Lise Gabrielle (BCPST2) - Claire Vilain (BCPST1) - Luc Dufétel (TB1 et 2) Lycée du Chesnoy de Montargis

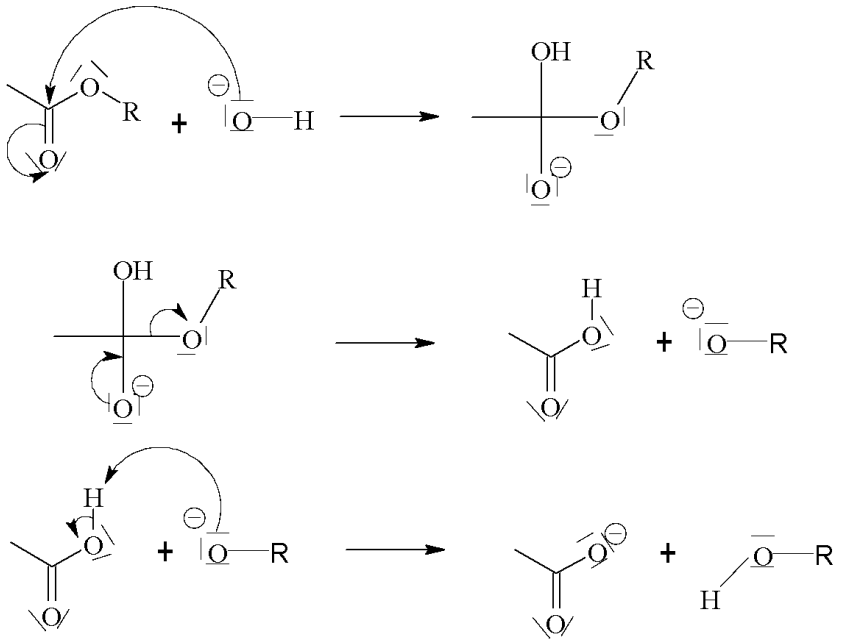
Concours A-TB 2012

Chimie

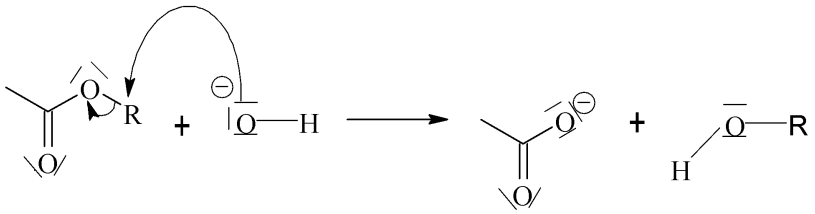
Quelques aspects de la réaction de saponification

Partie A. Étude du mécanisme de la réaction

1) $CH_3{-}COOR + HO^- = CH_3{-}COO^- + ROH$
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 S_N2 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.

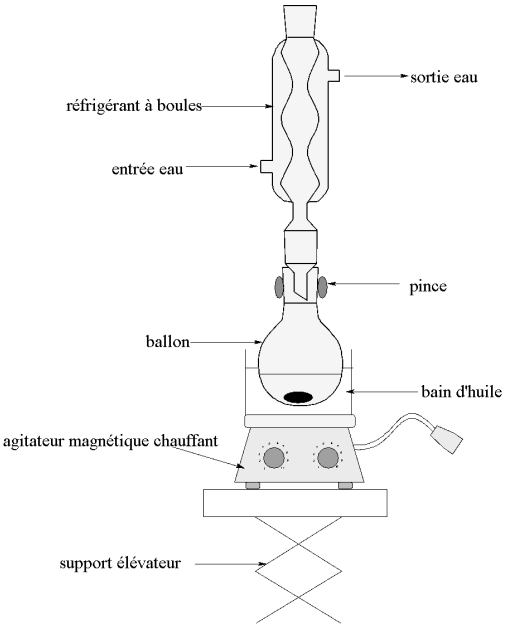
7) La 1ère étape étant cinétiquement déterminante et l'ordre global correspondant alors à sa molécularité, seuls les mécanismes n°2 et 4 sont bimoléculaires.

