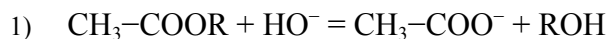


Concours A-TB 2012

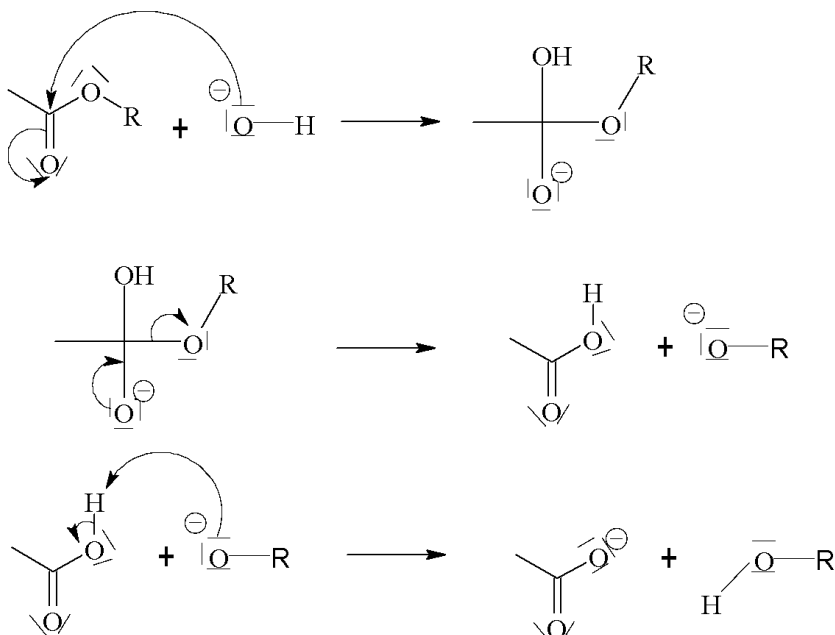
Chimie

Quelques aspects de la réaction de saponification

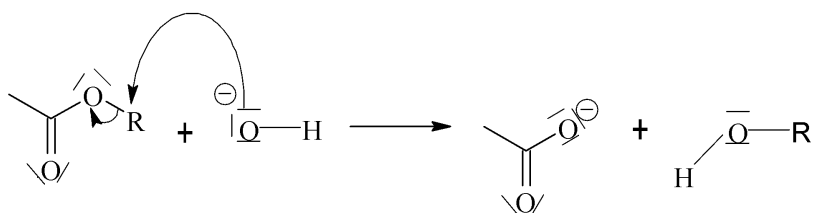
Partie A. Étude du mécanisme de la réaction



2) Mécanisme n°2 :



Mécanisme n°4 : une coquille s'est glissée dans l'énoncé, il fallait voir :



3) Le fait de marquer l'oxygène de OH^- et de le retrouver dans l'ion éthanoate permet de valider les mécanismes n°1 et 2, qui présentent une addition de l'hydroxyde sur le carbone de l'ester. Dans les mécanismes n°3 et 4, l'oxygène marqué se retrouverait dans l'alcool.

4) La rétention de configuration signifie que le carbone asymétrique directement lié à l'oxygène, de configuration absolue « R » ou « S », ne verra pas sa configuration changer au cours de la réaction. Ceci élimine la possibilité au cours du mécanisme de la formation du carbocation R^+ plan conduisant alors après réaction avec HO^- à un mélange racémique.

5) En accord avec la réponse 4), seuls les mécanismes n°1 et 2 se font sans passage par un carbocation R^+ . De plus, on élimine le mécanisme n°4 car on a une $\text{S}_{\text{N}}2$ entraînant une inversion de configuration (inversion de Walden).

6) L'ordre global d'une réaction est égal à la somme des ordres partiels des réactifs ou encore, pour un acte élémentaire, à sa molécularité.

7) La 1^{ère} étape étant cinétiquement déterminante et l'ordre global correspondant alors à sa molécularité, seuls les mécanismes n°2 et 4 sont bimoléculaires.

8) Seul le mécanisme n°2 satisfait finalement aux constatations expérimentales.

Partie B. Stœchiométrie de la réaction de saponification

9) Chauffage à reflux.

9.1) Montage légendé : ci-contre.

