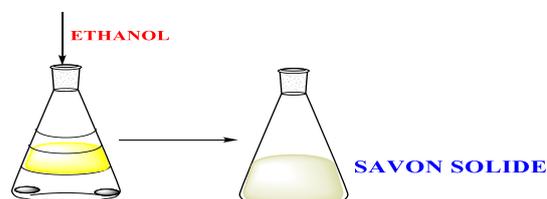
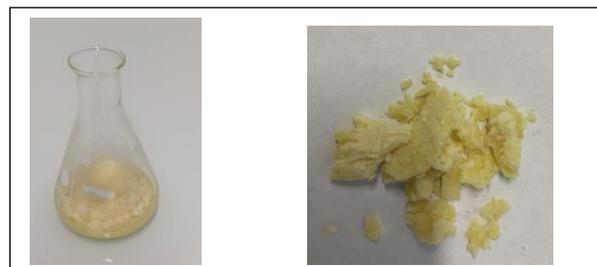
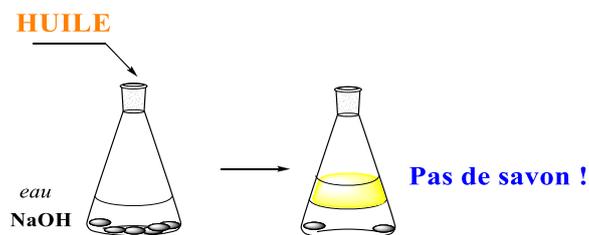


## Première partie : Saponification ; obtention d'un savon

## II. Approche expérimentale



## I2. Interprétation :

L'huile et l'eau ( solution aqueuse de soude) ne sont pas miscibles : les deux réactifs ne se trouvent pas dans la même phase et par conséquent il ne peut pas y avoir de réaction .

L'introduction d'éthanol permet de aux deux réactifs d'entrer en contact .

## Equation bilan de la réaction de saponification :

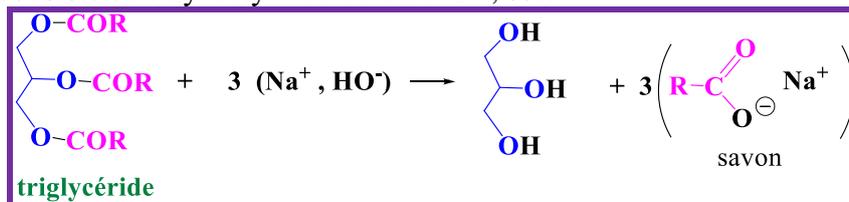
Dans l'huile on trouve des triglycérides qui sont des esters obtenus à partir de l'acide oléique et du glycérol :  
Acide oléique :



► Formation des triglycérides ( réaction d'estérification ) :



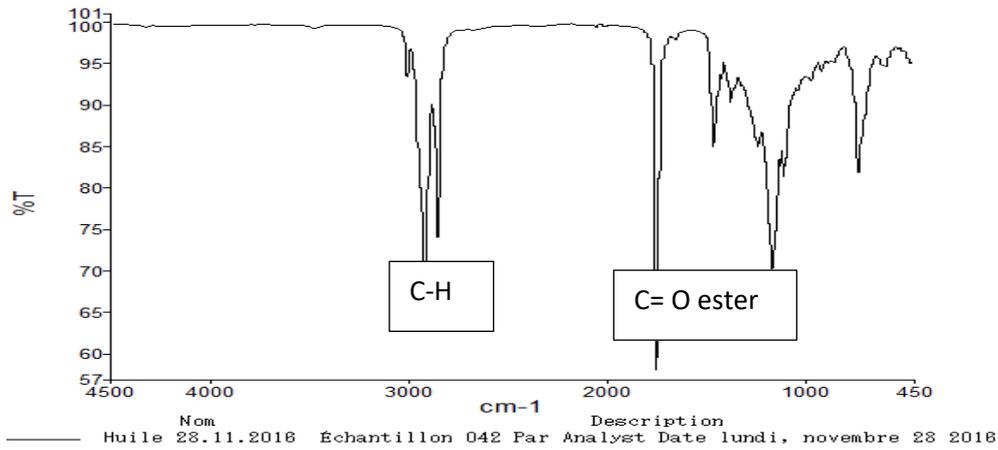
► La saponification consiste en l'hydrolyse de ce triester , soit



