



I) Recherche d'un: meilleur rendement :

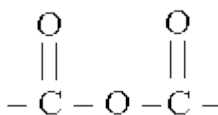
L'estérification et l'hydrolyse sont limitées et lentes même si on peut les accélérer par un excès de réactif, par un catalyseur et en augmentant la température. Pour améliorer le rendement, on a cherché à rendre la réaction inverse impossible en remplaçant un réactif.

Pour l'estérification, on remplace l'acide carboxylique par un anhydride d'acide de façon à ne pas obtenir d'eau, ainsi l'hydrolyse de cet ester ne peut pas avoir lieu.

De même, pour l'hydrolyse d'un ester, on remplace l'eau par l'ion hydroxyde HO^- pour ne pas obtenir un acide carboxylique mais sa base conjuguée (l'ion carboxylate) qui ne réagit pas avec l'alcool formé.

II) Anhydride d'acide :

1) Molécule :



Le groupe caractéristique anhydride d'acide est :

La formule générale d'un anhydride d'acide est : $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}'$

R et R' représentent soit une chaîne carbonée soit un atome d'hydrogène.

Le plus souvent, R et R' sont identiques (sinon c'est un anhydride mixte (hors programme))

Nomenclature :

On remplace acide par anhydride dans le nom de l'acide dont il dérive.

Exemples: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$

.....

.....

2) Obtention d'un anhydride d'acide :

Un anhydride d'acide est obtenu en éliminant une molécule d'eau entre deux molécules d'acide carboxylique.

Equation : $\text{R}-\text{CO}-\text{OH} + \text{HO}-\text{CO}-\text{R}' = \text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{R}' + \text{H}_2\text{O}$

Exemples :

.....

III) Estérification avec un anhydride d'acide :

1) Equation de la réaction :

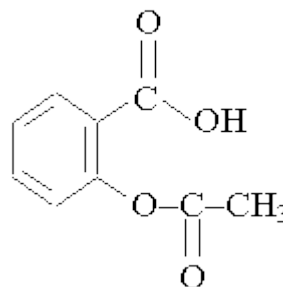
$\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{CO}-\text{R} + \text{R}'-\text{OH} \rightarrow \text{R}-\text{COO}-\text{R}' + \text{R}-\text{COOH}$

Cette transformation est totale, rapide et catalysée par les ions oxonium H_3O^+ .

L'hydrolyse de l'ester n'est pas possible car il n'y a pas d'eau, le milieu est anhydre.

Exemples:.....

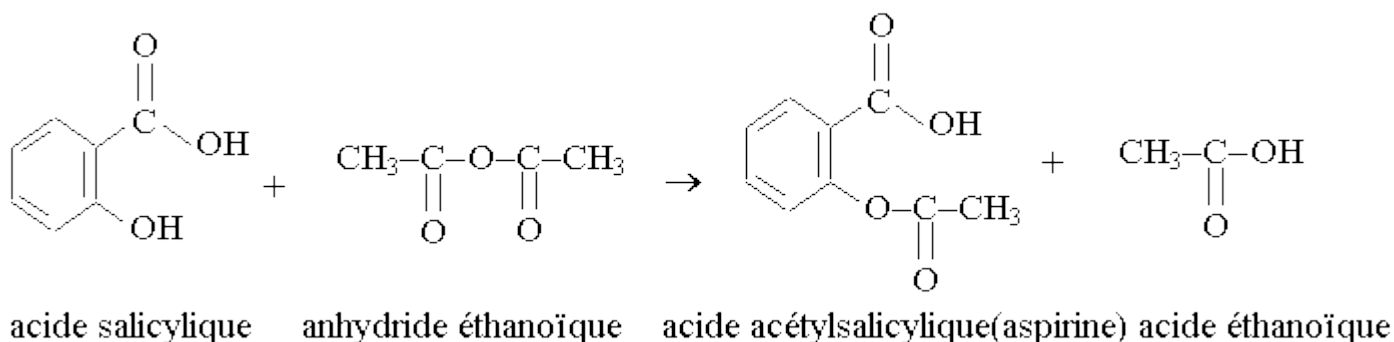
2) Application à la synthèse de l'aspirine :



L'aspirine est l'acide acétylsalicylique.

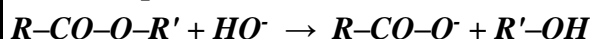
On l'obtient par estérification du groupe $C-OH$ de l'acide salicylique par l'anhydride éthanoïque.

