopique avec de l'oxygène  $^{18}O$ ).



## II. Hydrolyse

### La réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse d'un ester est l'action de l'eau sur un ester. Elle conduit à la formation d'un alcool et d'un acide carboxylique; c'est la réaction inverse de l'estérification;



Le mot hydrolyse signifie coupure par l'eau.

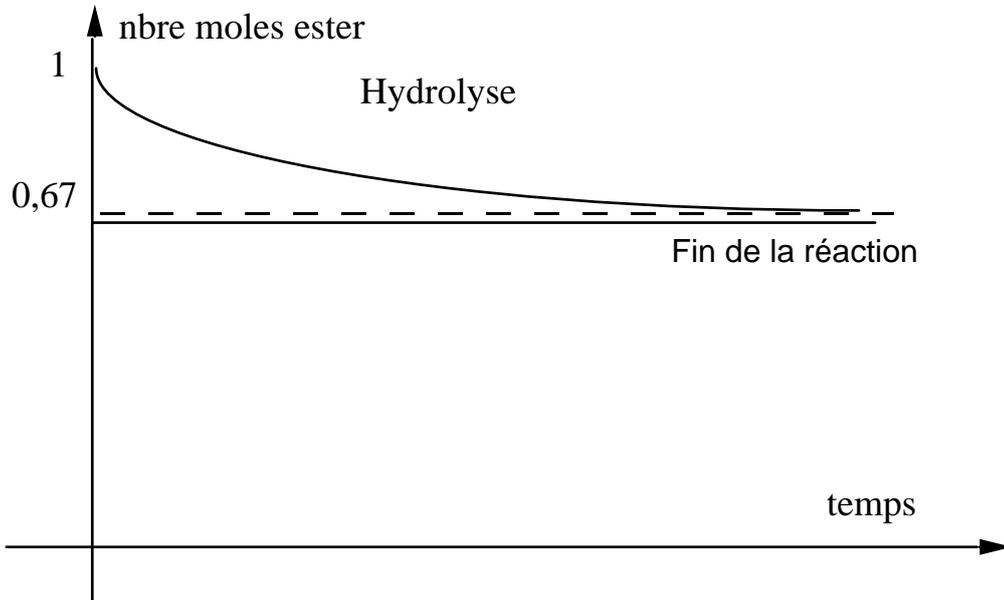
### Etude quantitative

Pour la réalisation expérimentale, voir TP.

Après 1h environ, les réactifs n'évoluent plus. Seul un tiers des réactifs du mélange initial a réagi.

On constate que l'état final est le même que celui de l'estérification, puisque l'on aboutit à 0,67 mol d'ester et d'eau.

**L'hydrolyse est une réaction chimique limitée**



### III. Equilibre estérification-hydrolyse

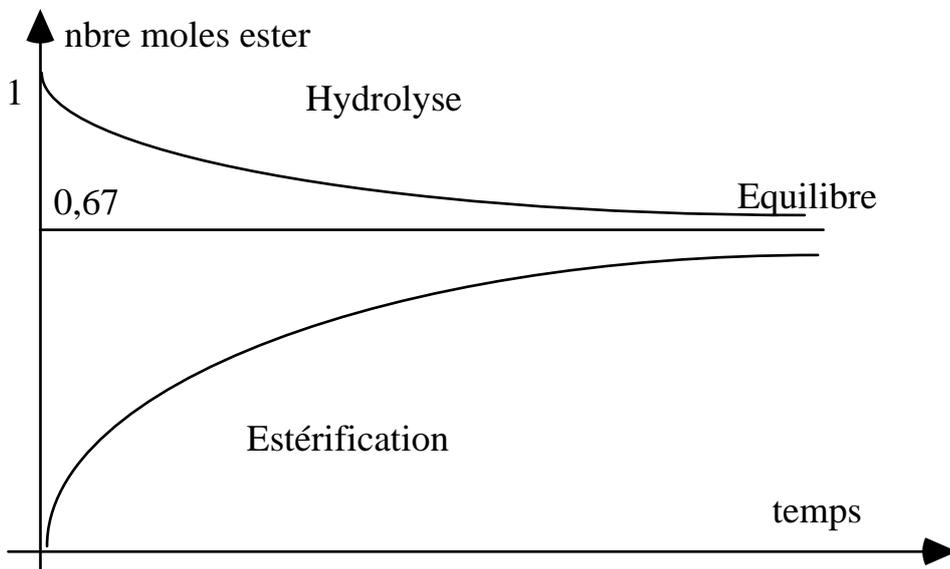
#### Existance d'un équilibre

Les deux réactions d'estérification et d'hydrolyse sont inverses l'une de l'autre.  
Elles se produisent dans les mêmes cdts expérimentales  
Elles aboutissent au même état final où coexistent acide, alcool ester et eau.