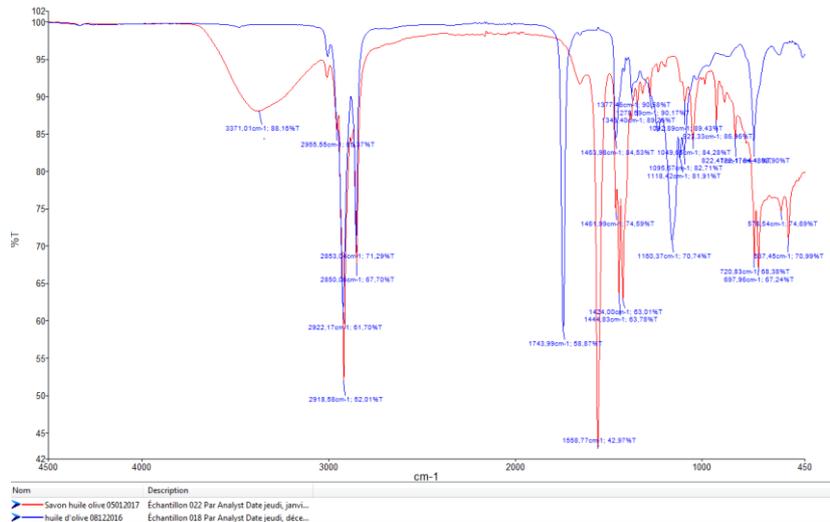
En conclusion , la formule du savon s'écrit :



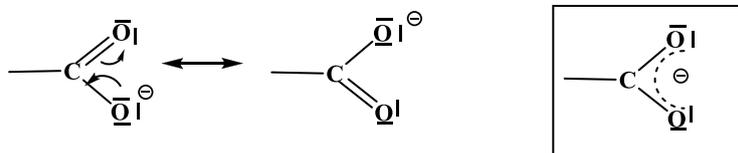
### I3. Spectre IR de l'huile d'olive :



La fréquence de vibration de la liaison C=O est suffisamment différente entre l'ester et l'ion carboxylate que l'IR peut effectivement être utilisée pour suivre la réaction .

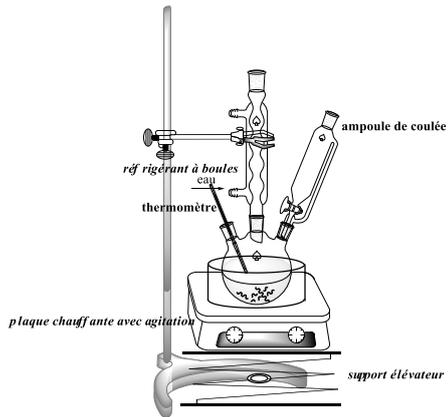


On observe  $\bar{\nu}(C=O \text{ savon}) < \bar{\nu}(C=O \text{ ester})$ , autrement dit la liaison C=O est moins forte dans le savon que dans l'ester. La mésomérie est à l'origine de cette diminution de force. Pour le savon, on a deux formes mésomères avec la même contribution, une liaison C=O est une moyenne entre double et simple :



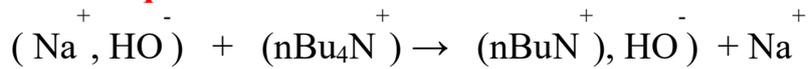
#### I4. Analyse d'un autre protocole expérimental

Schéma du montage



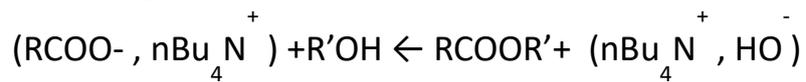
Le bromure de téra-butylammonium est un **agent de transfert de phase** : il assure le transfert de  $\text{HO}^-$  en phase organique selon le schéma :

**Phase aqueuse :**



**TRANSFERT**

**Phase organique**

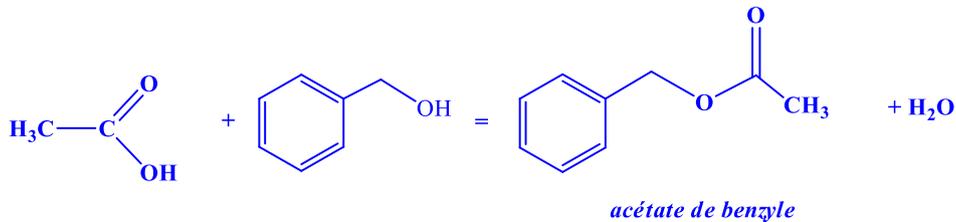


## Deuxième partie : Synthèse d'un ester

1. Que signifie acide acétique « **glacial** » ?

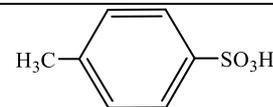
On le surnomme **glacial** à cause de sa tendance à cristalliser dès que la température descend en-dessous de 16,7°C, qui est sa température de fusion.

