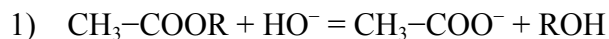


Concours A-TB 2012

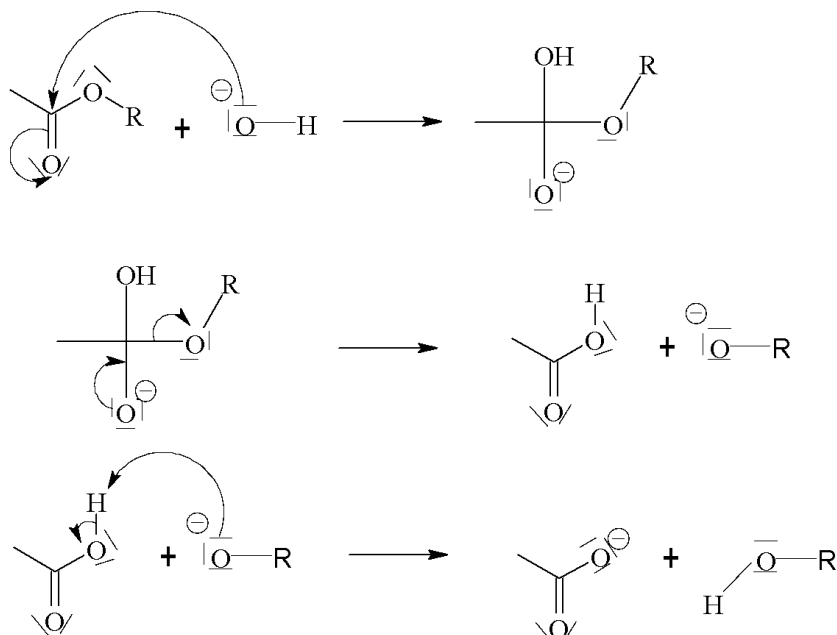
Chimie

Quelques aspects de la réaction de saponification

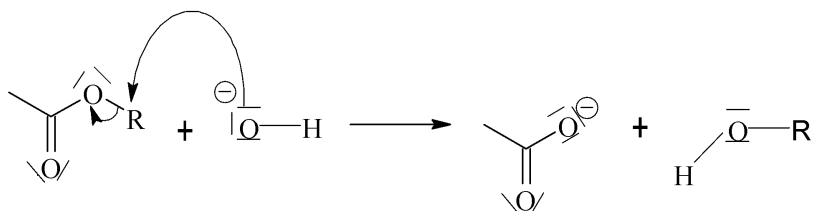
Partie A. Étude du mécanisme de la réaction



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.

9.3) $\text{CH}_3\text{COOEt} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{EtOH}$

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

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

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

$n_{\text{ester}} < n_{\text{soude}}$, 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.

10.2) $\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$ pour $V < V_E = 26,0 \text{ mL}$.

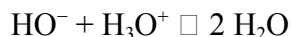
10.3) A l'équivalence : $n_{\text{HO}^-} = n_{\text{H}_3\text{O}^+}$

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

$$\text{AN : } [\text{HO}^-] = \frac{1,00 \times 26,0}{50,0} = 0,520 \text{ mol.L}^{-1}$$

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 :

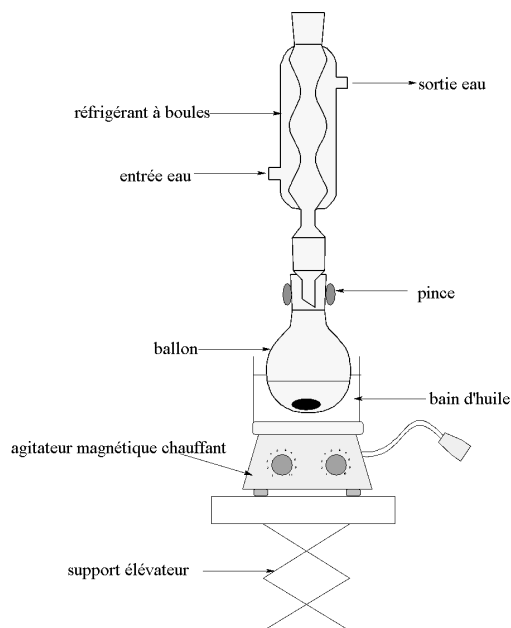


Pour $V_{E1} < V < V_{E2} = 26,0 \text{ mL}$ on dose l'ion éthanoate suivant la réaction :