Equation :



IV) Hydrolyse basique d'un ester :

1) Equation de la réaction :



En remplaçant l'eau par l'ion hydroxyde, le milieu réactionnel est basique, c'est alors l'ion carboxylate et non l'acide qui est formé. L'estérification ne peut donc plus se produire.

La réaction appelée saponification est alors rapide à chaud et totale.

2) Application à la préparation d'un savon :

a) Corps gras :

Les corps gras sont des composés naturels appelés aussi lipides. Ils sont insolubles dans l'eau et ont une densité inférieure à 1.

On distingue les huiles (liquides) et les graisses (solides).

Ils sont essentiellement constitués par des triglycérides : triesters du glycérol et d'acides gras.

b) Acide gras :

Un acide gras est un acide carboxylique à longue chaîne carbonée R ayant de 4 à 22 atomes de carbone (nombre pair).

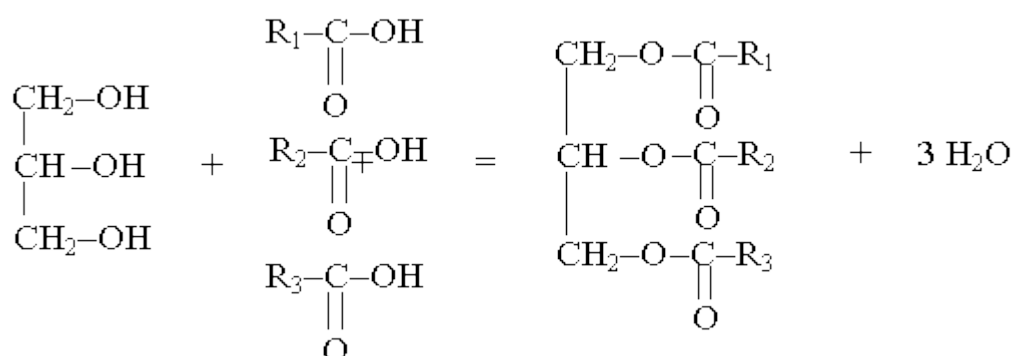
$\text{CH}_2\text{—OH}$ c) Triester d'acide gras :

CH—OH Le glycérol ou propan-1,2,3-triol

$\text{CH}_2\text{—OH}$ a deux groupes alcool primaire et un secondaire :

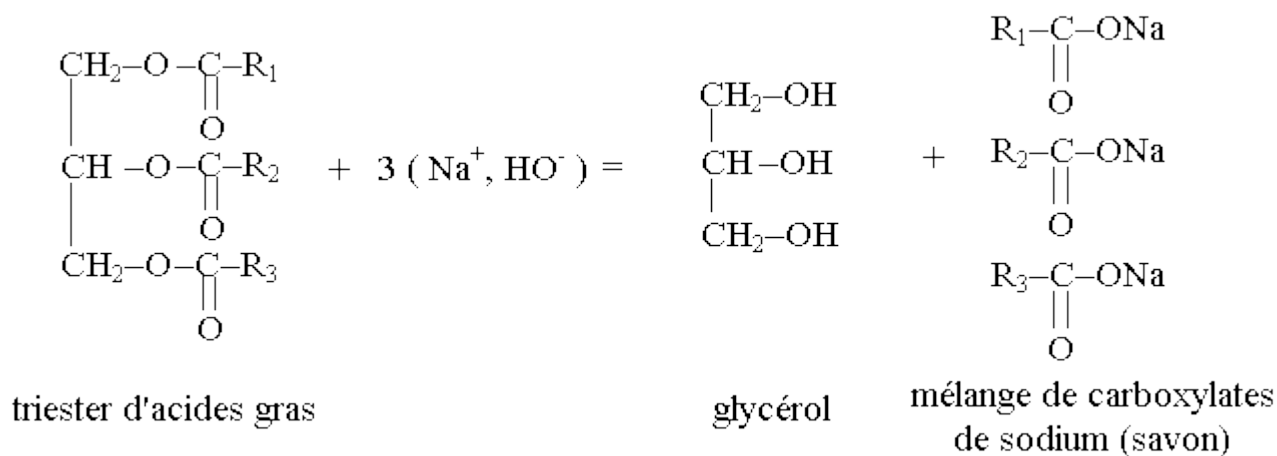
Un triester d'acide gras ou triglycéride est obtenu par estérification des fonctions alcool du glycérol avec un ou plusieurs acides gras.

Equation :



3) Saponification d'un triester d'acides gras :

La saponification d'un triester d'acides gras est l'hydrolyse basique des trois fonctions ester du triglycéride. Il se forme du glycérol et un mélange de carboxylates de sodium (ou de potassium) appelé savon.



