

I. Changement de réactifs.

On a vu dans le cours précédent sur les réactions d'estérification-hydrolyse qu'un état d'équilibre était atteint.

Afin de déplacer l'équilibre du système dans le sens direct, on peut utiliser un excès de l'un des réactifs et/ou éliminer l'un des produits.

Il existe une autre possibilité afin d'éviter que la réaction inverse ait lieu : le changement de réactif.

Estérification : Remplacement de l'acide carboxylique par un anhydride d'acide.

<p>Anhydride d'acide</p> <p>étymologie : an : privatif ; hydride : eau</p> <p>Formule générale : -CO-O-CO-</p> <div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> </div> <p>Un anhydride d'acide est obtenu par déshydratation d'acides carboxyliques :</p> $2 \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} = \text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Hydrolyse : Remplacement de l'eau par l'ion hydroxyde HO⁻

Question discussion réponse :

A partir du tableau ci-dessous, indiquez :

- quelle est la molécule responsable de la réaction inverse de l'estérification classique ?
- quelle est la molécule formée lors de l'utilisation de l'anhydride d'acide qui empêche la réaction inverse d'avoir lieu ?
- conclusion : en milieu anhydre la réaction inverse d'..... ne peut pas avoir lieu.

Estérification classique
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>acide carboxylique + alcool = ester + eau</p> <p>réaction limitée et lente</p>
Estérification avec anhydride d'acide
$\text{CH}_3\text{-CO-O-CO-CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ <p>anhydride d'acide + alcool = ester + acide carboxylique</p> <p>réaction totale et rapide</p>

Réponses :

- la molécule responsable de la réaction inverse de l'estérification classique est l'eau.
- la molécule formée lors de l'utilisation de l'anhydride d'acide qui empêche la réaction inverse d'avoir lieu est l'acide éthanoïque.
- conclusion : en milieu anhydre la réaction inverse d'hydrolyse ne peut pas avoir lieu.

Question discussion réponse :

A partir du tableau ci-dessous, répondez aux question suivantes :

- quelle molécule est formée à la place de l'acide carboxylique dans le cas de l'hydrolyse basique ?
- en milieu basique la réaction inverse d'..... ne peut pas avoir lieu.
- L'avancement maximal est-il atteint ?

Hydrolyse classique
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ <p>ester + eau = acide carboxylique + alcool</p> <p>réaction limitée et lente</p>
Hydrolyse avec ion hydroxyde HO⁻ (hydrolyse basique)
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{CO}_2^- + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ <p>ester + HO⁻ = ion carboxylate + alcool</p> <p>réaction totale et rapide</p>

Réponses :

- la molécule formée à la place de l'acide carboxylique dans le cas de l'hydrolyse basique est l'ion carboxylate.
- en milieu basique la réaction inverse d'estérification ne peut pas avoir lieu.
- l'avancement maximal est atteint car la réaction est totale.

II. Exemple de contrôle de l'évolution de la synthèse d'un ester dans l'industrie : synthèse de l'aspirine.

1. Quelques infos sur l'aspirine.

L'aspirine ou acide acétylsalicylique est un médicament analgésique (lutte contre la douleur), antipyrétique (lutte contre la fièvre), anti-inflammatoire et anti-coagulant.

a. Un peu d'histoire :


En 1853, le chimiste strasbourgeois Charles Frédéric Gerhardt expérimente la synthèse de l'acide acétylsalicylique et dépose un brevet. Il meurt trois ans plus tard et ses travaux tombent dans l'oubli.
En 1859, Kolbe réussit la synthèse chimique de l'acide salicylique, mais c'est Felix Hoffmann, chimiste allemand entré au service des laboratoires Bayer en 1894, qui, en octobre 1897, reprenant les travaux antérieurs de Gerhardt, trouve le moyen d'obtenir de l'acide acétylsalicylique pur et réalise sa production industrielle. Il s'en sert d'abord pour soigner son père, qui souffrait de rhumatisme chronique.