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 $n_{\text{éthanoate}} = n_{\text{ester introduit initialement}}$, 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) ester	+	HO^-	$\rightleftharpoons$	CH_3COO^-	+
EtOH					
EI (mol.L ⁻¹)		a		b	
	0			0	
à t donné (mol.L ⁻¹)		$a-x$		$b-x$	
x				x	

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

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

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

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 :

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

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

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

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 $\ln(k) = 18,5 - 6206 \cdot \frac{1}{T}$.

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

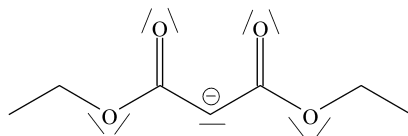
On a bien une droite et par identification $-\frac{E_a}{R} = -6206 \text{ K}$. D'où $E_a = -6206 \cdot 8,314 = 51,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Partie D. Application en synthèse organique

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

16) Formation de A.

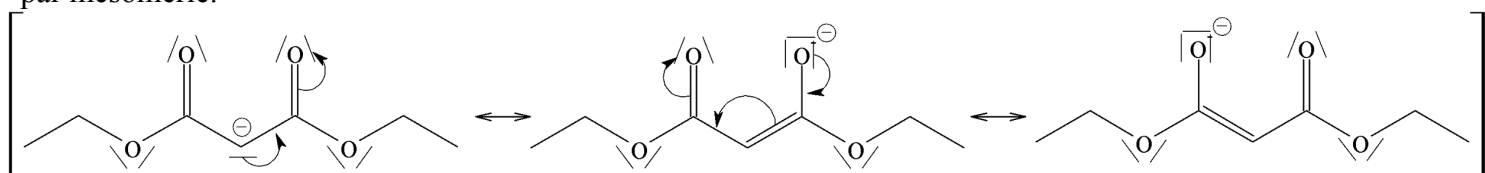
16.1) Formule de A :



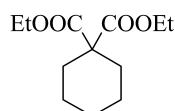
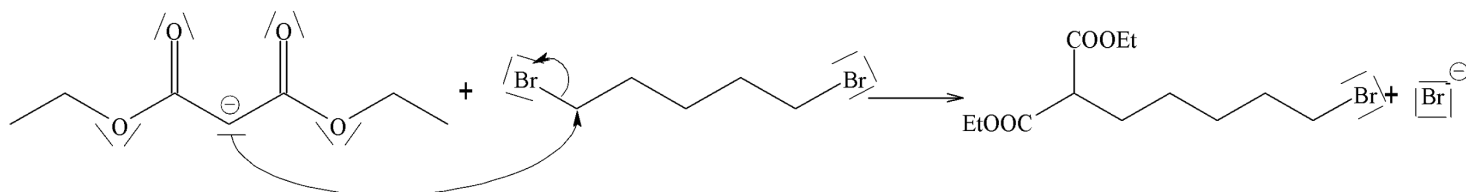
16.2) EtO^- est une base forte arrachant l'hydrogène en α des 2 fonctions esters.

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.



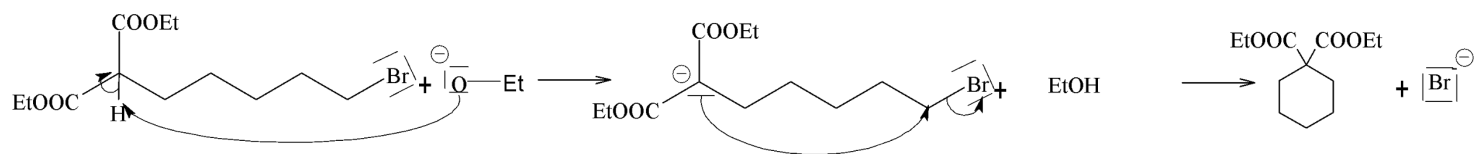
17)



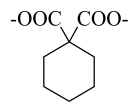
18) Réaction intramoléculaire.

18.1) Formule de C :

18.2)



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



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