9.2) Chauffer à reflux permet d'augmenter la vitesse de la réaction, sans perte de réactifs ou solvant grâce à la recondensation des vapeurs.



$$9.4) n_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} = \frac{\rho_{\text{ester}} \cdot V_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}}$$

$$n_{\text{ester}} = \frac{0,902 \times 10^3 \times 2,00 \cdot 10^{-6}}{88,1 \times 10^{-3}} = 2,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

AN :

$$n_{\text{soude}} = [\text{HO}^-] V_b = 0,5 \times 50,0 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$n_{\text{ester}} < n_{\text{soude}}$, l'ester est donc le réactif limitant.

10) Dosage pH-métrique de la solution S.

10.1) En pH-métrie, on utilise une électrode de verre indicatrice du pH, dont le potentiel est fonction du pH, et une électrode de référence (électrode au calomel saturé ou Ag/AgCl) dont le potentiel est constant.



10.3) A l'équivalence : $n_{\text{HO}^-} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$

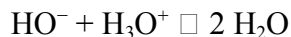
soit $[\text{HO}^-] \cdot V_d = C_a \cdot V_E$

$$\frac{1,00 \times 26,0}{50,0} =$$

$$\text{AN : } [\text{HO}^-] = 0,520 \text{ mol.L}^{-1}$$

11) Dosage pH-métrique de la solution S après chauffage à reflux en présence d'ester.

11.1) Pour $V < V_{E1} = 5,5 \text{ mL}$ on dose HO^- en excès suivant la réaction :

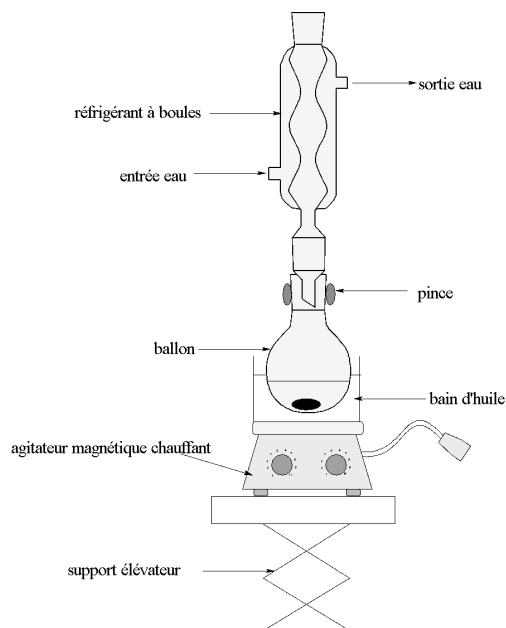


Pour $V_{E1} < V < V_{E2} = 26,0 \text{ mL}$ on dose l'ion éthanoate suivant la réaction :



$$11.2) n_{\text{éthanoate}} = C_a \cdot (V_{E1} - V_{E2}) = 1,00 \cdot (26,0 - 5,5) \cdot 10^{-3} = 2,05 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

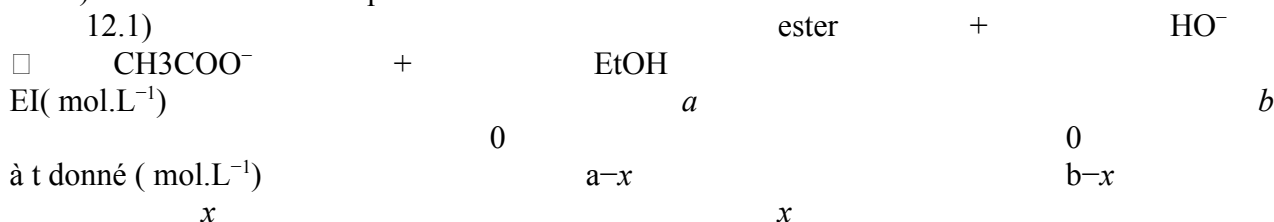
11.3) On a $n_{\text{éthanoate}} = n_{\text{ester}} \text{ introduit initialement}$, d'où un rendement de 100%. La réaction de saponification est quantitative.



Partie C. Étude cinétique de la réaction de saponification

12) Suivi conductimétrique.

