

SCIENCES PHYSIQUES

Durée : 3 heures

L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Chaque candidat est responsable de la vérification de son sujet d'épreuve : pagination et impression de chaque page. Ce contrôle doit être fait en début d'épreuve. En cas de doute, il doit alerter au plus tôt le chef de centre qui vérifiera et éventuellement remplacera son sujet.

CHIMIE.

Les parties A, B, C et D sont indépendantes.

M désigne la masse molaire d'un composé et d représente sa densité.

Données :

Correspondance : T (en K) = θ (en °C) + 273

Constante du gaz parfait $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

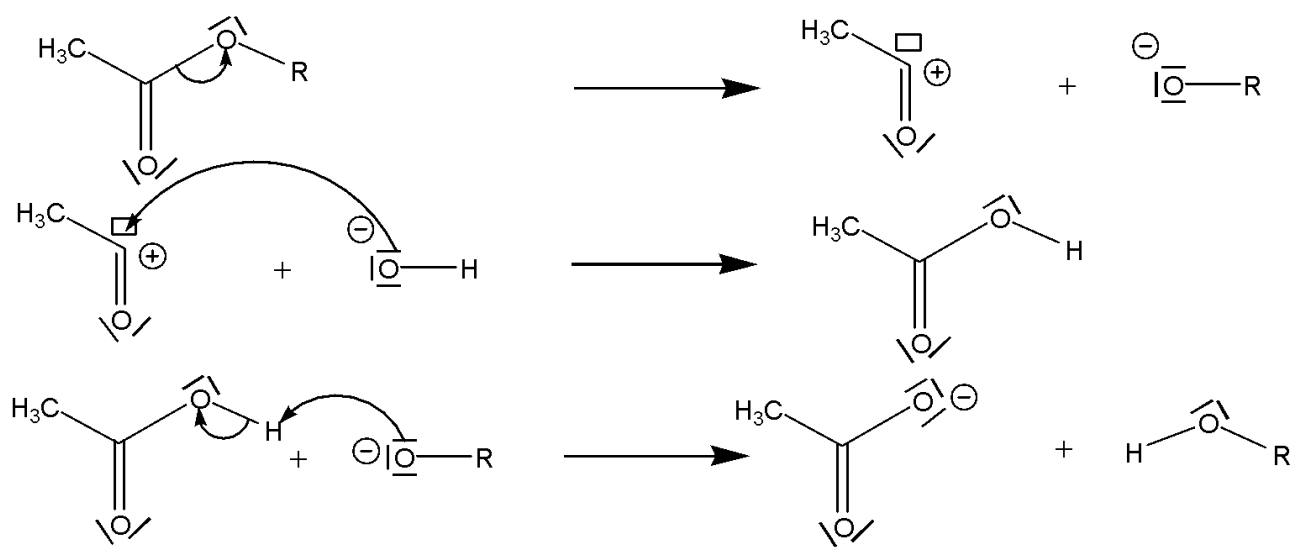
Quelques aspects de la réaction saponification

