Hydrolyse basique des esters

Bac S 2004 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 Donner la concentration des ions présents dans la solution d'hydroxyde de sodium à l'instant t_0.

Données utiles $C_0 = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

La soude contient les ions Na^+ et HO^-, apportés en quantités égales : chaque ion a la concentration de la solution.

$$[\text{Na}^+] = [\text{HO}^-] = C_0 = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

COMPRENDRE
$1\ \text{dm}^3 = 1\ \text{L}$: la concentration du sujet est simplement en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Les ions H_3O^+ sont négligés, comme l'indique l'énoncé.

1.1.2 Montrer que la conductance initiale s'écrit $G_0 = \dfrac{k}{V} n_0 \left(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}\right)$ (1).

À t_0, il n'y a pas encore d'ion méthanoate : $[\text{HCO}_2^-] = 0$. La relation de l'énoncé devient

$$G_0 = k\left(\lambda_{\text{Na}^+}[\text{Na}^+] + \lambda_{\text{HO}^-}[\text{HO}^-]\right)$$

Or $[\text{Na}^+] = [\text{HO}^-] = \dfrac{n_0}{V}$, donc en factorisant :

$$G_0 = \frac{k}{V} n_0 \left(\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{HO}^-}\right)$$

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

Données utiles $k = 0{,}01$ m ; $V = 200\ \text{cm}^3$; $C_0 = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\lambda_{\text{Na}^+} = 5{,}01 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; $\lambda_{\text{HO}^-} = 19{,}9 \times 10^{-3}\ \text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$

Quantité initiale : $n_0 = C_0 V = 1{,}00 \times 10^{-2} \times 0{,}200 = 2{,}00 \times 10^{-3}$ mol.

Volume en unité SI : $V = 200\ \text{cm}^3 = 2{,}00 \times 10^{-4}\ \text{m}^3$.

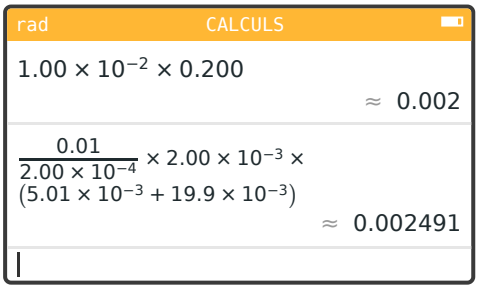
$$G_0 = \frac{0{,}01}{2{,}00 \times 10^{-4}} \times 2{,}00 \times 10^{-3} \times (5{,}01 \times 10^{-3} + 19{,}9 \times 10^{-3})$$

$$G_0 = 2{,}49 \times 10^{-3}\ \text{S} = 2{,}49\ \text{mS}$$

PIÈGE
Laisser V en litres ou C_0 en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: les λ sont en $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, il faut des m^3. L'erreur donne un résultat mille fois trop petit.

COMPRENDRE
On garde trois chiffres significatifs, comme C_0, les λ et les conductances du tableau 1, même si k est écrit avec un seul chiffre.

À LA CALCULATRICE



1.2 Compléter le tableau d'avancement de l'annexe 2 en indiquant les quantités de matière en fonction de x.

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : chaque réactif perd x, chaque produit gagne x.

État intermédiaire : $n_0 - x$; $n_0 - x$; x ; x

Équation chimique		$HCO_2–CH_2–CH_3$ + HO^- = HCO_2^- + $CH_3–CH_2–OH$			
État initial	0	n_0	n_0	0	0
État intermédiaire	x	$n_0 - x$	$n_0 - x$	x	x

1.2 · Annexe 2 complétée (quantités de matière en mol)

1.3.1 Montrer que la conductance à un instant t s'écrit $G_t = \frac{k}{V}\left[\lambda_{Na^+}\, n_0 + \lambda_{HO^-}\,(n_0 - x) + \lambda_{HCO_2^-}\, x\right]$ (2).

D'après le tableau d'avancement, dans le volume V constant :

- Na^+ est spectateur : $[Na^+] = \frac{n_0}{V}$;
- $[HO^-] = \frac{n_0 - x}{V}$;
- $[HCO_2^-] = \frac{x}{V}$.

On remplace dans $G_t = k\left(\lambda_{Na^+}[Na^+] + \lambda_{HO^-}[HO^-] + \lambda_{HCO_2^-}[HCO_2^-]\right)$ et on met $\frac{1}{V}$ en facteur :

$$G_t = \frac{k}{V}\left[\lambda_{Na^+}\, n_0 + \lambda_{HO^-}\,(n_0 - x) + \lambda_{HCO_2^-}\, x\right]$$

COMPRENDRE
L'ester et l'éthanol sont des molécules, non des ions : ils ne conduisent pas le courant et n'apparaissent pas dans G_t.