12.1)



La vitesse volumique de la réaction est : $v = k \cdot [\text{ester}]^a \cdot [\text{HO}^-]^b = k \cdot (a-x)^a \cdot (b-x)^b$

$$12.2) \text{ Par définition } v = -\frac{d[\text{ester}]}{dt} = -\frac{d[a-x]}{dt} = \frac{dx}{dt}$$

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)^a \cdot (b-x)^b$$

d'où l'équation différentielle sur x :

12.3) Initialement on pose $a = b$. Donc au cours de la réaction on a, à tout instant, $[\text{ester}] = [\text{HO}^-]$, ainsi il reste :

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot (a-x)^a \cdot (a-x)^b = k \cdot (a-x)^{a+b}$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k \cdot \int_0^t dt$$

12.4) On a en supposant $n = \alpha + \beta = 2$:

soit $\frac{1}{(a-x)} - \frac{1}{a} = k.t$ d'où $\frac{x}{a-x} = a.k.t$

12.5) D'après le tableau d'avancement, en tenant compte de l'ion spectateur Na^+ , on a :

$$\gamma(0) = \lambda_{\text{Na}^+}^\circ . a + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ . a$$

$$\gamma(t) = \lambda_{\text{Na}^+}^\circ . a + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ . (a-x) + \lambda_{\text{p}^-}^\circ . x$$

La réaction étant totale $x_\infty = a$ d'où $\gamma(\infty) = \lambda_{\text{Na}^+}^\circ . a + \lambda_{\text{p}^-}^\circ . a$

12.6) On a
$$\frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)} = \frac{\lambda_{\text{Na}^+}^\circ a + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ a - [\lambda_{\text{Na}^+}^\circ a + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ (a-x) + \lambda_{\text{p}^-}^\circ x]}{\lambda_{\text{Na}^+}^\circ a + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ (a-x) + \lambda_{\text{p}^-}^\circ x - (\lambda_{\text{Na}^+}^\circ a + \lambda_{\text{p}^-}^\circ a)}$$

Soit
$$\frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)} = \frac{(\lambda_{\text{HO}^-}^\circ - \lambda_{\text{p}^-}^\circ)x}{(\lambda_{\text{HO}^-}^\circ - \lambda_{\text{p}^-}^\circ)a - (\lambda_{\text{HO}^-}^\circ - \lambda_{\text{p}^-}^\circ)x}$$

Ainsi
$$\frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)} = \frac{x}{a-x}$$

$$\frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)} = a.k.t$$

12.7) D'après 12.4 et 12.6, on a

13) Étude expérimentale.

13.1) on a
$$n_{\text{ester}} = \frac{d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}} \quad \text{soit} \quad n_{\text{ester}} = \frac{0,887 \times 10^3 \times 287 \cdot 10^{-9}}{102 \cdot 10^{-3}} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

et
$$n_{\text{HO}^-} = \frac{m_{\text{HO}^-}}{M_{\text{HO}^-}} = \frac{100 \cdot 10^{-3}}{40,0} = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

On a bien $n_{\text{HO}^-} = n_{\text{ester}}$ les réactifs sont donc en proportions stœchiométriques.

13.2) Introduire un petit volume V_2 d'ester pur dans $V_1 \gg V_2$ permet d'éviter un effet de dilution pour la soude.

$$\frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)} = f(t)$$

13.3) On trace $\frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)}$ et on trouve des droites pour différentes températures, ce qui montre que la réaction est bien d'ordre 2. La pente de ces droites vaut $(a.k)$.

13.4) D'après le graphique, $\text{pente}_{\text{à } 45^\circ\text{C}} = \frac{1,6 - 0,8}{180 - 90} = a.k$ avec $a = \frac{n_{\text{ester}}}{V_1} = 2,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$
on trouve donc $k = 0,356 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

14) Détermination de l'énergie d'activation.

14.1) Loi d'Arrhénius : $k = A.e^{\frac{-E_a}{R.T}}$

14.2) L'énergie d'activation représente l'énergie molaire minimale que doivent acquérir les réactifs pour que la réaction chimique s'effectue.

14.3) On a $\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R.T}$. Ainsi en traçant $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ on obtient une droite de pente $-\frac{E_a}{R.T}$

14.4) La régression linéaire de $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ à l'aide de la calculatrice donne $\ln(k) = 18,5 - 6206$.

$\frac{1}{T}$ avec un coefficient de corrélation de 0,999.

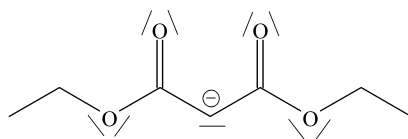
On a bien une droite et par identification $\frac{-E_a}{R} = -6206$ K. D'où $E_a = -6206 \times 8,314 = 51,6$ kJ.mol⁻¹.

