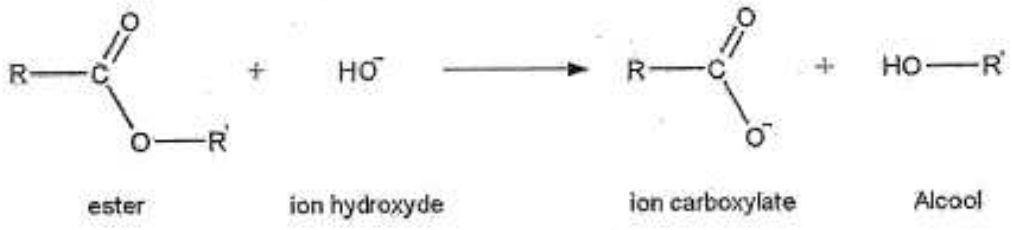
EXERCICE I. HYDROLYSES DES ESTERS (6,5 points)

L'hydrolyse d'un ester conduit à un état d'équilibre chimique pour lequel coexistent un acide carboxylique, un alcool, l'ester et de l'eau.
Lors d'une hydrolyse basique, le réactif utilisé est une solution aqueuse contenant des ions hydroxyde (solution d'hydroxyde de sodium par exemple). L'équation générale d'une réaction d'hydrolyse basique est la suivante :

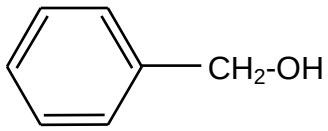


L'ion carboxylate, contrairement à l'acide carboxylique formé lors de l'hydrolyse avec de l'eau, est sans effet sur l'alcool de sorte que la réaction inverse d'estérification n'a pas lieu.
Une application de l'hydrolyse basique est l'obtention de savons. En effet, les réactions de saponification ne sont autres que des réactions d'hydrolyse basique à partir de corps gras qui sont des triesters de glycérol.
Les savons, obtenus par précipitation de l'ion carboxylate formé, sont des carboxylate de sodium ou de potassium. Ces derniers composés sont moins solubles dans l'eau salée que dans l'eau.

L'objectif de l'exercice est d'étudier les propriétés de ces différentes réactions.

L'éthanoate de benzyle CH_3-CO_2-CH_2-C_6H_5 est un ester très parfumé extrait du jasmin. On recueille un échantillon presque pur qu'on fractionne en deux parties égales.

Données :

- formule semi-développée de l'alcool benzylique : 

- masse molaire de l'éthanoate de benzyle : 150 g.mol^{-1}

Les parties 1,2 et 3 sont indépendantes.

1. Hydrolyse d'un ester

La première moitié de l'échantillon précédent est introduite dans un ballon avec une quantité de matière égale d'eau et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Ce ballon, équipé d'un chauffage à reflux, est placé au bain marie. La constante d'équilibre K de la réaction d'hydrolyse qui se produit est égale à 0,25.

1.1. Étude de la réaction d'hydrolyse.

1.1.1. Écrire, en utilisant les formules semi-développées, l'équation de la réaction. Nommer les produits formés.

1.1.2. Donner deux caractéristiques de cette réaction.

1.2. Étude du montage.

1.2.1. Schématiser le montage utilisé. Quel est l'intérêt de ce montage ?

1.2.2. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

1.3. On note n_0 les quantités de matière initiales de réactifs et x_f l'avancement de la réaction dans l'état final.

1.3.1. Compléter littéralement le tableau d'avancement en **annexe I à rendre avec la copie.**

1.3.2. Définir le taux d'avancement τ de la réaction.

1.3.3. Donner l'expression de la constante d'équilibre K. Montrer que

$$K = \frac{\tau^2}{(1-\tau)^2}$$

1.3.4. Vérifier que le rendement de la réaction est pratiquement égal à 33%.

1.4. Comment évolue le rendement de la réaction lorsqu'on extrait l'alcool du milieu réactionnel ?

2. Hydrolyse basique d'un ester.

On fait réagir la deuxième moitié de l'échantillon précédent avec une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium en excès. Le volume V *du mélange réactionnel obtenu est égal à 200 mL. Par dosage de prélèvements successifs de 20,0 mL, on détermine la quantité de matière d'ions hydroxyde restants* $n(HO^-)_{restant}$ *à différentes dates ainsi que l'avancement x de la réaction d'hydrolyse basique. Les résultats sont consignés dans le tableau de* ***l'annexe I à rendre avec la copie****.*

2.1. En exploitant le texte, donner l'intérêt d'une hydrolyse en milieu basique.

2.2. Avancement de la réaction :

2.2.1. En s'aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, écrire la relation entre $n(HO^-)_{restant}$ et l'avancement x de la réaction à la date t.

2.2.2. En déduire les valeurs manquantes de x du tableau de **l'annexe I à rendre avec la copie**, aux dates t = 4 min et 6 min.

2.2.3. Sachant que la masse d'éthanoate de benzyle utilisée pour le mélange réactionnel de volume V = 200 mL, est égale à 10,0 g, déterminer la valeur finale de l'avancement, notée x_f.

2.3. Étude de la cinétique de la réaction :

2.3.1. Définir et déterminer le temps de demi-réaction à partir du **graphique de l'annexe I à rendre avec la copie.**

2.3.2. Comment varie la vitesse de réaction au cours du temps ? Pourquoi ?

2.3.3. Représenter sur le graphique l'allure de la courbe que l'on obtiendrait en chauffant le mélange réactionnel.

3. Obtention d'un savon.

Pour obtenir un savon, on réalise à chaud l'hydrolyse basique du tributyrate de glycéryle ou butyrine avec une solution aqueuse d'hydroxyde de potassium. Pour récupérer le savon, on effectue une opération appelée relargage.
On notera RCOOH l'acide butyrique.

3.1. Écrire la formule semi-développée du glycérol (propan-1,2,3-triol) ainsi que celle du tributyrate de glycéryle.

3.2. Quel est l'intérêt de l'opération de relargage, qui consiste à ajouter de l'eau salée au mélange réactionnel.

ANNEXE I À RENDRE AVEC LA COPIE

1 .Hydrolyse d'un ester

Question 1.3.1.

équation chimique		Ester + H_2O = +			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0				
État intermédiaire	x				
État final	x_f				

2. Hydrolyse basique d'un ester

Question 2.2.2.

Date t (min)	0	2	4	6	8	10	12	14	16
$n(HO^-)_{restant}$ (10^{-3} mol)	10	8,8	7,3	5,8	5,0	4,4	4,2	4,0	3,8
x (10^{-3} mol)	0	1,2			5,0	5,6	5,8	6,0	6,2

Question 2.3.1.

