

Estérification, hydrolyse et saponification

slim

17 avril 2025

Résumé

Cours T, STL, Spécialité SPCL. Les esters dans l'industrie. Comment synthétiser un ester; réaction inverse, l'hydrolyse. En présence de NaOH ou KOH, il y a saponification.

1 Introduction

On retrouve les ester dans l'industrie des cosmétiques et des parfums de synthèse. Ils sont aussi présent dans la chimie des plastiques (sous forme de polymère). exemples : polyester, PET, polycarbonate.

2 L'estérification

2.1 La réaction

L'estérification est une réaction de chimie organique au cours de laquelle un groupe fonctionnel ester R1-COO-R2 est obtenu par condensation d'un groupe acide carboxylique R1-COOH et d'un groupe alcool R2-OH ainsi que la formation d'eau H2O. 1. (on parle de condensation et non d'addition, voir commentaires).

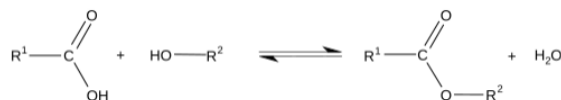


FIGURE 1 – Estérification

La réaction est athermique et lente à température ambiante. La température influence uniquement la cinématique mais pas l'équilibre (cf équation de Van't Hoff (hors programme) $\ln(K) = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta_r S^0}{R}$)

Le rendement est de 67% avec un alcool primaire (méthanol par exemple), de 60% avec un alcool secondaire.

La réaction est réversible est le taux de production de l'ester est limitée par la choix du solvant ou de l'alcool.

On peut aussi synthétiser un ester avec un anhydride à la place de l'alcool. La réaction est plus rapide et moins réversible car il n'y a pas de production d'eau; on atteint 90%

On peut aussi utiliser un chlorure d'acyle qui est encore plus réactif et donne une réaction irréversible. Voir leçon aspirine

On peut influencer l'équilibre en modifiant les concentrations des réactifs ou des produits. Soit mettre un excès de réactif soit soustraire le produit durant la réaction. En utilisant un Dean-Stark et un solvant on peut évacuer l'eau et augmenter l'eau pour favoriser la réaction directe en augmentant ainsi le rendement.

Un **catalyseur** est nécessaire pour accélérer la réaction. on utilise un acide fort pour fournir des H^+ . En augmentation la concentration de H^+ on peut améliorer le rendement. On prendra de l'acide pure pour ne pas introduire H_2O qui favorise la réaction indirecte.

la réaction inverse est l'hydrolyse.

2.2 Les étapes de la réaction

ATTENTION : vérifier quel est le niveau pour des Terminal sinon garder les développements hors programme pour les questions.

Valable pour des acides primaires et secondaires.

- L'oxygène est plus électronégatif que le carbone la liaison est polarisée (-) côté oxygène. On peut donc avoir protonation du groupe carbonyle en présence d'un catalyseur 2.

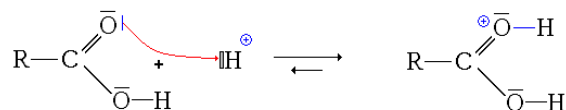


FIGURE 2 – Protonation

Ici, l'ion formé est stabilisé par la protonation du groupe carbonyle
Ici, l'ion formé est stabilisé par mésomérie 3 :

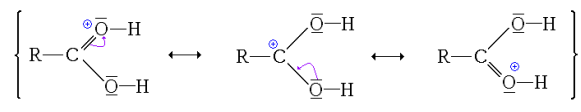


FIGURE 3 – formes mésomères de la protonation

- Le carbocation de degré un est très réactif et électrophile. La deuxième étape, cinétiquement limitante, est l'attaque nucléophile de l'alcool sur le site électrophile de l'acide carboxylique protoné 4 :

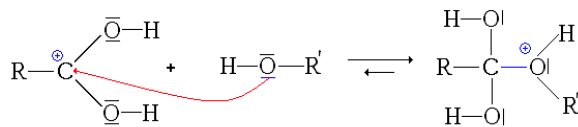


FIGURE 4 – attaque nucléophile

- La troisième étape est le transfert du proton (H^+) du groupe issu de l'alcool sur un des groupes hydroxyles (réaction acide-base interne ou prototropie) 5 :

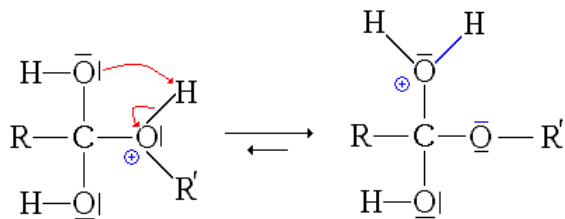


FIGURE 5 – Transfert du proton

- L'intermédiaire tétraédrique une molécule d'eau (H_2O) 6 :