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) $CH_3COOEt + HO^- = CH_3COO^- + EtOH$

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

AN : $$n_{ester} = \frac{0{,}902 \times 10^3 \times 2{,}00.10^{-6}}{88{,}1 \times 10^{-3}} = 2{,}05.10^{-2}\, mol$$

$$n_{soude} = \left[HO^-\right]V_b = 0{,}5 \times 50{,}0.10^{-3} = 2{,}5.10^{-2}\, mol$$

$n_{ester} < n_{soude}$, 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) $HO^- + H_3O^+ \rightarrow 2\ H_2O$ pour $V < V_E = 26{,}0$ mL.

10.3) A l'équivalence : $n_{HO^-} = n_{H3O+}$

soit $[HO^-].V_d = C_a.V_E$

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

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

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

$$HO^- + H_3O^+ \rightarrow 2\ H_2O$$

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

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightarrow CH_3COOH + H_2O$$

11.2) $n_{éthanoate} = C_a.(V_{E1} - V_{E2}) = 1{,}00.(26{,}0 - 5{,}5).10^{-3} = 2{,}05.10^{-2}$ mol.

11.3) On a $n_{éthanoate} = n_{ester\ introduit\ initialement}$, 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^-	→	$CH3COO^-$	+	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 : $v = k.[\text{ester}]^{\alpha}.[HO^-]^{\beta} = k.(a-x)^{\alpha}.(b-x)^{\beta}$

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

d'où l'équation différentielle sur *x* : $$\frac{dx}{dt} = k.(a-x)^{\alpha}.(b-x)^{\beta}$$

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

$$\frac{dx}{dt} = k.(a-x)^{\alpha}.(a-x)^{\beta} = k.(a-x)^{\alpha+\beta}$$

12.4) On a en supposant $n = \alpha+\beta = 2$: $\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2} = k.\int_0^t dt$

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 :

$\gamma(0) = \lambda^\circ_{Na+}.a + \lambda^\circ_{HO-}.a$

$\gamma(t) = \lambda^\circ_{Na+}.a + \lambda^\circ_{HO-}.(a-x) + \lambda^\circ_{p-}.x$

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

12.6) On a $\frac{\gamma(0)-\gamma(t)}{\gamma(t)-\gamma(\infty)} = \frac{\lambda^\circ_{Na+}a + \lambda^\circ_{HO-}a - \left[\lambda^\circ_{Na+}a + \lambda^\circ_{HO-}(a-x) + \lambda^\circ_{p-}x\right]}{\lambda^\circ_{Na+}a + \lambda^\circ_{HO-}(a-x) + \lambda^\circ_{p-}x - \left(\lambda^\circ_{Na+}a + \lambda^\circ_{p-}a\right)}$

Soit $\frac{\gamma(0)-\gamma(t)}{\gamma(t)-\gamma(\infty)} = \frac{(\lambda^\circ_{HO-} - \lambda^\circ_{p-})x}{(\lambda^\circ_{HO-} - \lambda^\circ_{p-})a - (\lambda^\circ_{HO-} - \lambda^\circ_{p-})x}$

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

12.7) D'après 12.4 et 12.6, on a $\frac{\gamma(0)-\gamma(t)}{\gamma(t)-\gamma(\infty)} = a.k.t$

13) Étude expérimentale.

13.1) on a $n_{ester} = \frac{d.\rho_{eau}.V_{ester}}{M_{ester}}$ soit $n_{ester} = \frac{0{,}887\times10^3 \times 287.10^{-9}}{102.10^{-3}} = 2{,}50.10^{-3}\,mol$

et $n_{HO-} = \frac{m_{HO-}}{M_{HO-}} = \frac{100.10^{-3}}{40{,}0} = 2{,}50.10^{-3}\,mol$

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

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

13.3) On trace $\frac{\gamma(0)-\gamma(t)}{\gamma(t)-\gamma(\infty)} = f(t)$ 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, $pente_{\text{à } 45°C} = \frac{1{,}6-0{,}8}{180-90} = a.k$ avec $a = \frac{n_{ester}}{V_1} = 2{,}50.10^{-2}$ mol.L^{-1}

on trouve donc $k = 0{,}356$ L.mol^{-1}.s^{-1}.