Partie D. Application en synthèse organique

15) Il s'agit d'une synthèse malonique.

16) Formation de A.

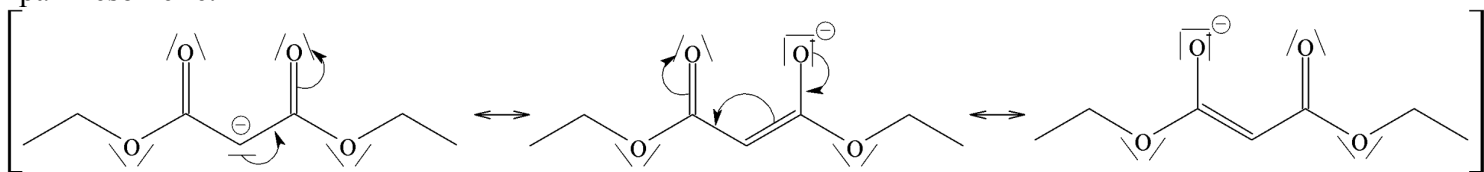
16.1) Formule de A :



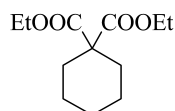
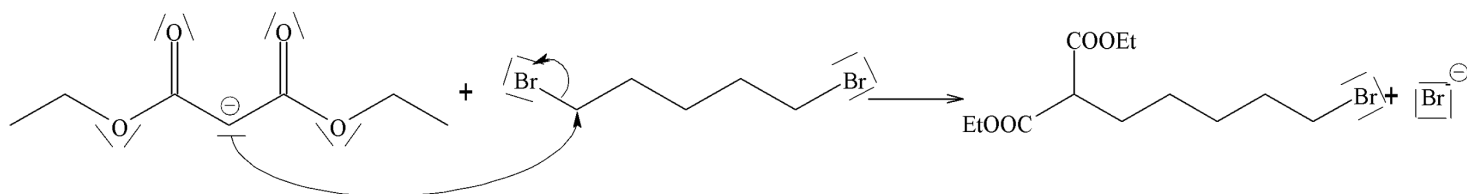
16.2) EtO⁻ est une base forte arrachant l'hydrogène en α des 2 fonctions esters.

16.3) Si on utilise HO⁻ on risque la saponification de l'ester.

16.4) L'atome d'hydrogène en α des fonctions esters est acide car sa base conjuguée est stabilisée par mésomérie.



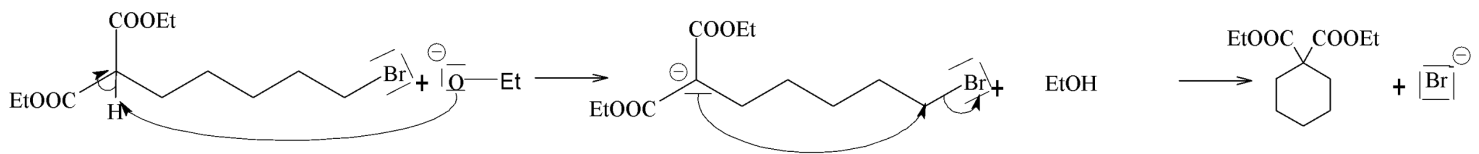
17)



18) Réaction intramoléculaire.

18.1) Formule de C :

18.2)



19) La saponification de **C** donne **D** de formule :

[O-]C(=O)C1(C(=O)[O-])CCCCC1

20) On chauffe **D** en milieu acide (H_2SO_4) : il se produit une réaction de décarboxylation conduisant à **E**, de formule :



Physique

Partie A. Étude des échanges thermiques par conduction

21) Expression de la résistance

21.1) J représente la puissance thermique traversant une surface unité de la section du cylindre. Le vecteur $\vec{J}$ est orienté dans la direction et le sens du flux d'énergie thermique.

J s'exprime en W.m^{-2} .

21.2) La loi de Fourier donne $\vec{J} = -\lambda \text{grad}(T)$ soit ici $\vec{J} = -\lambda \frac{dT}{dx} \vec{u}_x$

Le signe (-) rend compte du fait que le vecteur densité de flux est orienté dans le sens des températures décroissantes, c'est-à-dire que le flux d'énergie thermique s'établit de la zone la plus chaude vers la zone plus froide.

22) En régime permanent et sans perte ou création d'énergie thermique, le flux d'énergie thermique Φ est constant le long du cylindre.

