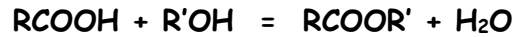


**L'essentiel à connaître sur l'estérification proprement dite ou  
estérification de Fischer (alcool + acide carboxylique)**



• **Caractéristiques de la réaction :**

- **Lente** (catalysée par les acides comme  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou APTS,
- **Sensiblement athermique** → pas d'effet de la température sur l'équilibre
- **Limitée** - Si les réactifs sont en proportion stœchiométrique :

Rendement théorique (en réalité, taux d'avancement final) limité à :

- 66% pour les R'OH primaires donc constante d'équilibre environ égale à 4.

$$\text{En effet } K = \frac{[\text{RCOOR}'][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}][\text{R}'\text{OH}]} = 0.66^2 / 0.33^2 = 4$$

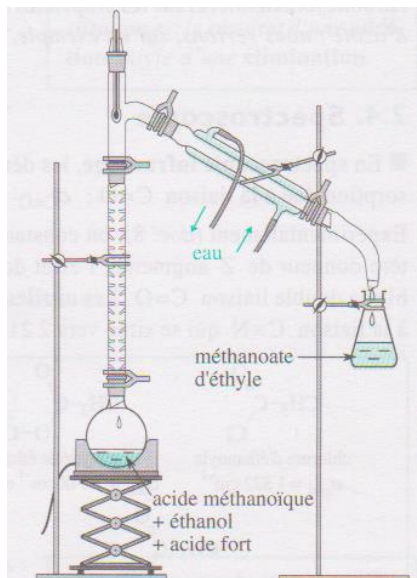
(car ici l'eau n'est pas solvant)

- 60 % pour les R'OH secondaires
- 5 % pour les R'OH tertiaires

*A cause d'une réaction parasite : R'OH forme un carbocation tertiaire qui se stabilise par élimination pour former un alcène.*

• **Comment déplacer l'équilibre ?**

- Mettre un des deux réactifs en excès s'il peut être éliminé facilement ensuite (cas de l'éthanol).
- Éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation : entraînement hétéroazéotropique par hydrodistillation (voir Dean-Stark ci-dessous - méthode très générale)
- Distiller l'ester au fur et à mesure de sa formation (voir schéma ci-dessous : limité au cas où l'ester est l'espèce chimique à plus basse température d'ébullition)



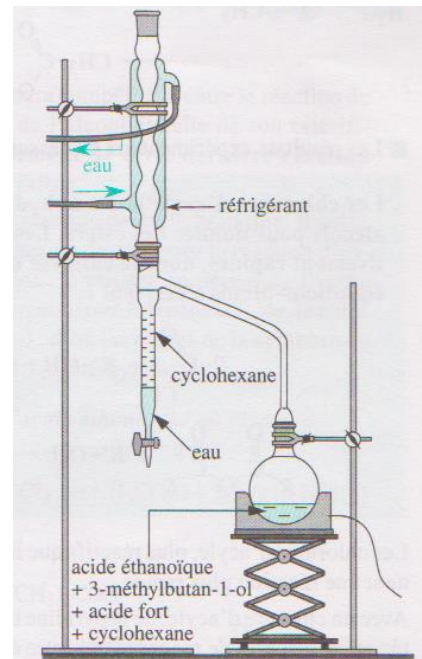
**Doc. 10.** Lors de la synthèse du méthanoate d'éthyle  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ , la réaction d'estérification est favorisée par distillation de l'ester au fur et à mesure de sa formation :

$$\theta_{\text{éb}}(\text{HCOOC}_2\text{H}_5) = 54 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\theta_{\text{éb}}(\text{HCOOH}) = 101 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\theta_{\text{éb}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 78 \text{ }^\circ\text{C}$$

et :  $\theta_{\text{éb}}(\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ }^\circ\text{C}$



**Doc. 11.** Lors de la synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle, la réaction d'estérification est favorisée par élimination de l'eau à l'aide d'un appareil de Dean et Stark, l'eau et le cyclohexane formant un hétéroazéotrope.