2004/09Antilles EXERCICE II. HYDROLYSE BASIQUE DES ESTERS (6,5 points)

1. Cinétique de la saponification du méthanoate d'éthyle

On étudie la cinétique de la réaction d'hydrolyse basique d'un ester, le méthanoate d'éthyle par la mesure de la conductance du mélange de méthanoate d'éthyle et de solution d'hydroxyde de sodium NaOH (ou soude) en fonction du temps.

Protocole expérimental :

On verse dans un becher une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration $C_0 = 1{,}00.10^{-2}$ *mol . dm* $^{-3}$.
On plonge la cellule conductimétrique dans la solution et on met en marche l'agitation.
On mesure la conductance initiale G_0 *à un instant que l'on désigne par* t_0.
On ajoute alors rapidement le méthanoate d'éthyle, en quantité égale à celle de la soude initiale.
On mesure la conductance de la solution en fonction du temps. Les mesures sont reportées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Mesures des conductances et calculs de l'avancement en fonction du temps :

t (min)	*0*	*3*	*6*	*9*	*12*	*15*	*45*	*Fin de réaction*
G (mS)	*?*	*2,16*	*1,97*	*1,84*	*1,75*	*1,68*	*1,20*	*1,05*
Avancement x (mmol)	*0*	*0,46*	*0,72*	*0,90*	*1,00*	*1,10*	*1,70*	*2,00*

Données :

L'équation de la réaction étudiée est :

$$HCO_2-CH_2-CH_3 \;+\; HO^- \;=\; HCO_2^- \;+\; CH_3-CH_2-OH$$

À un instant t la conductance du mélange est donnée par la relation :

$$G_t = k\times(\lambda_{Na^+}\times[Na^+] + \lambda_{HO^-}\times[HO^-] + \lambda_{HCO_2^-}\times[HCO_2^-])$$

avec k la constante de cellule, $k = \dfrac{S}{l} = 0{,}01$ *m et* λ *la conductivité molaire ionique.*

Les conductivités molaires ioniques de quelques ions à 25°C sont données dans le tableau ci-dessous :

ion	$Na^+_{(aq)}$	$HO^-_{(aq)}$	$HCO_2^-{}_{(aq)}$
en S.m².mol^{-1}	$5{,}01.10^{-3}$	$19{,}9.10^{-3}$	$5{,}46.10^{-3}$

Remarques :

Le volume de méthanoate d'éthyle est négligeable devant le volume V d'hydroxyde de sodium.
Le volume du mélange est égal à 200 cm^3 *et la concentration* $C_0 = 1{,}00.10^{-2}$ *mol.dm* $^{-3}$.
La solution d'hydroxyde de sodium étant nettement basique on négligera la présence des ions H_3O^+ *devant les autres ions du mélange réactionnel.*

Questions :

Soient n_0 *la quantité de matière initiale d'ions hydroxyde et d'ions sodium et* n_0 *la quantité de matière initiale de méthanoate d'éthyle.*

1.1. On considère la solution d'hydroxyde de sodium de volume V à l'instant t_0.

1.1.1. Donner la concentration des ions dans cette solution à cet instant.

1.1.2. Montrer que la conductance G_0 peut s'écrire : $G_0 = \frac{k}{V} . n_0 . (\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-})$ **(1)**

1.1.3. En utilisant les unités conventionnelles du Système International, calculer la valeur de G_0.

1.2. On note x, l'avancement de la réaction à un instant t. Compléter le tableau d'avancement qui figure sur l'annexe 2 en indiquant les quantités de matière en fonction de x. **L'annexe 2 est à rendre avec la copie.**

1.3. On étudie la conductance de la solution en fonction du temps.

1.3.1. Montrer que la conductance du mélange à un instant t en fonction des quantités de matière initiales et de l'avancement x peut s'écrire :

$$G_t = \frac{k}{V} [\lambda_{Na^+} . n_0 + \lambda_{HO^-} . (n_0 - x) + \lambda_{HCO_2^-} . x] \quad \textbf{(2)}$$

On veut montrer que la mesure de la conductance G_t permet de connaître l'avancement x en établissant une relation simple entre G_t et x.

1.3.2. Simplifier l'expression **(2)** pour montrer qu'on peut écrire G_t sous la forme $G_t = a.x + b$ **(3)**, a et b étant des constantes qui contiennent les conductivités molaires ioniques et les quantités de matière initiales n_0.

1.3.3. À quelle grandeur correspond le coefficient b ? Quel est le signe de la constante a ?

1.3.4. Quelle serait l'allure de la représentation graphique G_t en fonction de x (relation **(3)**) ?

1.4. La relation (3) a permis de calculer les valeurs de l'avancement x qui sont indiquées dans le tableau 1 précédent.

1.4.1. Tracer la courbe donnant les variations de x en fonction du temps.
On prendra comme échelle en abscisse 1 cm pour 3 min et en ordonnée 1 cm pour 0,20 mmol.

1.4.2. Donner la définition de la vitesse volumique de la réaction et préciser comment on la déterminerait à un instant t.

1.4.3. Comment varie la vitesse de la réaction étudiée ?

1.4.4. Définir le temps de demi-réaction. Évaluer graphiquement ce temps.

2. Quelques réactions de saponification

L'hydrolyse basique des esters est utilisée dans l'industrie pour préparer des alcools à partir des substances naturelles. Elle connaît aussi des applications dans le domaine médical mais la principale reste toutefois la fabrication des savons.

Le palmitate d'hexadécyle est le principal constituant du blanc de baleine (cire animale). Berthelot préparait l'alcool cétylique (hexadécanol) par saponification du blanc de baleine. Au cours de cette réaction, il se forme aussi le palmitate de sodium de formule $CH_3–(CH_2)_{14}–COONa$.

Certains fils de suture utilisés en chirurgie sont des polyesters de l'acide lactique. Leur hydrolyse dans l'organisme permet de les résorber sans danger car l'hydrolyse redonne l'acide lactique $CH_3–CH(OH)–CO_2H$.

Questions :

2.1. Reconnaître et nommer dans chacun des composés ci-dessous les fonctions organiques.

hexadécanol	acide lactique	palmitate d'hexadécyle
$C_{15}H_{31}CH_2OH$	$CH_3–CH(OH)–CO_2H$	$CH_3–(CH_2)_{14}–COO–(CH_2)_{15}–CH_3$

2.2. On réalise la réaction de saponification du palmitate d'hexadécyle.

2.2.1. Montrer que la réaction conduit à la formation du palmitate de sodium : $CH_3–(CH_2)_{14}–COONa$.

2.2.2. Définir les termes hydrophile et hydrophobe. Indiquer les parties hydrophile et hydrophobe dans la formule de l'ion $CH_3–(CH_2)_{14}–COO^-$

ANNEXE 2 à rendre avec la copie

Tableau 2 : Tableau d'avancement

équation chimique		$H–CO_2–CH_2–CH_3$ +	HO^-	=	HCO_2^-	+ $CH_3–CH_2–OH$
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
État initial	0	n_0	n_0		0	0
État intermédiaire	x					