14) Détermination de l'énergie d'activation.

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

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 $\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{R.T}$. Ainsi en traçant $\ln(k) = f(\frac{1}{T})$ on obtient une droite de pente $\frac{-Ea}{R.T}$

14.4) La régression linéaire de $\ln(k) = f(\frac{1}{T})$ à l'aide de la calculatrice donne $\ln(k) = 18{,}5 - 6206.\frac{1}{T}$ avec un coefficient de corrélation de 0,999.

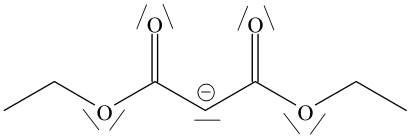
On a bien une droite et par identification $\frac{-Ea}{R} = -6206$ K. D'où Ea = −6206*8,314 = 51,6 kJ.mol^{-1}.

Partie D. Application en synthèse organique

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

16) Formation de **A**.

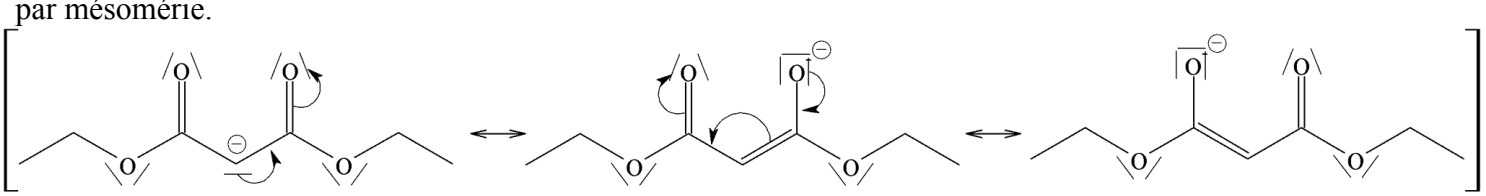
16.1) Formule de **A** :



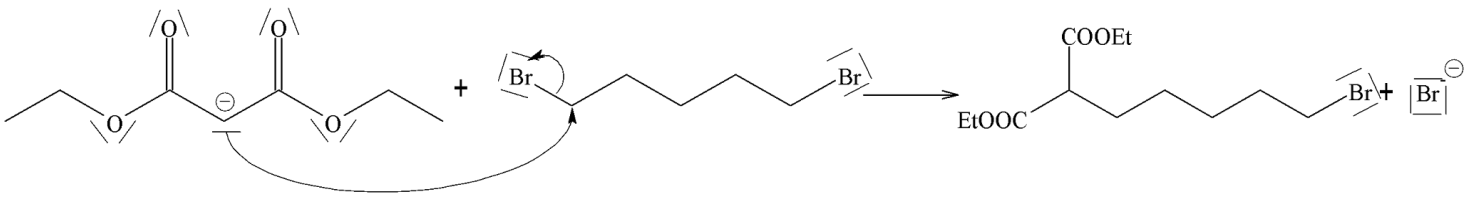
16.2) EtO^- est une base forte arrachant l'hydrogène en α des 2 fonctions esters.

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.

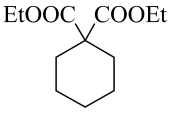


17)

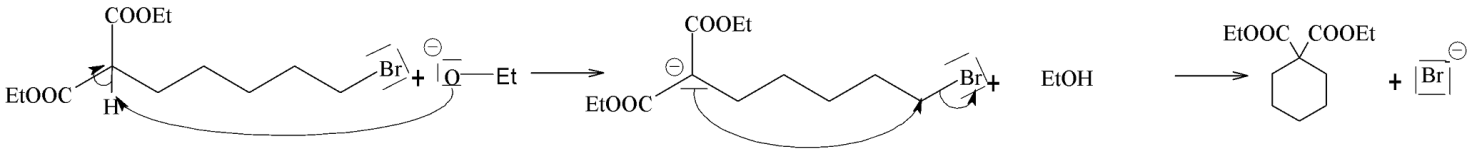


18) Réaction intramoléculaire.

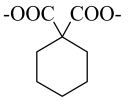
18.1) Formule de **C** :



18.2)



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



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