2. Ecrire l'équation bilan de la réaction réalisée . Indiquer le nom du produit organique formé .



3. L'APTS.

*Acide para toluène sulfonique*



Vérifier que cet acide a été introduit en quantité catalytique .

$$n(\text{APTS}) = \frac{m}{M} = \frac{0,99 * 200 \cdot 10^{-3}}{190,22} = 1,0 \cdot 10^{-3} \quad (0,01 \text{ eq})$$

$$n(\text{alcool benzylique}) = \frac{m}{M} = \frac{10,0 * 1,04}{108,14} = 9,6 \cdot 10^{-2} \quad (1 \text{ eq}) \quad \text{l'APTS est bien introduit en quantité catalytique}$$

$$n(\text{acide acétique}) = \frac{m}{M} = \frac{6,0 * 1,05}{60,0} = 1,05 \cdot 10^{-1} \quad (1,1 \text{ eq})$$

Quel est l'intérêt d'utiliser d'utiliser cet acide ?

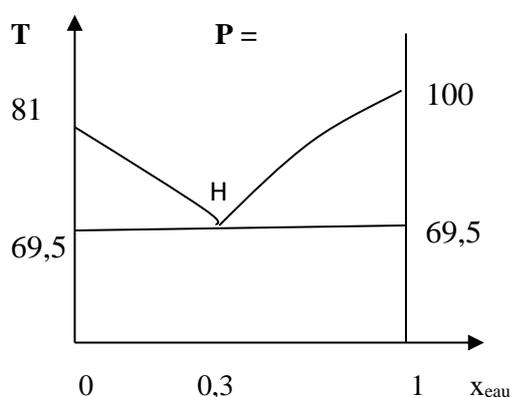
c'est un acide organique ; les autres acides usuels sont utilisés en solution aqueuse , ce qui présente ici l'inconvénient majeur d'introduire de l'eau dans le milieu .

4. Le Dean-Stark

L'eau n'est pas miscible avec le cyclohexane : ils donnent un hétéroazeotrope de coordonnées  $x_{\text{eau}} = 0,3$  et  $T = 69,5^\circ\text{C}$  sous pression atmosphérique .

Donner l'allure du diagramme binaire isobare (  $P = 10^5$  bar ) . Interpréter les observations expérimentales . Justifier l'isolation thermique de la partie inclinée du montage (\*\* sur le schéma)

Quelles doivent être les caractéristiques du solvant organique pour pouvoir utiliser un montage de ce type ?



Lorsque la réaction se produit il se forme de l'eau , non miscible au cyclohexane présent.

• Lors du chauffage du milieu réactionnel , on provoque l'ébullition du mélange hétérogène eau-cyclohexane .

D'après le diagramme cette ébullition se produit pour  $t = 69,5^\circ\text{C}$  et les vapeurs émises ont la composition de H ( soit  $x_{\text{eau}} = 0,3$  ) ; l'eau est ainsi éliminée du milieu réactionnel , ce qui a pour effet d'augmenter le rendement en ester .

D'autre part, les vapeurs parvenues dans le réfrigérant se condensent et refluent dans le tube décanteur. Or l'eau liquide est plus dense que le cyclohexane et alors elle « tombe » au fond du tube (ce qui est bien visible lors de l'expérience); elle est bien éliminée du milieu. De plus en se déposant au fond du tube, elle relève le niveau du cyclohexane liquide: si le tube a bien été rempli au préalable, la remontée du niveau du liquide conduit le surplus du cyclohexane à se reverser dans le ballon, ce qui évite d'arriver à sec de solvant!

**Conclusion : le Dean Stark est un montage bien ingénieux**

Si la partie inclinée n'était pas isolée, les vapeurs pourraient se condenser à ce niveau et alors l'eau retomberait dans le ballon! Il faut que la condensation des vapeurs ne puisse se produire que dans le réfrigérant.