En fait, on obtient une solution de carboxylates de sodium de formule générale: $\text{R—COO}^- + \text{Na}^+$.

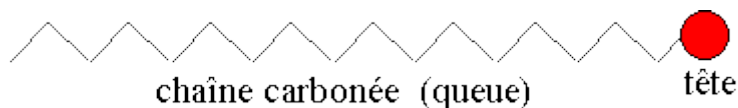
En ajoutant des ions sodium, on déplace l'équilibre $\text{R—COONa}_{(s)} = \text{R—COO}^-_{(aq)} + \text{Na}^+_{(aq)}$ dans le sens de la formation du carboxylate de sodium (savon) R—COONa . Ceci est appelée relargage.

Un savon est donc soluble dans l'eau pure et très peu soluble dans l'eau salée (comme dans l'eau dure (calcaire), c'est-à-dire riche en ions calcium Ca^{2+}).

4) Propriétés d'un savon :

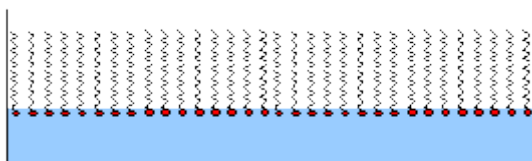
Les propriétés d'un savon sont dues essentiellement aux ions carboxylates.

Un ion carboxylate d'un savon est formé d'une longue chaîne carbonée R appelée queue de l'ion, et d'un groupe -COO^- polarisé appelé tête .



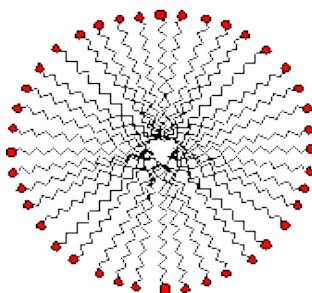
La tête polarisée possède une affinité marquée pour l'eau qui est un solvant polaire, Elle est **hydrophile**. Au contraire, elle n'a pas d'affinité pour les chaînes carbonées non polaires donc pour les corps gras présents dans les lipides. La tête est **lipophile**.

La queue est lipophile, elle a de l'affinité pour les chaînes carbonées et hydrophobe (elle n'est pas polaire comme l'eau).

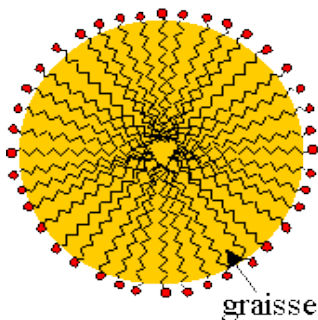


Modes d'action d'un savon :

Un savon $\text{RCOONa}_{(s)}$ est peu soluble dans l'eau, les ions carboxylates $\text{RCOO}^-_{(aq)}$ sont en faible quantité, la tête hydrophile est dans l'eau et la queue hydrophobe dans l'air.



Lorsque le savon est en quantité suffisante, les ions carboxylates nombreux forment des agrégats ou micelles sphériques, les queues étant à l'intérieur et les têtes hydrophiles à la périphérie.



Pour nettoyer un tissu d'une tache de graisse, le micelle s'ouvre et la queue lipophile des ions carboxylates se fixe dessus et la molécule de graisse est entourée d'ions carboxylates, l'ensemble est lié à l'eau grâce aux têtes hydrophiles des ions carboxylates et s'élimine avec l'eau de rinçage. Les têtes des micelles sont chargées négativement.

Un micelle est entouré d'ions Na^+ , ainsi les micelles se repoussent les uns les autres, cela assure leur dispersion dans la phase aqueuse.

Remarque : Un savon agit peu dans un eau calcaire, salée ou acide car les ions carboxylates sont transformées en $(\text{RCOO})_2\text{Ca}$, RCOONa ou RCOOH .

V) Influence d'un catalyseur sur l'évolution d'un système :

1) Définition :

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction chimique sans la modifier.

En général, il est régénéré à la fin de la réaction et il n'apparaît pas dans l'équation chimique.

On indique parfois le catalyseur au dessus de la flèche dans l'équation .

2) Catalyses homogène, hétérogène et enzymatique :

La catalyse est l'action d'un catalyseur sur une réaction chimique. Elle est homogène lorsque le catalyseur est dans la même phase que les réactifs, sinon elle est hétérogène.

Exemples : La catalyse de l'estérification et l'hydrolyse avec l'acide sulfurique est homogène, on le mélange aux réactifs