Partie A. Étude du mécanisme de la réaction

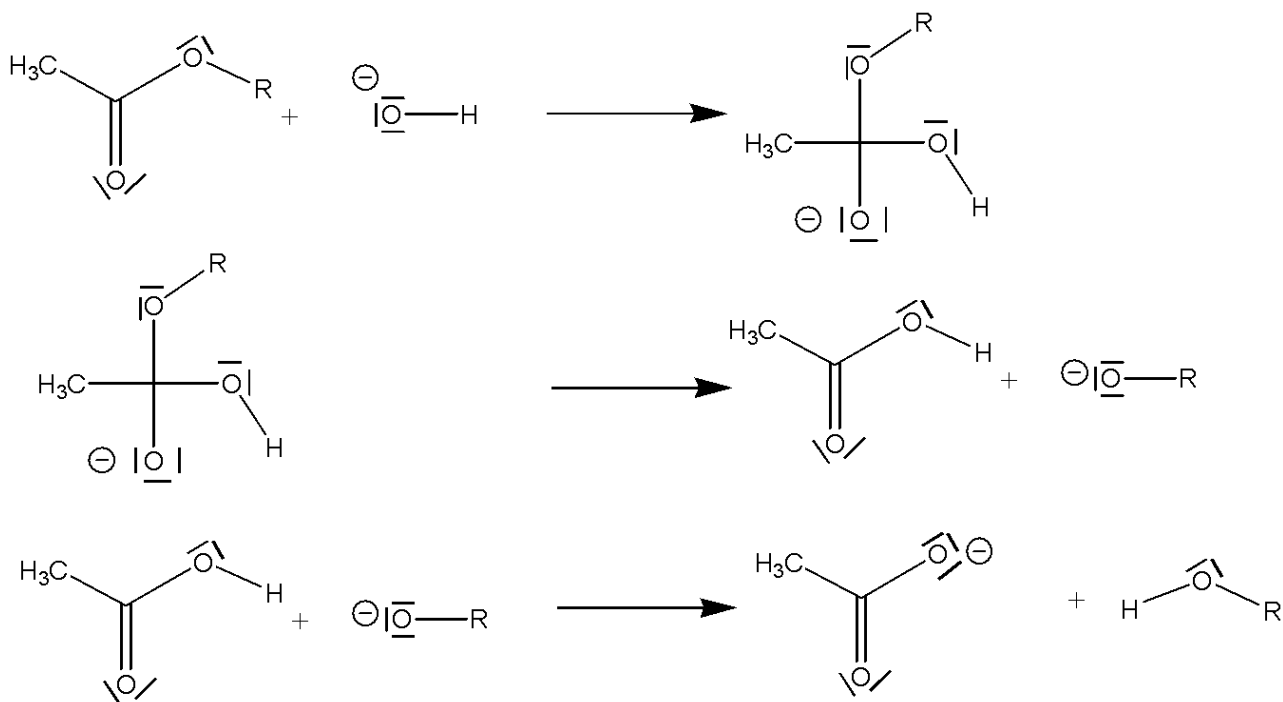
La réaction de saponification est l'hydrolyse basique des esters d'acides carboxyliques. On peut envisager quatre mécanismes réactionnels pour interpréter cette réaction. Les deux premiers font intervenir une coupure acyle $\text{CH}_3\text{CO-O}$, les deux autres une coupure alkyle O-R .

Pour chacun de ces mécanismes, on supposera que la première étape est l'étape cinétiquement déterminante et on notera k la constante de vitesse de cette étape.

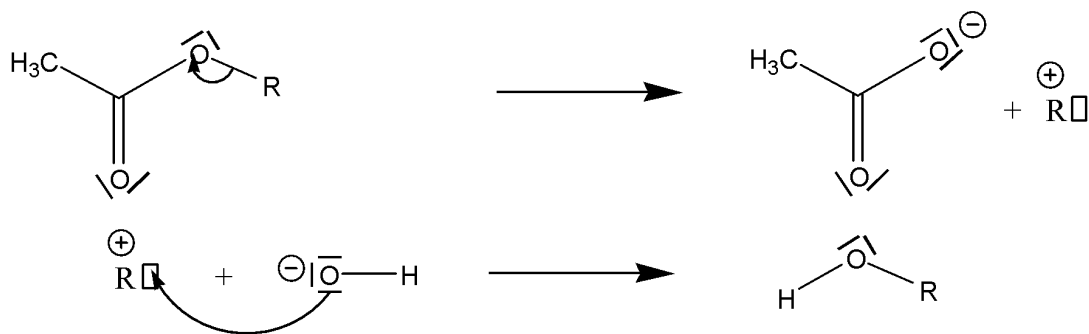
Mécanisme n°1 :



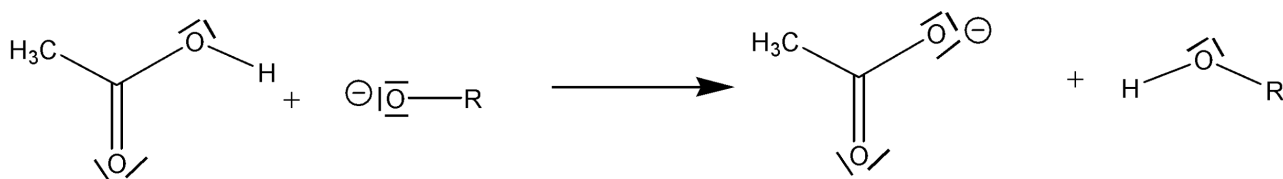
Mécanisme n°2 :



Mécanisme n°3 :



Mécanisme n°4 :



1. Écrire l'équation bilan de la réaction commune à ces quatre mécanismes.

2. Recopier sur la copie les mécanismes n°2 et n°4 et les compléter en représentant les flèches modélisant le déplacement des doublets électroniques.