« Source : wikipedia »

b. Etymologie du nom « aspirine » :

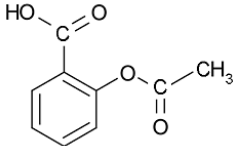
du latin : privatif (sans) ← **a spir ine** → suffixe savant de chimie et de médecine

spirea : reine des prés

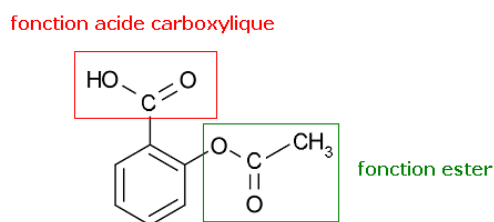


"qui ne provient pas de la reine des prés, mais de la synthèse chimique"

c. Formules de l'aspirine :

Formule brute	Formule semi-développée
$C_9H_8O_4$	

On reconnaît dans la formule de l'aspirine, les deux fonctions acide carboxylique et ester :

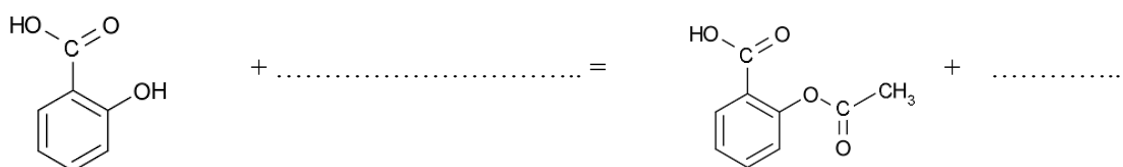


2. Comment contrôler le rendement de la synthèse de l'aspirine ?

Les chimistes disposent de l'acide salicylique pour synthétiser l'aspirine (acide acétylsalicylique).

Question discussion réponse :

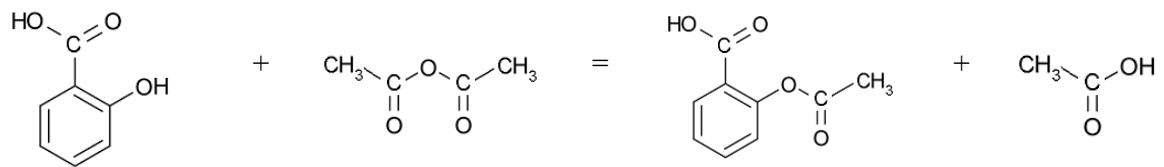
Quel produit doit-on utiliser afin d'éviter la réaction inverse de l'estérification ?



Réponse :

On ne doit pas utiliser l'acide éthanoïque car il se formerait de l'eau qui hydrolyserait l'ester formé.

On doit utiliser l'anhydride éthanoïque, qui ne produit pas d'eau.



Acide salicylique

anhydride éthanoïque

acide acétylsalicylique

acide éthanoïque

La synthèse de l'aspirine à partir d'un anhydride d'acide et son identification par chromatographie sur couche mince est vu en TP.

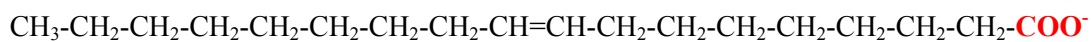
III. Exemple de contrôle de l'hydrolyse d'un ester dans l'industrie : préparations des savons.

1. Un savon qu'est-ce que c'est ?

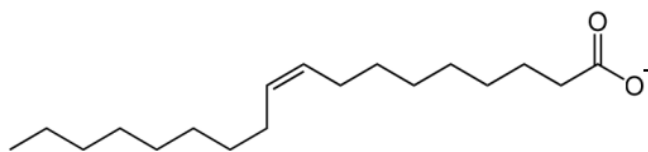
Les savons sont des ions carboxylate $R-COO^-$ dont la chaîne carbonée R est généralement très longue.

Exemple :

ion oléate :



Formule semi-développée



Formule squelettique

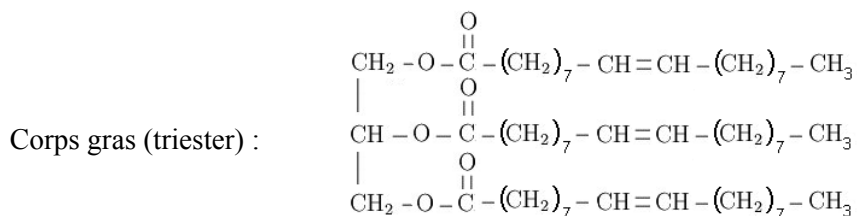
oléate de sodium ($R-COO^- + Na^+$) savon dur	oléate de potassium , ($R-COO^- + K^+$) savon mou

2. Comment préparer un savon ?

La préparation d'un savon consiste à effectuer l'hydrolyse d'un triester, appelé corps gras.

a. Qu'est-ce qu'un corps gras ?