1.3.2 Simplifier l'expression (2) pour écrire G_t sous la forme $G_t = a\,x + b$ (3), où a et b sont des constantes.

On développe puis on regroupe les termes en x :

$$G_t = \frac{k}{V}\left(\lambda_{HCO_2^-} - \lambda_{HO^-}\right)x + \frac{k}{V}\,n_0\left(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}\right)$$

$G_t = a\,x + b$ avec $a = \frac{k}{V}\left(\lambda_{HCO_2^-} - \lambda_{HO^-}\right)$ et $b = \frac{k}{V}\,n_0\left(\lambda_{Na^+} + \lambda_{HO^-}\right)$

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

Données utiles $\lambda_{HO^-} = 19{,}9 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$; $\lambda_{HCO_2^-} = 5{,}46 \times 10^{-3}\ S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

L'expression de b est celle de la relation (1) : b est la conductance initiale G_0 (valeur de G_t pour $x = 0$).

Comme $\lambda_{HCO_2^-} < \lambda_{HO^-}$, la différence $\lambda_{HCO_2^-} - \lambda_{HO^-}$ est négative, et $\frac{k}{V} > 0$.

$b = G_0$ et $a < 0$

COMPRENDRE
Chaque ion HO^- consommé est remplacé par un ion HCO_2^- presque quatre fois moins conducteur : la conductance ne peut que baisser, ce que montre le tableau 1.

1.3.4 Quelle serait l'allure de la représentation graphique de G_t en fonction de x ?

$G_t = a\,x + b$ est une fonction affine de x, de coefficient directeur a négatif.

Une droite décroissante, d'ordonnée à l'origine G_0.

PIÈGE
Répondre « une droite passant par l'origine » : $b = G_0$ n'est pas nul, la fonction est affine et non linéaire.

1.4.1 Tracer la courbe donnant les variations de x en fonction du temps (1 cm pour 3 min ; 1 cm pour 0,20 mmol).

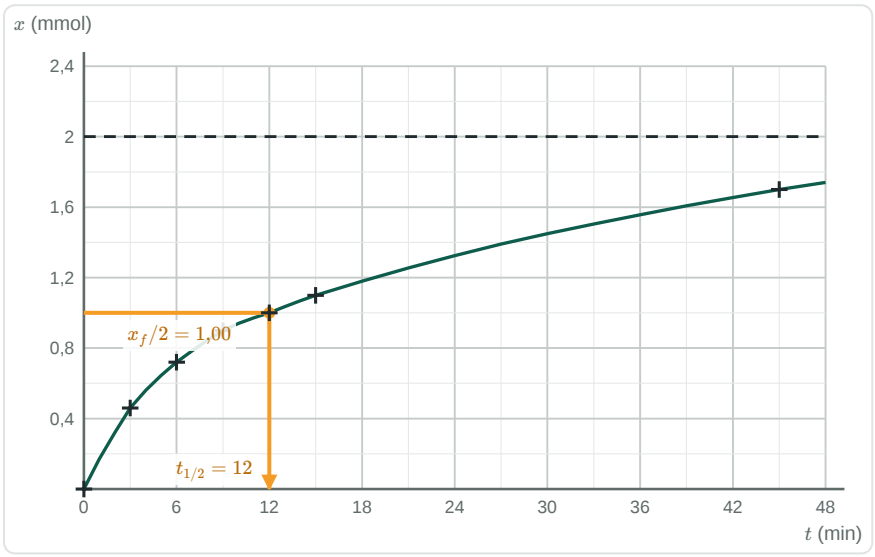
Données utiles tableau 1 : $x = 0$; 0,46 ; 0,72 ; 0,90 ; 1,00 ; 1,10 ; 1,70 mmol aux dates 0 ; 3 ; 6 ; 9 ; 12 ; 15 ; 45 min ; fin de réaction : $x_f = 2{,}00$ mmol

On place les sept points du tableau 1, puis on trace à main levée une courbe régulière passant au plus près des points, sans les relier à la règle.

La courbe part de l'origine, croît de moins en moins vite et tend vers l'asymptote horizontale $x_f = 2{,}00$ mmol.

Courbe croissante, de pente décroissante, qui tend vers $x_f = 2{,}00$ mmol (voir figure).

MÉTHODE
Sur un graphique : axes fléchés avec grandeur et unité, échelle imposée respectée, points marqués par des croix, courbe lissée. Tracer aussi l'asymptote x_f, utile pour le temps de demi-réaction.