La bibliographie donne les constatations expérimentales suivantes :

- ✓ L'utilisation de $^{18}\text{OH}^-$ conduit à retrouver l'oxygène marqué (^{18}O) dans l'anion éthanoate et non dans l'alcool.
- ✓ La saponification des esters contenant un atome de carbone asymétrique dans le groupe noté R et lié à l'atome d'oxygène se fait avec rétention de configuration.

✓ L'ordre global de la réaction est 2 (1 pour l'ester, 1 pour la base).

3. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la première constatation expérimentale ? Argumenter brièvement.

4. Que signifie « avec rétention de configuration » ?

5. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la deuxième constatation expérimentale ? Argumenter brièvement.

6. Qu'est-ce que l'ordre global d'une réaction ?

7. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la troisième constatation expérimentale ? Argumenter brièvement.

8. En conclusion, quel est le seul mécanisme qui satisfait aux constatations expérimentales.

Partie B. Stœchiométrie de la réaction de saponification

On prépare un volume $V_a = 100$ mL d'une solution de soude notée **S** de concentration voisine de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un mélange équimolaire éthanol/eau.

9. On prélève un volume $V_b = 50,0$ mL de cette solution **S** que l'on place dans un ballon monocol surmonté d'un réfrigérant. Sous agitation, on introduit un volume $V_c = 2,00$ mL d'éthanoate d'éthyle ($M = 88,1 \text{ g.mol}^{-1}$, $d = 0,902$), puis on chauffe à reflux pendant 30 min.

9.1. Faire le schéma annoté du montage.

9.2. Quel est l'intérêt du chauffage à reflux ?

9.3. Quelle est l'équation de la réaction qui a lieu lors du chauffage ?

9.4. Calculer les quantités de matière d'ester et d'ion hydroxyde introduites initialement. En déduire le réactif limitant.

10. On introduit le volume $V_d = 50,0$ mL restant de la solution **S** dans un bécher et on ajoute un volume $V_e = 100$ mL d'eau. On dose le mélange résultant par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 1,00 \text{ mol.L}^{-1}$ en réalisant un suivi pH-métrique. On obtient la courbe de dosage n°1 où, en abscisse, on porte le volume V (exprimé en mL) de la solution de soude versée et, où, en ordonnée, on superpose le pH et sa dérivée par rapport au volume.

10.1. Quelles électrodes sont utilisées lors d'un suivi pH-métrique ? Préciser le rôle de chacune d'entre elles.

10.2. Indiquer l'équation de la réaction de dosage qui a lieu et dans quel domaine de volume d'acide versé.

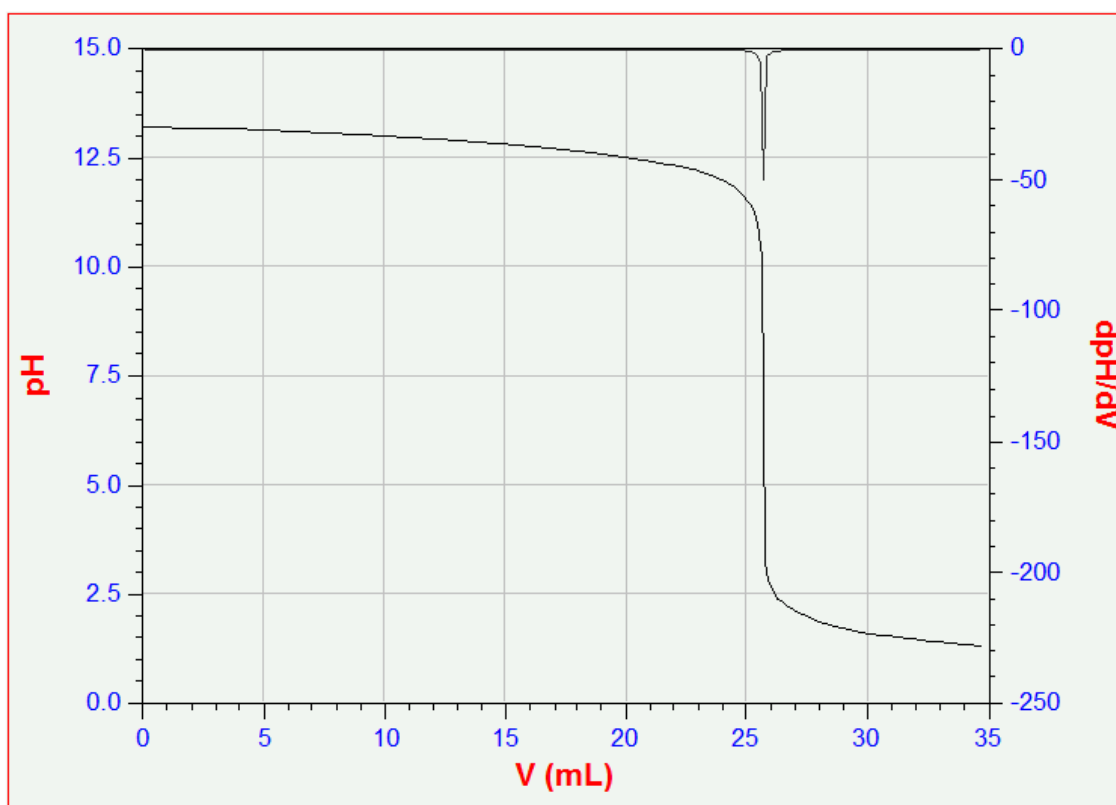
10.3. Calculer la concentration en ion hydroxyde de la solution **S**.