#### Ces deux réactions constituent un équilibre chimique

Les deux réactions ont lieu simultanément; l'équilibre est atteint lorsque la vitesse de formation de l'ester est égale à sa vitesse de disparition.

On notera cet équilibre avec une double flèche.



#### Influence d'un catalyseur

Le catalyseur utilisé ici est l'acide sulfurique concentré. Il ne modifie pas la composition de l'équilibre final, mais il permet de l'atteindre plus rapidement.

#### influence de la température

L'équilibre est atteint plus rapidement à chaud et à froid. La température est un facteur cinétique habituel.

L'équilibre d'estérification-hydrolyse est athermique; une élévation de température ne favorisera ni l'une ni l'autre réaction:

**La composition du système à l'équilibre est indépendante de la température.**

## influence de la nature des réactifs

On peut définir le rendement de la réaction d'estérification par:

$$r = \frac{\text{quantité d'ester formé}}{\text{quantité d'ester formé avec réaction totale}}$$

Ainsi dans le cas d'un alcool primaire, le rendement est de 67%.

La composition du mélange à l'équilibre ne dépend pratiquement pas de la nature de l'acide mais il dépend de la classe de l'alcool:

- 67% pour un alcool primaire
- 60% pour un alcool secondaire
- 5% pour un alcool tertiaire.

## IV. Déplacement de l'équilibre

### influence de la composition du mélange

Si l'un des réactifs est en excès, l'équilibre est déplacé dans le sens de la consommation du réactif en excès:

n acide	n alcool	n ester
1	1	0,67
1	5	0,95
5	1	0,95

### Extraction de l'ester

Si la température d'ébullition de l'ester est nettement inférieure à celles des autres constituants, il est possible de l'extraire du mélange par distillation fractionnée:

L'ester formé est distillé au fur et à mesure de son apparition.

La réaction d'hydrolyse est impossible et l'équilibre d'estérification est déplacé; la réaction peut devenir totale.

### Elimination de l'eau

On peut utiliser un deshydratant comme l'acide sulfurique concentré. l'eau est absorbée à mesure qu'elle se forme, la réaction d'hydrolyse est impossible, l'équilibre est déplacé.

rq: l'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur, en petite quantité et de deshydratant en grande quantité.

## Saponification

### La réaction de saponification

#### Etude expérimentale

#### Saponification des esters

Les corps gras appelés lipides sont des mélanges de triglycérides, triesters du glycérol et d'un acide carboxylique à longue chaîne appelés acides gras (ex  $C_{17}H_{35}COOH$  acide stéarique).

Les glycérides correspondant à des acides insaturés sont liquides (huiles) à la température ordinaire alors que les saturés sont solides (graisses); l'hydrogénation catalytique d'une huile la transforme en graisse (margarines). Ce traitement supprime la tendance au rancissement qui consiste en une oxydation lente par l'oxygène de l'air, au niveau de la double liaison.

Les huiles contenant de fortes proportions d'acides insaturés donnent par oxydation une sorte de polymérisation et un durcissement complet qui peut être rapide si l'huile est étalée en couche mince.

Application aux peintures à l'huile et aux huiles "siccatives" comme l'huile de lin.

La saponification est la rupture de la liaison ester en milieu basique. Elle est obtenue par action de la soude sur un ester.

Ester + ion Hydroxide  $\longrightarrow$  Carboxylate + Alcool

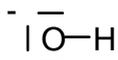
$\text{RCOOR}' + \text{OH}^- \longrightarrow \text{RCOO}^- + \text{R}'\text{OH}$

Contrairement à l'estérification, la réaction de saponification est totale; elle se poursuit jusqu'à consommation du réactif en défaut.