1.4.1 · Avancement x en fonction du temps, avec la lecture de $t_{1/2}$

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

La vitesse volumique de réaction est la dérivée de l'avancement par rapport au temps, divisée par le volume V du mélange réactionnel :

$$v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$$

$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$ à la date t.

On trace la tangente à la courbe à la date t, on calcule son coefficient directeur, puis on le divise par V.

COMPRENDRE
Le programme actuel définit plutôt la vitesse volumique d'apparition d'un produit, $\frac{\mathrm{d}[\mathrm{P}]}{\mathrm{d}t}$. Ici c'est la même grandeur, puisque $[\mathrm{HCO_2^-}] = \frac{x}{V}$.

MÉTHODE
Coefficient directeur d'une tangente : choisir deux points éloignés sur la droite tracée (pas sur la courbe) et calculer $\frac{x_B - x_A}{t_B - t_A}$, avec les unités des axes.

1.4.3 Comment varie la vitesse de la réaction étudiée ?

La tangente à la courbe $x = f(t)$ est de moins en moins inclinée quand t augmente : son coefficient directeur $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ diminue, et V est constant.

La vitesse de réaction diminue au cours du temps et tend vers zéro.

COMPRENDRE
La concentration des réactifs est un facteur cinétique : l'ester et les ions $\mathrm{HO^-}$ sont consommés, leurs concentrations baissent, la réaction ralentit.

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

Données utiles $x_f = 2{,}00$ mmol (tableau 1)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_f}{2}$.

Ici $\dfrac{x_f}{2} = \dfrac{2{,}00}{2} = 1{,}00$ mmol. Sur la courbe, le point d'ordonnée 1,00 mmol a pour abscisse 12 min.

$t_{1/2} = 12$ min

PIÈGE
Prendre la moitié de la durée totale, ou la moitié de la dernière valeur mesurée (1,70 mmol à 45 min). C'est l'avancement final, 2,00 mmol, que l'on divise par deux.

2.1 Reconnaître et nommer les fonctions organiques présentes dans l'hexadécanol, l'acide lactique et le palmitate d'hexadécyle.

- Hexadécanol $C_{15}H_{31}-CH_2-OH$: groupe hydroxyle $-OH$, fonction **alcool**.
- Acide lactique $CH_3-CH(OH)-CO_2H$: groupe hydroxyle $-OH$, fonction **alcool** ; groupe carboxyle $-CO_2H$, fonction **acide carboxylique**.
- Palmitate d'hexadécyle $CH_3-(CH_2)_{14}-COO-(CH_2)_{15}-CH_3$: groupe $-COO-C$, fonction **ester**.

Alcool ; alcool et acide carboxylique ; ester.

PIÈGE
Dans l'acide lactique, voir deux fonctions alcool : le $-OH$ porté par le carbone du groupe $C{=}O$ fait partie du groupe carboxyle.

2.2.1 Montrer que la saponification du palmitate d'hexadécyle conduit à la formation du palmitate de sodium $CH_3-(CH_2)_{14}-COONa$.

La saponification est l'action des ions hydroxyde, apportés par la soude ($Na^+ + HO^-$), sur l'ester. Elle donne un ion carboxylate et un alcool :

$$CH_3-(CH_2)_{14}-COO-(CH_2)_{15}-CH_3 + HO^-$$
$$\longrightarrow CH_3-(CH_2)_{14}-COO^- + CH_3-(CH_2)_{15}-OH$$

L'alcool formé est l'hexadécanol. L'ion palmitate $CH_3-(CH_2)_{14}-COO^-$ est associé à l'ion sodium Na^+, spectateur.

Il se forme le palmitate de sodium $CH_3-(CH_2)_{14}-COONa$ et l'hexadécanol.

COMPRENDRE
Comme pour le méthanoate d'éthyle de la partie 1 : en milieu basique, l'ester donne l'ion carboxylate, et non l'acide carboxylique. La transformation est alors totale.

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

Hydrophile : qui a de l'affinité pour l'eau, donc qui s'entoure facilement de molécules d'eau. Hydrophobe : qui n'a pas d'affinité pour l'eau (mais en a pour les graisses).

- Partie hydrophile : le groupe carboxylate $-COO-$, chargé.
- Partie hydrophobe : la longue chaîne carbonée $CH_3-(CH_2)_{14}-$.

$-COO-$: tête hydrophile ; $CH_3-(CH_2)_{14}-$: chaîne hydrophobe.

COMPRENDRE
Cette double affinité explique l'action du savon : la chaîne se fixe dans la graisse, la tête chargée reste dans l'eau, et la salissure est entraînée au rinçage.