**Caractéristiques du solvant organique : non miscible à l'eau et de densité plus faible.**

5. Déterminer la quantité maximale d'eau que l'on peut recueillir et la comparer à celle effectivement recueillie.

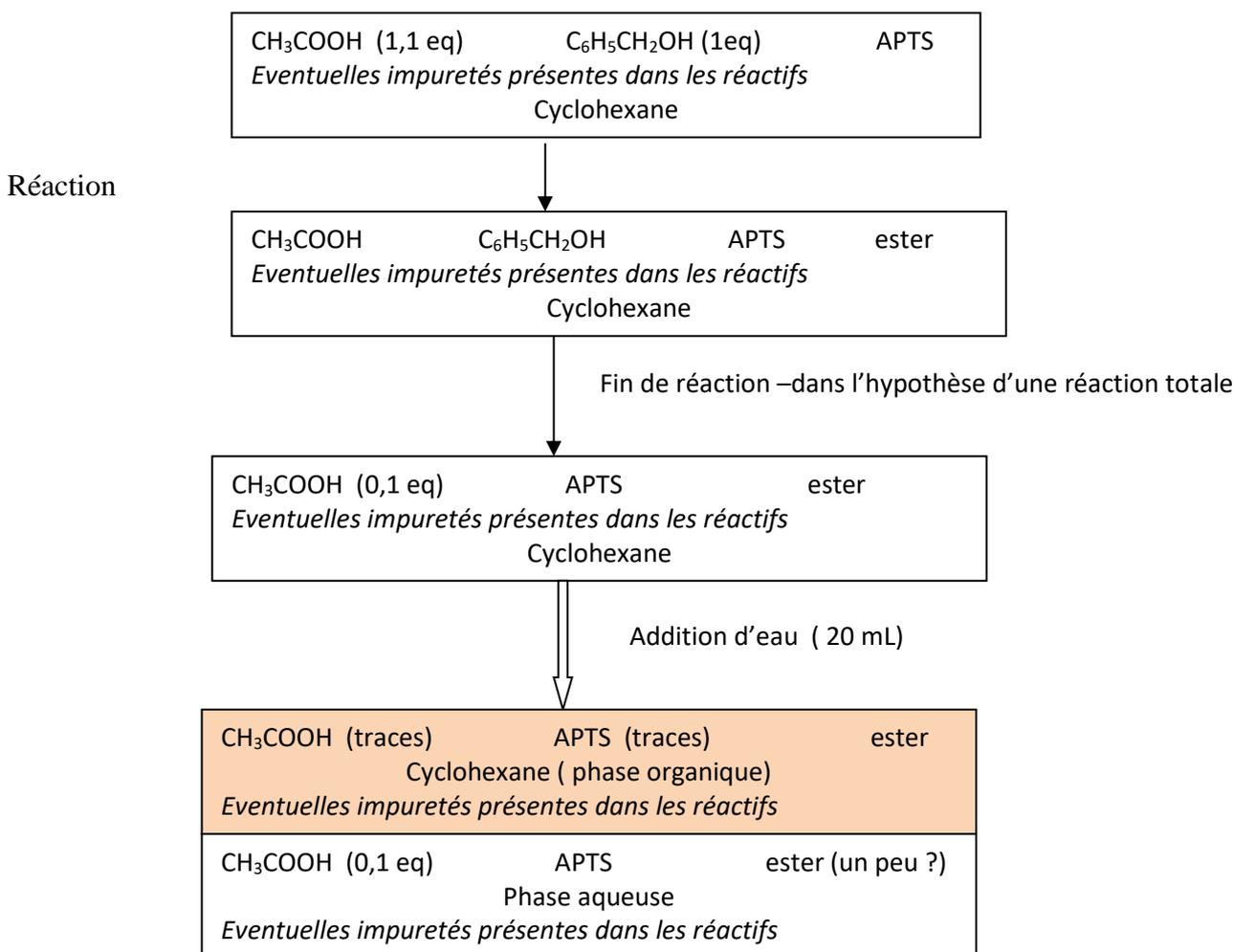
A partir des calculs précédents, on constate que le réactif limitant est l'alcool benzylique. Si on se base sur la stoechiométrie de la réaction, on obtient