Or par définition de la densité de flux thermique, $\Phi = \iint_S \vec{J} \cdot d\vec{S} = JS$ car $\vec{J}$ est normal à S et constant sur S .

La section S étant constante le long du cylindre, on en déduit d'après la loi de Fourier :

$$\frac{dT}{dx} = A \quad \text{avec } A \text{ une constante}$$

D'où le profil de température, par intégration : $T(x) = Ax + B$

Or, les conditions aux limites donnent $T(0) = B = T_0$ et $T(L) = AL + T_0 = T_1$

$$\text{soit } A = \frac{(T_1 - T_0)}{L}$$

$$\text{On en déduit } J = -\lambda A = \lambda \frac{(T_0 - T_1)}{L}.$$

23) D'après la définition de la résistance thermique et de la densité de flux thermique :

$$R = \frac{(T_0 - T_1)}{\Phi} = \frac{(T_0 - T_1)}{JS}$$

Soit, d'après la question précédente : $R = \frac{L}{\lambda S}$

24) La résistance thermique s'exprime en $K.W^{-1}$ d'après sa définition.

25) On remarque que plus R est élevée, plus le flux thermique est petit pour un ΔT donné.

R représente donc la « résistance » du matériau à la conduction d'énergie thermique en réponse à une différence de température, d'où son nom.

26) association en série de résistance thermique.

26.1) En régime permanent, le flux est constant selon x , donc $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi$.

26.2) En utilisant la définition de la résistance thermique pour l'ensemble du matériau :

$$R_{tot} = \frac{\Delta T_{tot}}{\Phi} = \frac{\Delta T_1}{\Phi_1} + \frac{\Delta T_2}{\Phi_2} \quad \text{car} \quad \Delta T_{tot} = \Delta T_1 + \Delta T_2$$

soit $R_{tot} = R_1 + R_2$

On retrouve une association de résistances électriques en série.

27) Résistance thermique d'un mur en pierre.

27.1) Par analogie avec la question 23) : $R = \frac{e_1}{\lambda_{pierre} Hl}$ A.N : $R = 1,7.10^{-2} \text{ KW}^{-1}$

27.2) On en déduit le flux thermique $\Phi = \frac{\Delta T}{R}$ A.N : $\Phi = 1,2 \text{ kW}$.

28) Isolation thermique de ce mur.

28.1) En utilisant les résultats des questions 23) et 26.2) :

$$R' = R + \frac{e_2}{\lambda_{ps} Hl} + \frac{e_3}{\lambda_{pp} Hl}$$

avec λ_{ps} et λ_{pp} les conductivités thermiques respectives du polystyrène et du placo-plâtre.

A.N : $R' = 0,10 \text{ KW}^{-1}$ et $\Phi' = \frac{\Delta T}{R'} = 2,0 \times 10^2 \text{ W}$

28.2) On montre ainsi l'efficacité de l'isolation qui permet une réduction d'environ 80% des pertes d'énergie thermique par conduction (ou une division par 6 de ces pertes).

29) Économie d'énergie.

29.1) La puissance électrique du chauffage compense les pertes d'énergie thermique par conduction, donc : $P_{elec} = \Phi$ et $P'_{elec} = \Phi'$ dans les cas respectifs du mur nu et du mur doublé.

Or par définition $P_{elec} = \frac{Q_{elec}}{\Delta t}$ avec Q_{elec} l'énergie thermique délivrée pendant Δt .

D'où $Q_{elec} = \Phi \Delta t$ et $Q'_{elec} = \Phi' \Delta t$

A.N : $Q_{elec} = 3,1.10^9 \text{ J}$ et $Q'_{elec} = 5,2.10^8 \text{ J}$

29.2) $1 \text{ J} = 1 \text{ W.s} = 1/3600 \text{ W.h}$ d'où $Q_{elec} = 864 \text{ kW.h}$ et $Q'_{elec} = 144 \text{ kW.h}$

On en déduit le coût C du chauffage dans le cas du mur nu et C' dans le cas du mur isolé :

$C = 93 \text{ €}$ et $C' = 16 \text{ €}$

Ainsi, le doublage du mur permet une économie d'environ 77 € sur 30 jours.

Partie B. Étude d'une pompe à chaleur.