11. À l'issue du chauffage à reflux, on transfère le mélange dans un bécher auquel on ajoute 100 mL d'eau et on dose le mélange obtenu par la même solution d'acide chlorhydrique que précédemment. On obtient la courbe de dosage n°2 qui adopte le même système d'axes que la courbe n°1.

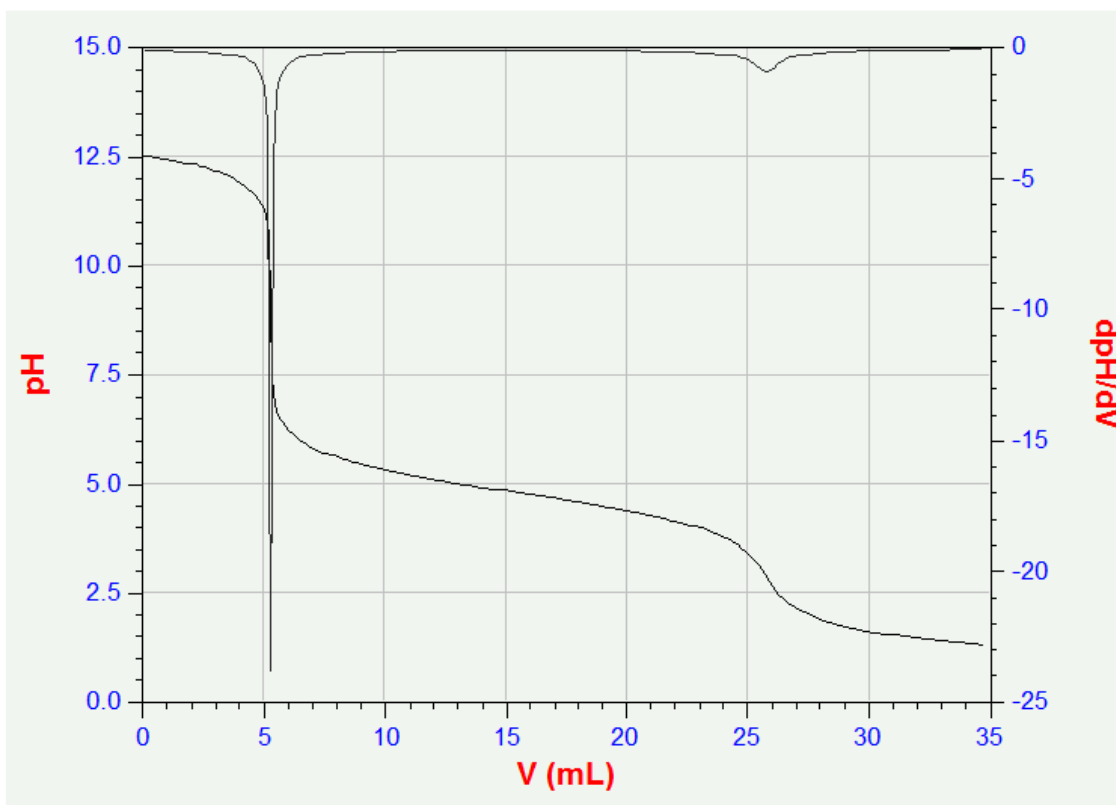
11.1. Indiquer les équations des réactions de dosage qui ont lieu en précisant dans quel domaine de volume d'acide versé.

11.2. Calculer la quantité de matière d'anion éthanoate formé.

11.3. En déduire le rendement de la réaction de saponification. Conclure quant au caractère quantitatif ou non de cette réaction.