## Mécanisme réactionnel

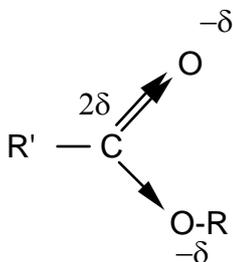
### Nucléophilie et électrophilie

L'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde est entouré de trois doublets, il est très riche en électrons et peut attirer un nucléon; on dit qu'il est nucléophile



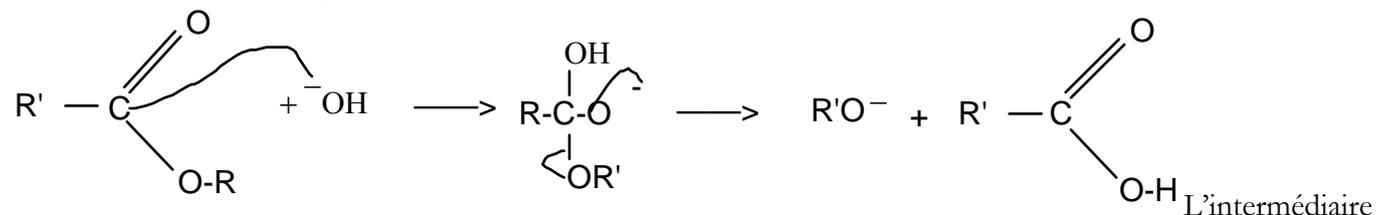
L'ion hydroxyde est appelé réactif nucléophile

L'atome de carbone fonctionnel de l'ester porte une charge positive à cause de la différence d'électronégativité entre les atomes, il attire fortement les doublets non liants: c'est un centre électrophile et l'ester est un réactif électrophile.



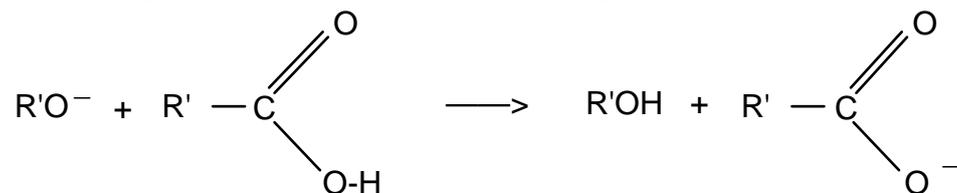
### Réaction

Pendant la réaction de saponification, les deux sites précédents sont confrontés et exercent une attraction l'un sur l'autre suivie d'une rupture de la liaison ester:



réactionnel est tétraédrique. La réaction est une addition nucléophile suivie d'une élimination du groupe  $\text{R}'\text{O}^-$  - car l'ion formé est instable.

$\text{R}'\text{O}^-$  représente l'ion alcoolate qui est une base forte en solution aqueuse (voir l'ion éthanolate); or la réaction est réalisée par de la soude en milieu aqueux, l'ion alcoolate réagit totalement sur l'eau pour donner un alcool par une réaction totale. Comme on est en milieu basique, l'acide carboxylique réagit totalement sur les ions hydroxyde pour donner l'ion carboxylate correspondant:



# Préparation des savons

## Nature des savons

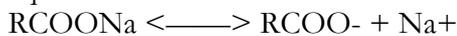
Le chauffage des graisses animales telles que le suif de chèvre, avec de la cendre de bois, alcaline, les transforme en savons. C'est l'une des plus anciennes réactions chimiques, car on en préparait déjà il y a environ 2300 ans, il était connu des Celtes et des Romains. Son usage disparaît par la suite et en 1672 quand on offrait un savon, on joignait un adjoignant un mode d'emploi! Au XIX le savon est assez répandu et le chimiste allemand Liebig constate que la quantité de savon consommé par une nation est une mesure de son état sanitaire et de sa civilisation. La production mondiale annuelle est de 6 Mtonnes.

Un savon est un mélange de carboxylate de Na et de K provenant d'acide gras, dont la chaîne carbonée est longue  $C > 4$  carbone en pratique plus d'une dizaine.