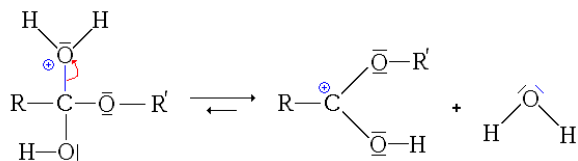


FIGURE 6 – Départ de la molécule d'eau

- Le carbocation est très réactif et se stabilise avec l'électron de la liaison avec l'hydrogène. La dernière étape est une simple déprotonation (restitution du catalyseur) 7 :

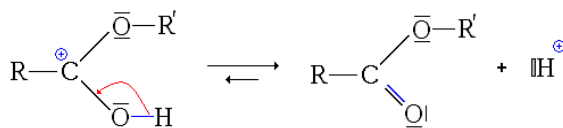


FIGURE 7 – Le proton, catalyseur, retourne dans le solvant

3 Saponification

Un ester et un ion hydroxyde forment un ion carboxylate et un alcool. C'est une réaction lente mais **totale** contrairement à l'hydrolyse de la réaction précédente.

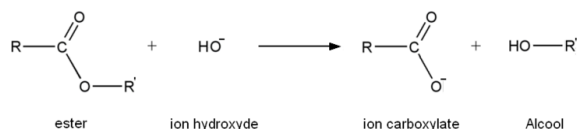


FIGURE 8 – Saponification

En présence de soude ($NaOH$) ou de potasse (KOH), nous obtenons du savons solide (Na) ou liquide (K).

3.1 Les étapes de la réaction sont les suivantes

- Addition nucléophile de l'ion hydroxyde

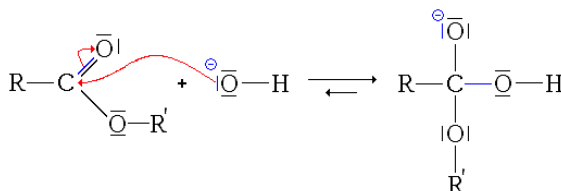


FIGURE 9 – Addition hydroxyde

- Élimination du groupe alcoolate

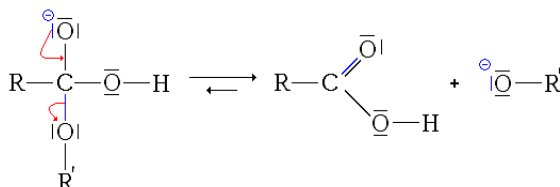


FIGURE 10 – Élimination alcoolate

- À ce stade, la réaction pourrait être terminée et avoir une utilité (pour hydrolyser un ester, il suffirait de rajouter de la soude ou de la potasse). Cette étape forme un acide carboxylique, acide faible (pKa compris en général entre 3 et 4, mais relativement le plus fort dans le milieu, l'autre étant l'eau) et une base très forte, l'ion alcoolate (pKa compris entre 18 et 20). Il y a donc une réaction acide-base entre l'acide le plus fort et la base la plus forte, donc transformation de l'acide carboxylique en ion carboxylate.

On a une réaction acide-base entre l'acide carboxylique et l'ion alcoolate

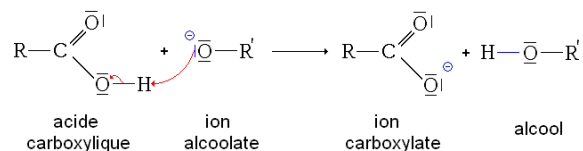


FIGURE 11 – Réaction acide base

3.2 Fabrication du savon

C'est une hydrolyse alcaline, de corps gras par une base forte. Les esters que sont les corps gras issus de graisses sont hydrolysés en milieu alcalin par une base, la soude (NaOH) ou la potasse (KOH).

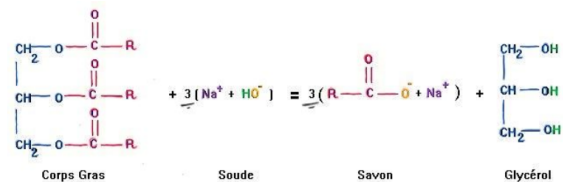


FIGURE 12 – Fabrication de savon

Production de biodiesel : La saponification est utilisée pour convertir les triglycérides contenus dans les huiles/graisses en esters méthyliques d'acides gras (FAME « Fatty Acid Methyl Esther »), qui sont le principal composant du biodiesel. Le processus consiste à faire réagir les huiles ou les graisses (végétales, animales ou usagées) avec du méthanol et une base forte, telle que l'hydroxyde de sodium, pour former des FAME et de la glycérine.