Courbe de dosage n°1



Courbe de dosage n°2

Partie C. Étude cinétique de la réaction de saponification

12. On souhaite déterminer par conductimétrie, l'ordre global de la réaction de saponification du propanoate d'éthyle, ainsi que l'énergie d'activation de la réaction.

Étude théorique

On note :

- ✓ a la concentration initiale en ester et b la concentration initiale en ion hydroxyde ;
- ✓ x l'avancement volumique de la réaction ;
- ✓ α l'ordre partiel en ester et β l'ordre partiel en ion hydroxyde ;
- ✓ n l'ordre global de la réaction ;
- ✓ k la constante de vitesse ;
- ✓ $\lambda_{\text{Na}^+}^0$, $\lambda_{\text{OH}^-}^0$ et $\lambda_{\text{P}^-}^0$ les conductivités ioniques limites molaires des ions sodium, hydroxyde et propanoate.

12.1. Exprimer la vitesse volumique de la réaction en fonction de la constante de vitesse, des concentrations initiales, de l'avancement volumique et des ordres partiels.

12.2. Établir l'équation différentielle sur x en fonction de k , a , b , α et β .

12.3. La simplifier en supposant que l'ester et l'ion hydroxyde sont introduits en proportions stœchiométriques. On l'exprimera en fonction de k , a et n .

Cette simplification demeure valable pour la suite des questions 12.

12.4. En faisant l'hypothèse d'un ordre global de 2, intégrer l'équation différentielle

précédente et montrer que $\frac{x}{a-x} = a.k.t$.

12.5. Exprimer en fonction des conductivités limites molaires, de la concentration initiale a et de l'avancement volumique, la conductivité initiale notée $\gamma(0)$, la conductivité à un instant t notée $\gamma(t)$ et la conductivité finale, en admettant que la réaction soit totale, notée $\gamma(\infty)$.

12.6. Exprimer $\frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)}$ en fonction de a et x .

12.7. En déduire l'expression de $\frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)}$ en fonction de a , k et t .

Étude expérimentale

13. Dans un ballon équipé d'un thermomètre et d'une cellule de conductimétrie et placé dans un bain d'huile thermostaté, on introduit un volume $V_1 = 100$ mL d'une solution de soude obtenue en dissolvant une masse $m = 100$ mg d'hydroxyde de sodium ($M = 40,0$ g.mol⁻¹) dans V_1 . On porte le mélange à la température souhaitée notée θ . On lit alors la conductivité initiale $\gamma(0)$ et on introduit un volume $V_2 = 287$ μ L de propanoate d'éthyle ($M = 102$ g.mol⁻¹, $d = 0,887$). On déclenche le chronomètre et on note toutes les 10 s pendant 3 min la valeur de la conductivité $\gamma(t)$. On laisse ensuite la réaction se poursuivre pendant 1 h et on note la conductivité, qui ne varie plus, $\gamma(\infty)$.

13.1. Vérifier que l'ester et l'ion hydroxyde sont introduits en proportions stœchiométriques.

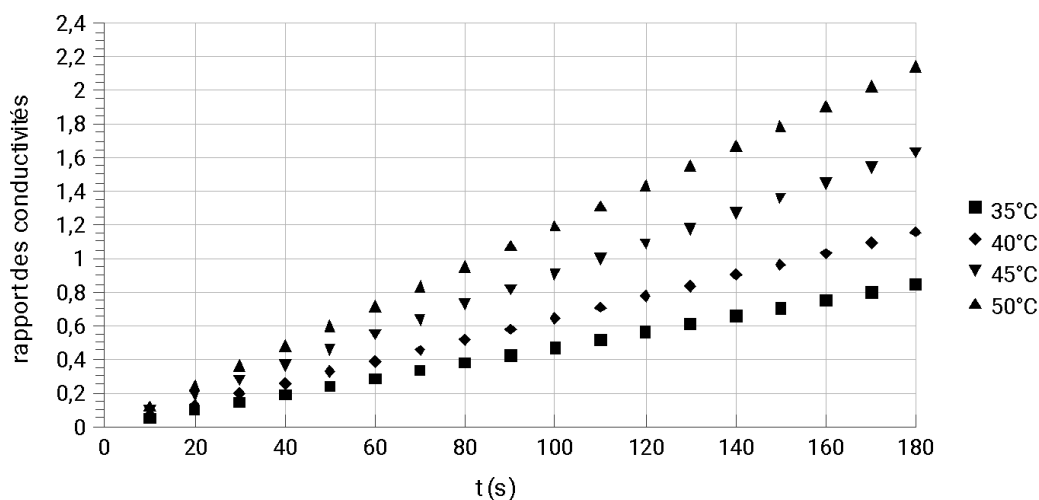
13.2. Quel est l'intérêt d'introduire un si petit volume V_2 d'ester pur dans V_1 plutôt que d'utiliser une solution diluée d'ester.