Un corps gras dérive d'un acide carboxylique à longue chaîne (acide gras) et du glycérol (propan-1,2,3-triol).



b. Hydrolyse du triester : préparation du savon.

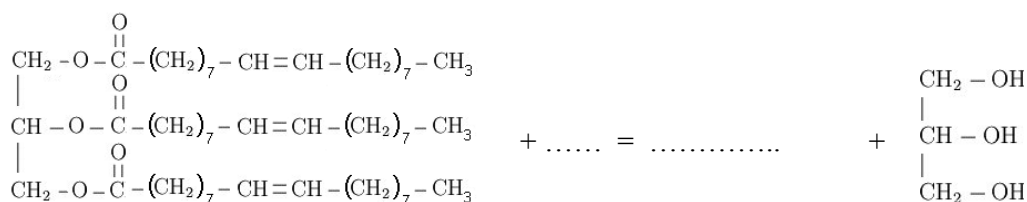
Le problème qui se pose est l'existence de la réaction inverse de l'hydrolyse : l'estérification.

Si on utilise l'eau pour hydrolyser le triester, il se formera un alcool (glycérol) et un acide carboxylique (acide gras) susceptible de réagir entre-eux.

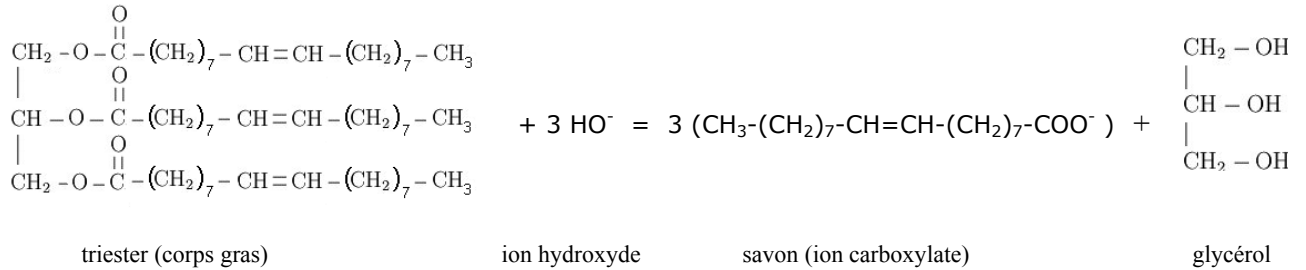
Pour éviter cette réaction inverse, on effectue une hydrolyse basique.

Question discussion réponse

Compléter l'équation bilan de l'hydrolyse basique du triester :



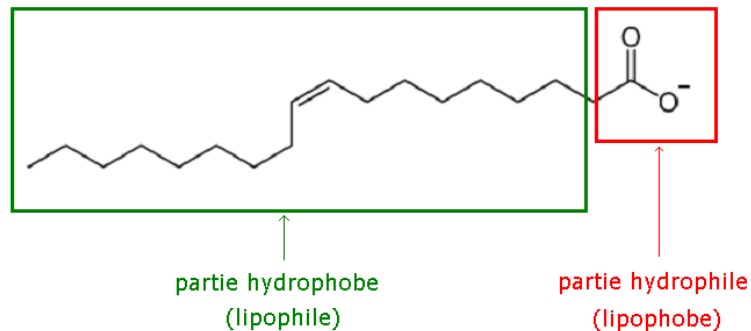
Réponse :



3. Propriété détergente des savons.

a. Il existe une relation « structure – propriété » remarquable chez les savons.

En effet, ils comportent deux parties distinctes :



Hydrophobe : qui n'aime pas l'eau

Hydrophile : qui aime l'eau

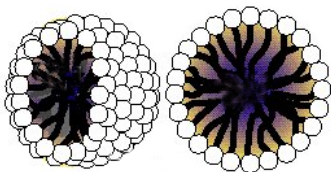
Lipophile : qui aime les graisses

Lipophobe : qui n'aime pas les graisses

Cette dualité de structure « qui aime l'eau » et « qui aime les graisses », confère aux savons leur propriété détergente.