4 Expériences

4.1 Synthèse odeur de banane

Expérience rapide à faire intégralement devant l'audience. "La chimie expérimentale, 2. Chimie organique et minérale", Romain Barbe, Francis Le Maréchal, 2007 Dunod, p.76

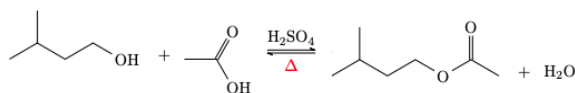


FIGURE 13 – Estérification ; arôme banane

Condenser 2ml d'acide et 2ml d'alcool avec 2 gouttes d'acide sulfuriques. Pour séparer l'ester, verser dans une solution saturée de NaCl.

Déplacement d'équilibre par effet de sel Quand on plonge le mélange dans une solution saturée en chlorure de sodium (NaCl) l'eau devient moins capable de dissoudre les composés organiques, comme les esters, à cause de l'effet d'"exclusion de solvation" (les ions Na et Cl "captent" les molécules d'eau). L'ester (produit organique), qui est peu soluble dans l'eau, sépare mieux de la phase aqueuse. On observe alors deux phases distinctes :

- une phase organique (avec l'ester)
- une phase aqueuse salée (avec les impuretés hydrosolubles comme l'acide non réagi ou l'alcool en excès)

On isole les deux phases avec un décantoir, isoler l'ester.

Matériel

- Linalol
- Acide éthanoïque pure
- Acide sulfurique concentré
- Solution NaCl saturé
- Décapeur
- 2 éprouvettes
- 1 pince en bois
- 1 support pour éprouvettes
- 2 bécher de 25ml
- 1 décantoir de 50ml
- 7 pipettes jetables

4.2 Réaction de saponification

Mettre de côté les produits à divers étapes car la durée de la leçon ne suffit pas pour tout faire. Une fois le savon fait, tester avec Cu^{++} .

Le savon n'a pas le temps de sécher pour faire calculer le taux de production.

"La chimie expérimentale, 2. Chimie organique et minérale", Romain Barbe, Francis Le Maréchal, 2007 Dunod, p.99

Matériel

- Huile d'olive
- Solution NaOH 30
- 3 ballons de chauffage de 100ml avec chauffage
- 1 pince pour ballon
- 1 balance de précision (10ème de gramme)
- 3 supports à ballons
- 1 support ajustable
- 1 potence
- 1 réfrigérant + pince
- 7 pipettes jetables
- 3 petits entonnoirs en verre
- 1 entonnoir et filtre Büchner
- 1 pompe à vide
- 1 cristallisateur de 25cm de diamètre avec de la glace
- 2 béchers de 250ml
- 2 béchers de 50ml
- 1 éprouvette graduée 10ml
- 1 éprouvette graduée 50ml
- Solution NaCl saturée
- 1 Pipette d'eau distillée
- 1 Pipette d'éthanol
- 1 baguette en verre
- 5 éprouvettes
- HCl 1M
- FeII 0.1M
- FeIII 0.1M
- CuII 0.1M

Mettre de côté toutes les étapes pour pouvoir refaire l'expérience devant le jury.

- 1 Ballon de mélange déjà chauffé pour le relargage et le filtrage.
- Du savon déjà préparé pour faire les tests.

5 Commentaires

Nuance entre addition et condensation

Critère	Réaction d'addition	Réaction de condensation
Définition	Ajout d'atomes ou de groupes sur une double ou triple liaison	Union de deux molécules avec élimination d'une petite molécule (souvent H ₂ O)
Conditions	Présence d'une insaturation (alcène, alcyne)	Présence de groupes fonctionnels (alcool, acide, amine, etc.)
Exemple typique	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$	$\text{Acide} + \text{Alcool} \rightarrow \text{Ester} + \text{H}_2\text{O}$
Sous-produit formé ?	Non	Oui (eau, ammoniac, etc.)
Nature du produit	Une seule molécule plus grosse	Une molécule principale + une petite molécule éliminée
Types de réactifs	Composés insaturés + petits réactifs (H ₂ , HBr, etc.)	Composés porteurs de groupes polaires
Réversibilité	Parfois réversible	Souvent réversible

TABLE 1 – Comparaison entre les réactions d'addition et de condensation

Notions à revoir

- [Relargage](#)
- [Effet tensioactif du savon](#)
- [Différence entre savon et détergeant](#)

Histoire, les savonneries on surtout été mise ne place par Louis XIV pour produire de la glycérine pour les explosifs.

Les étapes de la réaction sont hors programme des premier mais dans le programme de terminal.