

Autour du glycérol

Le glycérol (ou propane-1,2,3-triol) se présente, à température ambiante, sous la forme d'un liquide visqueux, incolore et inodore. Son goût est légèrement sucré.

En 1783, le Suédois Carl Wilhelm Scheele obtient du glycérol en faisant bouillir de l'huile d'olive avec de l'oxyde de plomb. En 1823, le Français Eugène Chevreul démontre que les corps gras sont formés de combinaisons de glycérol et d'acides gras. Jusqu'à récemment, le glycérol était produit à partir du propène, dérivé de la pétrochimie. La saponification des matières grasses et la transestérification des huiles végétales sont devenues d'autres voies de production, alternatives à la chimie du pétrole. Bien que les huiles végétales puissent être utilisées comme carburant de substitution des hydrocarbures pétroliers, leur combustion présente le désavantage d'engendrer la formation d'acroléine, substance hautement cancérigène ; c'est pour cela qu'il faut leur faire subir des transestérifications, dont le glycérol est un sous-produit.

Les normes européennes imposent une utilisation croissante de biocarburants dans le secteur des transports. Des voies pour la valorisation du glycérol sont donc activement recherchées par les chimistes. Le glycérol est déjà utilisé dans de nombreux domaines industriels : médicaments, cosmétiques ou alimentation, par exemple.

Ce sujet comporte trois parties indépendantes

- I « **Synthèse du glycérol à partir des corps gras** »
- II « Quelques utilisations du glycérol »
- III « Des voies de valorisation du glycérol »

Ces parties ont été rédigées à partir de travaux dont les références sont précisées tout au long de l'énoncé.

Les données utiles figurent en fin d'énoncé. Ce sujet est accompagné d'un document réponse à rendre avec la copie.

I Synthèse du glycérol à partir des corps gras

Les huiles végétales sont constituées de triglycérides, c'est-à-dire de triesters formés à partir du glycérol et d'acides gras (acides carboxyliques à longue chaîne carbonée). Elles sont utilisées depuis l'Antiquité pour la fabrication des savons par hydrolyse basique des fonctions ester (hydrolyse basique appelée saponification dans ce contexte). La **sous-partie I.A** consiste en l'étude d'un protocole expérimental de saponification. La sous-partie I.B présente les expériences qui ont prévalu au choix du mécanisme de la réaction d'hydrolyse basique des esters.

I.A – Étude d'un protocole expérimental de saponification

La synthèse de l'oléate de sodium à partir du trioléate de glycérol peut être décrite par l'équation donnée **figure 1**.

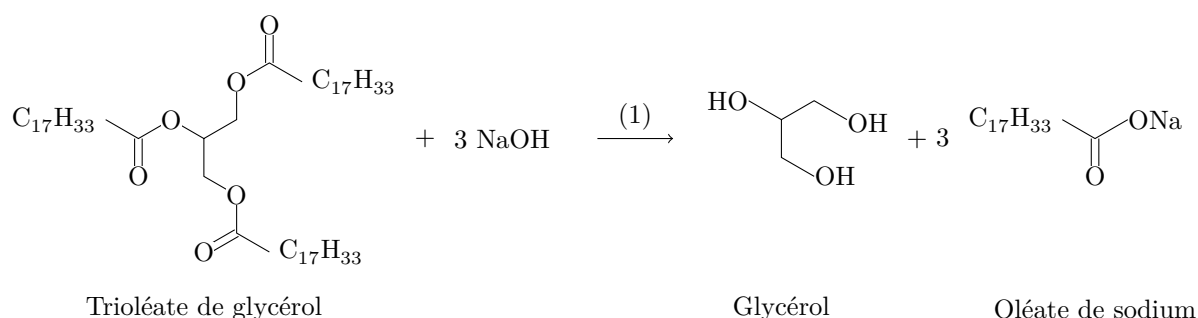


Figure 1

On se propose d'étudier le protocole expérimental décrit ci-après.

- Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre, introduire 10 g d'hydroxyde de sodium en pastilles, puis 30 mL d'eau. Agiter.
- Attendre que la température redescende à la température de la pièce, puis introduire 0,4 g de bromure de tétrabutylammonium (figure 2).
- Introduire enfin 40 g d'huile d'olive (assimilée à du trioléate de glycérol pur), puis chauffer à reflux sous agitation forte pendant 30 minutes.

- Laisser refroidir le milieu, puis verser le contenu du ballon dans un bécher contenant 100 mL de solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Le savon solide apparaît. Écraser les morceaux de savon. Filtrer sur Büchner.
- Introduire à nouveau le savon dans 100 mL de solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Agiter quelques minutes et filtrer sur Büchner.
- Rincer le solide avec de l'eau glacée. L'eau de rinçage doit avoir un pH voisin de 9.
- Le savon (oléate de sodium) est ensuite laissé dans une étuve à 60 °C jusqu'à ce que sa masse n'évolue plus. La masse finale de produit obtenu est de 24,1 g.