On réalise cette manipulation pour quatre températures différentes : 35°C, 40°C, 45°C et 50°C.

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

On trace $f(t) = \frac{\gamma(0) - \gamma(t)}{\gamma(t) - \gamma(\infty)}$ en fonction de t .

On obtient les courbes suivantes :



13.3. Que conclure de l'obtention de droites ?

13.4. Calculer la constante de vitesse k de la réaction à 45°C en précisant son unité.

Détermination de l'énergie d'activation

14.1. Rappeler l'expression de la constante de vitesse k selon la loi d'Arrhenius.

14.2. Quelle signification physique peut-on donner à l'énergie d'activation ?

Les valeurs de la constante de vitesse selon la température sont rapportées dans le tableau suivant, où l'unité de la constante de vitesse k est celle trouvée à la question **13.4.** en conservant les unités de l'énoncé.

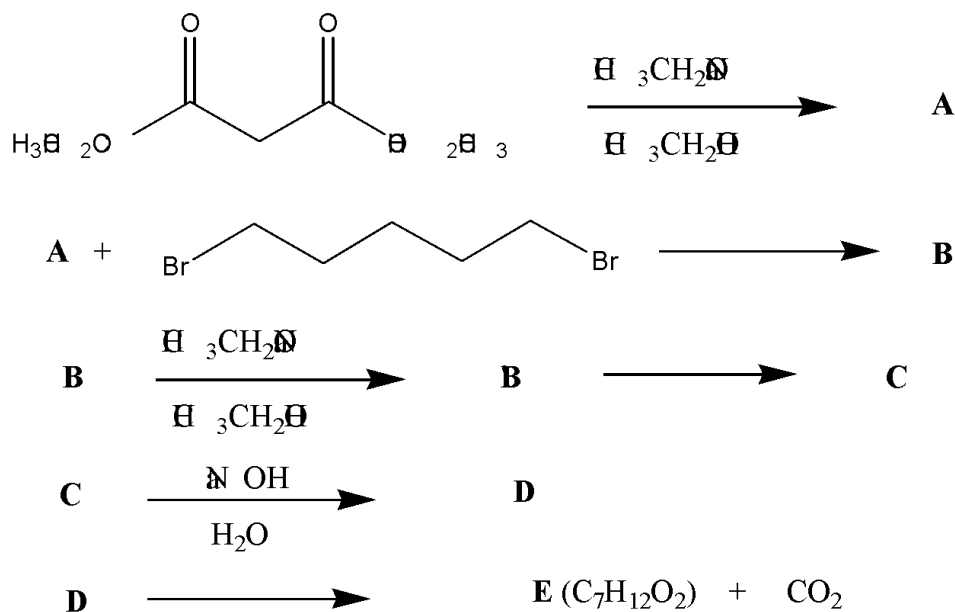
θ (°C)	35	40	45	50
k	0,188	0,257	cf. 13.4.	0,477

14.3. Afin de déterminer l'énergie d'activation, il est commode de tracer $\ln(k)$ en fonction de $1/T$. Préciser pourquoi.

14.4. Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

Partie D. Application en synthèse organique

Soit la suite de réactions suivantes :



15. Comment se nomme cette synthèse ?

16. Formation de A

16.1. Donner la formule de l'anion A.

16.2. Quel est le rôle de l'éthanolate de sodium ?

16.3. Pourquoi n'utilise-t-on pas de l'hydroxyde de sodium, NaOH ?

16.4. Justifier le caractère acide de l'atome d'hydrogène en α des fonctions esters du composé de départ.

17. Proposer un mécanisme pour la formation de B en ne faisant intervenir qu'une molécule de A et une molécule de dérivé dibromé.

18. C résulte d'une seconde réaction similaire à celle qui a donné B, mais cette étape est désormais intramoléculaire.

18.1. Donner la formule de C.

18.2. Proposer un mécanisme pour la formation de C.

19. Donner la formule de D.

20. Rappeler les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir E et donner la formule de E.