Le système étudié est : $\{m = 1,0 \text{ kg d'hélium, assimilé à un gaz parfait}\}$

30) Les transformations A→B et C→D sont des transformations adiabatiques réversibles d'un gaz parfait de coefficient γ constant. Elles suivent donc la loi de LAPLACE :

$$P_B^{1-\gamma} T_B^\gamma = P_A^{1-\gamma} T_A^\gamma \Leftrightarrow T_B = T_A \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

De même : $T_D = T_C \left(\frac{P_C}{P_D} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$

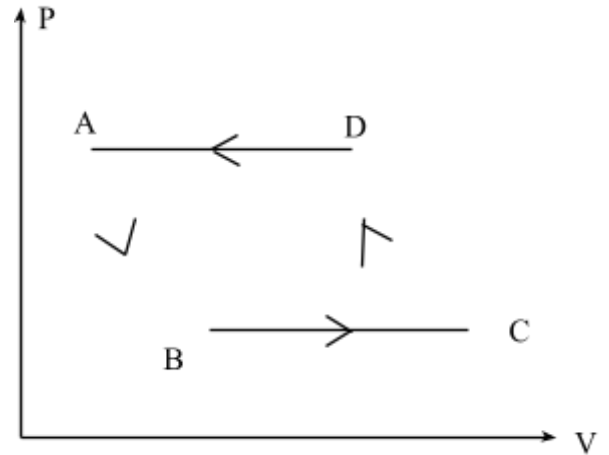
Les transformations B→C et D→A sont isobares donc $P_C = P_B$ et $P_D = P_A$.

Puisque $T_A = T_{\text{amb}}$ et $T_C = T_{\text{ext}}$, on obtient finalement :

$$T_B = T_{\text{amb}} \left(\frac{P_A}{P_B} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \text{ et } T_D = T_{\text{ext}} \left(\frac{P_B}{P_A} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

31) Application numérique : $T_B = 249 \text{ K}$ et $T_D = 321 \text{ K}$.

32) Allure du cycle dans le diagramme de Clapeyron :



33) Le cycle est parcouru dans le sens antihoraire dans le diagramme de Clapeyron. Le travail total W reçu par le fluide au cours du cycle est donc positif, c'est-à-dire que le système reçoit *effectivement* du travail de la part du milieu extérieur. **Le cycle est donc récepteur.**

34) Étude de la transformation B→C :

Cette transformation étant isobare, on a : $\Delta H_{BC} = Q_{BC}$

Le système étant un gaz parfait, il suit la deuxième loi de Joule : $dH = mc_p dT$

Comme m et c_p sont constants, l'intégration de cette formule conduit à :

$$\Delta H_{BC} = mc_p (T_C - T_B)$$

$$\text{Conclusion : } Q_{BC} = mc_p (T_C - T_B)$$

Application numérique : $Q_{BC} = 1,26 \times 10^2 \text{ kJ}$

On remarque que $Q_{BC} > 0$: sur la transformation B→C, le système reçoit *effectivement* de l'énergie thermique de la part du milieu extérieur.

35) Étude de la transformation D→A :

Le raisonnement est analogue à celui effectué sur la transformation B→C car ces deux transformations sont isobares.

On obtient donc :

$$Q_{DA} = mc_p (T_A - T_D)$$

Application numérique : $Q_{DA} = -1,47 \times 10^2 \text{ kJ}$

On remarque que $Q_{DA} < 0$: sur la transformation D→A, le système cède de l'énergie thermique à la source de chaleur avec laquelle il est en contact, ici la pièce.

36) Appliquons le premier principe au système, sur le cycle : $\Delta U_{cycle} = Q + W$

où Q est le transfert thermique reçu par le système sur un cycle et W le travail reçu par le système sur un cycle.

Comme U est une fonction d'état, on a : $\Delta U_{cycle} = U_{final} - U_{initial} = 0$ (dans un cycle, l'état final est identique à l'état initial).

On en déduit que : $W = -Q$

Par ailleurs : $Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA} = Q_{BC} + Q_{DA}$ car les transformations $A \rightarrow B$ et $C \rightarrow D$ sont adiabatiques ($Q_{AB} = Q_{CD} = 0$).

Finalement :

$$W = -Q_{BC} - Q_{DA} = mc_P(T_B - T_C - T_A + T_D)$$

Application numérique : $W = 21 \text{ kJ}$

On vérifie que le cycle est récepteur car $W > 0$.