Le savon peut exister dans l'eau grâce à sa partie hydrophile et s'accrocher aux graisses par sa partie hydrophobe.

Les savons forment dans l'eau des structures appelées micelles.

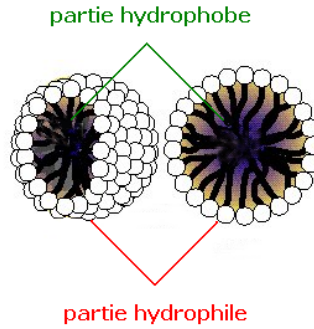


Source : d'après Laboratory of Colloid Science
<http://www.sci.kagoshima-u.ac.jp>

Question discussion réponse :

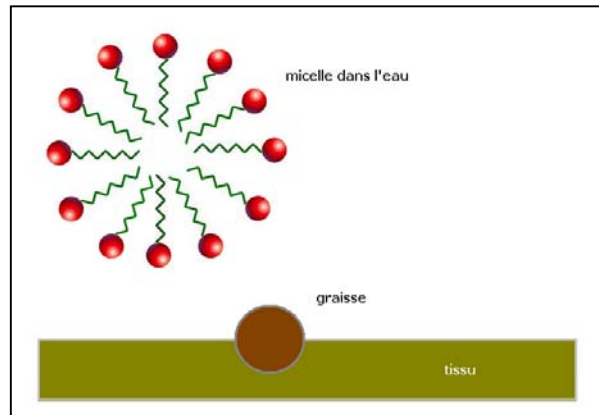
Légèrer le schéma ci-dessus représentant des micelles de savon dans l'eau en indiquant quelles sont les parties hydrophile et hydrophobe.

Réponse :

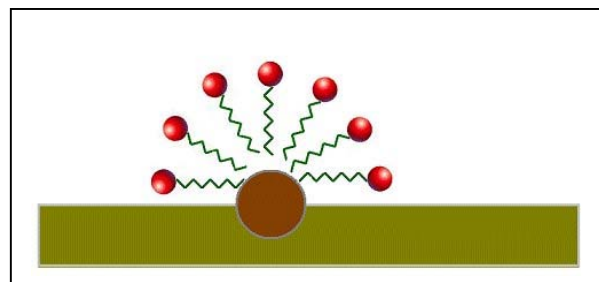


b. Les différentes étapes du lavage d'un tissu avec un savon.

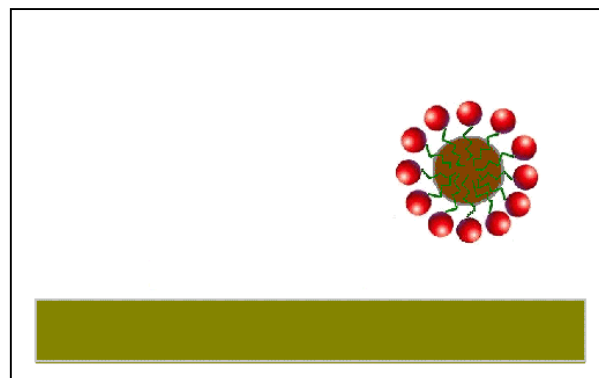
1^{ère} étape : le savon a sa structure en micelle dans l'eau.



2^{ème} étape : le micelle englobe la graisse par ses parties lipophiles (hydrophobes)



3^{ème} étape : la graisse est emporté par les eaux de lavage enfouie dans la partie lipophile du savon.



c. pourquoi un savon lave moins bien dans une eau dure ?

Le savon en présence d'une eau riche en ion calcium Ca^{2+} et/ou magnésium Mg^{2+} , précipite, c'est à dire qu'il forme des agrégats avec les ions.

Il perd ainsi son pouvoir détergent.

Remarque : cette propriété est utilisé pour extraire le savon lors d'une sythèse.

En effet, le savon obtenu lors de la synthèse est solubilisé dans l'eau.

On le verse dans une solution saturée de chlorure de sodium. Ainsi, il précipite et on le récupère par filtration.