## Solubilité

### Eau pure

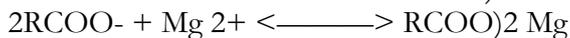
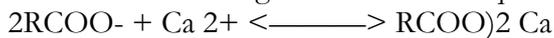
Les savons sont partiellement solubles dans l'eau pure; la solubilité est beaucoup plus forte dans une solution alcoolique; il y a ionisation du carboxylate de Na qui est un électrolyte faible; cette dissolution donne un équilibre:



### Solutions ioniques

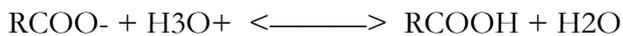
Si l'eau contient des ions  $\text{Na}^+$ , la solubilité est diminuée, on remplace le savon, ion carboxylate par le solide carboxylate de Na qui n'est pas détergent.

Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  donnent un équilibre de dissolution qui fait quasiment disparaître l'ion carboxylate:



Les carboxylates de Ca et de Mg étant très solubles, les savons sont très peu actifs dans les eaux dures; riches en  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$

L'équilibre d'ionisation de l'ion carboxylate est déplacé par les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ : le savon n'est pas actif en milieu acide:



## Matière première

Les savons en faisant réagir de la soude ou de la potasse sur des triglycérides qui sont des esters d'acides gras (longue chaîne carbonée voir livre p 270)

Les triglycérides sont les principaux constituants des lipides d'origine animale ou végétale:

Huiles arachide, olive, colza, palme, coprah

Suif, lard.

% d'acide gras dans les lipides, voir livre p 271

## Fabrication

Schématiquement la réaction se fait selon les étapes:

Réaction chimique de la soude sur le corps gras, mélange chauffé au reflux pendant 30 min.

Relargage dans une solution concentrée de NaCl (saumure): Le savon insoluble surnage: c'est le relargage.

Décantation, filtrage, rinçage, deshydratation.

# Mécanisme d'action d'un savon

## Hydrophile et lipophile

Le savon contient dans sa structure, une partie ionique qui donne facilement des liaisons faibles avec l'eau: elle est hydrophile.

Cette partie ionique ne donne pas de liaisons faibles avec les chaînes carbonées faiblement polarisées: il est lipophile.

La chaîne carbonée est au contraire hydrophobe et lipophile

Le savon qui possède ces deux entités est appelé amphiphile

## Principe

Les salissures grasses sont solubilisées par des micelles monocouche par contre les salissures minérales sont solubilisées par des micelles bicouche (la partie minérale est liée aux extrémités ioniques, la couche externe de la micelle est aussi ionique;

## Les détergents

Les savons ont deux problèmes d'utilisation:

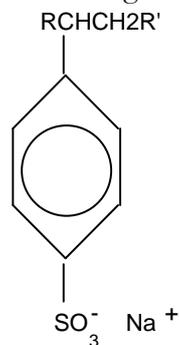
Ils sont des produits de la réaction d'acides faibles et de bases fortes, ils sont donc des bases faibles et leur solution est basique. D'autre part les savons ordinaires sont inefficaces à pH faible car l'acide gras à longue chaîne précipite; ainsi le stéarate de sodium est converti en acide stéarique par acidification.

Les savons ordinaires précipitent avec les ions calcium ou magnésium ou les ions ferriques présents dans les eaux dures. Ainsi le stéarate de sodium, soluble donne du stéarate de calcium insoluble.

On peut résoudre le pb des eaux dures en ajoutant aux savons des phosphates qui éliminent les ions métalliques mais ces phosphates polluent les cours d'eau par eutrophisation.

Les détergents synthétiques doivent être constitués d'une longue chaîne lipophile et d'une extrémité polaire hydrophile. Ils ne doivent pas former de composés insolubles avec les ions métalliques et ne doivent pas changer l'acidité de l'eau.

Les détergents actuels sont des alkylbenzènesulfonates:



# Les médicaments Terminale S

<b>1.FONCTIONS DERIVEES DES ACIDES</b>	<b>1</b>
1.Les chlorures d'acyle	1
2.Les anhydrides d'acide	1
3.Synthèse des esters	1

<b>4.Application à la synthèse de l'aspirine</b>	<b>2</b>
<b>5.Les amides</b>	<b>2</b>
<b>2.L'ASPIRINE</b>	<b>4</b>
<b>Synthèse</b>	<b>4</b>
<b>Dosage de l'acide acétylsalicylique</b>	<b>4</b>
<b>Aspirine effervescente et tamponnée</b>	<b>5</b>

# la catalyse