37) L'efficacité de la pompe à la chaleur est le rapport entre l'énergie utile, ici l'énergie servant à chauffer la pièce, et l'énergie dépensée pour faire fonctionner la machine. On a donc :

$$e = \frac{-Q_{DA}}{W}$$

Application numérique : $e = 7,0$

38) L'efficacité maximale est atteinte si le fonctionnement de la pompe à chaleur est réversible.

On a alors :

- $W = -Q_{BC} - Q_{DA}$ d'après le premier principe
- $\frac{Q_{BC}}{T_{ext}} + \frac{Q_{DA}}{T_{amb}} = 0$ (égalité de Clausius)

$$\text{On en déduit que : } e_{max} = \frac{-Q_{DA}}{W} = \frac{Q_{DA}}{Q_{DA} + Q_{BC}} = \frac{1}{1 + \frac{Q_{BC}}{Q_{DA}}} = \frac{1}{1 - \frac{T_{ext}}{T_{amb}}}$$

Finalement, l'efficacité maximale que l'on peut atteindre avec une pompe à chaleur fonctionnant avec ces deux mêmes sources de chaleur est :

$$e_{max} = \frac{T_{amb}}{T_{amb} - T_{ext}} = 14,7$$

L'efficacité de la pompe à chaleur étudiée ici est bien inférieure à cette efficacité maximale ; en effet, les transformations isobares ayant lieu dans les échangeurs ne sont pas réversibles.

39) L'efficacité d'une pompe à chaleur est bien supérieure à celle d'un chauffage électrique. En effet, pour le chauffage électrique, le transfert thermique Q cédé à la pièce est égal au travail électrique W_{el} reçu par le radiateur. On a donc une efficacité égale à 1 :

$$e = \frac{Q}{W_{el}} = 1$$

Avec une pompe à chaleur, on réalise donc 7 fois plus d'économie qu'avec un radiateur, une fois l'investissement amorti.

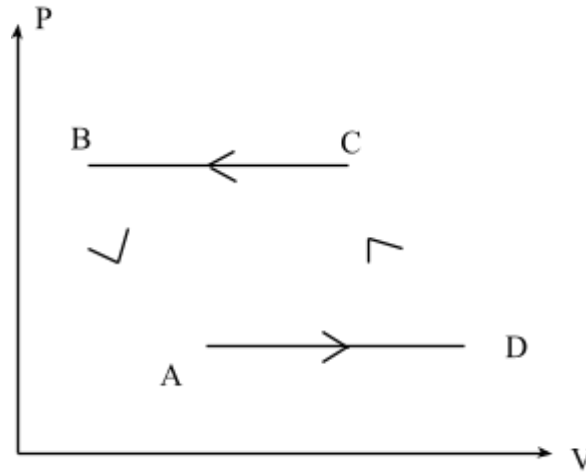
40) Pour faire fonctionner la machine en climatiseur, on inverse le sens de parcours du cycle. Le fluide circule alors dans le sens $A \rightarrow D \rightarrow C \rightarrow B \rightarrow A$.

On a alors : $T_D = T_{amb}$ et $T_B = T_{ext}$, avec cette fois $T_{ext} > T_{amb}$.

Les transformations $A \rightarrow D$ et $B \rightarrow C$ sont isobares donc $P_A = P_D$ et $P_B = P_C$.

Cette fois, on a $P_A < P_B$ puisque la transformation $A \rightarrow B$ est une détente.

En tenant compte de ces informations et du fait que le cycle est récepteur, on peut tracer l'allure du cycle dans le diagramme de Clapeyron :



L'étude des transformations isobares conduit, comme pour la pompe à chaleur, à :

$$Q_{CB} = mc_P(T_B - T_C) \text{ et } Q_{AD} = mc_P(T_D - T_A)$$

L'équation d'état des gaz parfaits donne :

- État A : $P_A V_A = nRT_A$
- État D : $P_A V_D = nRT_D$
- État B : $P_B V_B = nRT_B$
- État C : $P_B V_C = nRT_C$

On en déduit que : $\frac{V_A}{V_D} = \frac{T_A}{T_D}$ et $\frac{V_C}{V_B} = \frac{T_C}{T_B}$

Comme $V_B < V_C$, on a : $T_B < T_C$. Comme $V_A < V_D$, on a : $T_A < T_D$.

On en déduit que : $Q_{CB} < 0$ et $Q_{AD} > 0$.

Ainsi, le système reçoit de l'énergie thermique de la part de la pièce lors de la transformation A→D, ce qui contribue à refroidir la pièce. **La machine fonctionne donc bien en climatiseur.**