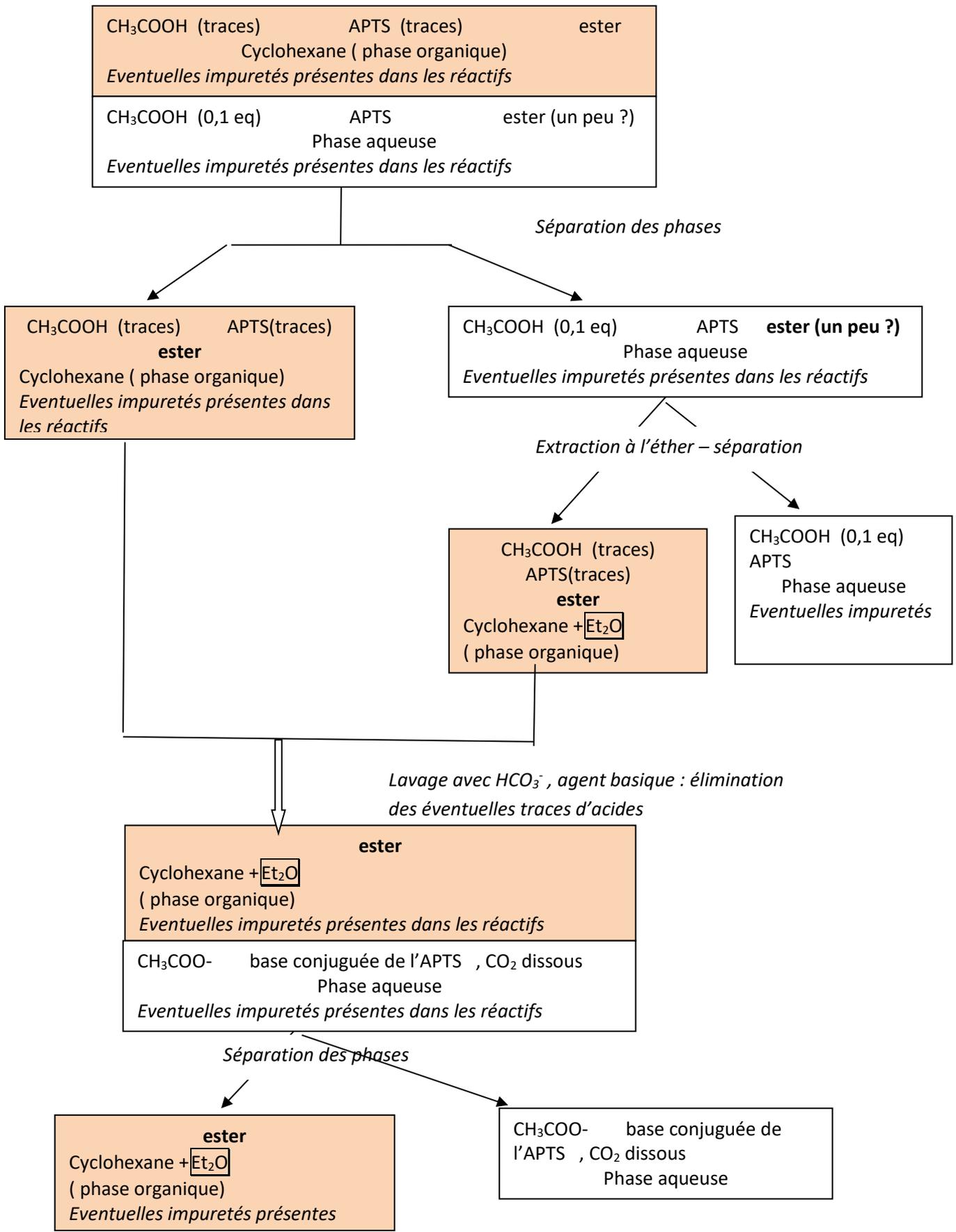
$$n_{\max}(\text{eau}) = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mole} \quad \text{soit} \quad m_{\max}(\text{eau}) \approx 1,8 \text{ g} \quad \text{soit} \quad 1,8 \text{ mL}$$

On a recueilli 2,7 mL: cette quantité supérieure à celle attendue montre que de l'eau a été introduite involontairement (!) par le biais des réactifs ou que de la vapeur d'eau peut polluer le montage. Une purification préalable aurait dû être envisagée. + trouble: eau + cyclohexane (démixtion partielle)

On notera aussi que l'APTS utilisé se présente sous la forme: APTS.H<sub>2</sub>O, ce qui apporte 10<sup>-3</sup> mole d'eau soit 0,018 mL: cela ne suffit pas à expliquer l'écart entre 1,8 et 2,7 mL!!

6. Justifier les différents lavages.





Lavage avec une solution aqueuse de NaCl saturée : **RELARGAGE**

7. Décrire le mécanisme de formation de l'ester ; cf cours