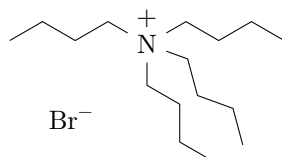


Figure 2 Bromure de tétrabutylammonium

- I.A.1)** Faire un schéma annoté du montage utilisé dans cette synthèse et justifier son choix.
- I.A.2)** Le bromure de tétrabutylammonium est ajouté au mélange réactionnel comme catalyseur. Il s'agit d'un catalyseur à transfert de phase, c'est-à-dire servant à transférer une espèce chimique d'une phase à une autre. Proposer un mécanisme, sous forme de schémas, permettant de rendre compte de cette propriété dans le cas de la synthèse considérée.
- I.A.3)** Pourquoi l'utilisation d'une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium est-elle préférable à celle d'eau pure ?
- I.A.4)** Quel est le rôle du rinçage à l'eau glacée ?
- I.A.5)** Déterminer la valeur du rendement de cette synthèse. Proposer une interprétation à cette valeur.

I.B – Mécanisme de la réaction d'hydrolyse basique des esters¹

L'élucidation du mécanisme de l'hydrolyse basique des esters a occupé les scientifiques pendant la première moitié du XX^e siècle. Cinq mécanismes (reproduits dans le document réponse) ont été proposés pour cette réaction. Deux possibilités de rupture de liaison C–O y sont envisagées : soit au niveau du groupement acyle, voie notée (ac) ci-après, soit au niveau du groupement alkyle, voie notée (al).

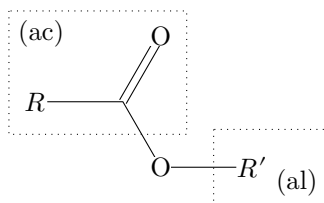


Figure 3

L'objectif de cette partie est d'analyser les résultats expérimentaux qui ont permis à la communauté scientifique de choisir un mécanisme pour rendre compte de cette réaction.

I.B.1) Étude des cinq mécanismes proposés²

- Pour les mécanismes 1, 2 et 3, attribuer à chaque étape un qualificatif parmi la liste suivante : réaction acido-basique (AB), addition nucléophile (A_N) ou électrophile (A_E), élimination (E), substitution nucléophile (S_N) ou électrophile (S_E) et l'indiquer dans la case correspondante sur le document réponse.
- Compléter par des flèches courbes les mécanismes 1, 2 et 3 représentés sur le document réponse.
- Compléter, sur le document réponse, le plus précisément possible, le diagramme d'énergie potentielle associé au mécanisme 1. Comparer les énergies potentielles d'activation des différentes étapes. Conclure.
- Parmi les cinq mécanismes proposés, indiquer ceux qui correspondent à une coupure acyle et ceux qui correspondent à une coupure alkyle.

I.B.2) Validation expérimentale du mécanisme d'hydrolyse basique des esters

Les résultats de quelques études expérimentales réalisées entre 1900 et 1950 sont rassemblés ci-après.

– Étude cinétique

La cinétique de la réaction d'hydrolyse basique des esters a un ordre global égal à 2 (ordres partiels 1 pour l'ester et 1 pour l'ion hydroxyde).

¹ Smith M. B., March J., *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, 6^{ème} édition, **2007**, p. 1400.

² Ingold C. K., *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, 2^{ème} édition, Cornell University Press, **1969**, p. 1129.

– *Étude stéréochimique*³

La saponification de l'ester cyclique de la **figure 4** fournit un stéréoisomère unique de configuration R.

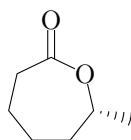


Figure 4

– *Étude par marquage isotopique*⁴

L'hydrolyse basique de l'éthanoate de n-pentyle (éthanoate d'amyne) par une solution de soude concentrée à 70 °C est conduite soit avec de l'eau « normale », soit avec de l'eau enrichie en oxygène ¹⁸O. Le temps de réaction est identique dans les deux cas. Après purification des produits, leurs densités sont comparées. Seule la densité de l'acide éthanoïque est augmentée dans le cas d'une utilisation d'eau enrichie en ¹⁸O, celle de l'alcool amylique restant inchangée. Pour information, l'oxygène possède deux isotopes stables dont les abondances naturelles sont de l'ordre de 0,20% pour ¹⁸O et 99,8% pour ¹⁶O.

– *Étude d'Ingold*⁵

L'hydrolyse basique menée sur le composé de la **figure 5** fournit un alcool unique.

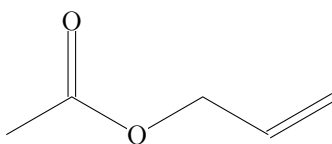


Figure 5

a) Montrer que les résultats de ces études expérimentales permettent d'invalider certains mécanismes proposés. Indiquer une étude invalidant chacun des mécanismes rejetés et rédiger une argumentation succincte.

b) Montrer que deux mécanismes sont compatibles avec les résultats expérimentaux précédents. Une justification succincte est attendue.

– *Étude de Bender*⁶

Bender a procédé à l'hydrolyse basique d'esters préalablement marqués par ¹⁸O au niveau de l'atome d'oxygène de la double liaison C=O.

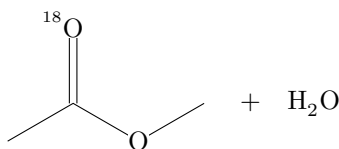


Figure 6

L'hydrolyse est réalisée en présence d'un défaut d'eau de manière à ne convertir qu'une partie de l'ester. L'ester restant à la date *t* est isolé. Sa composition isotopique est alors comparée à celle de l'ester initialement utilisé. Bender constate une forte diminution du rapport ¹⁸O/¹⁶O dans l'ester restant.

c) Quel mécanisme est compatible avec ce résultat ?

d) Justifier le fait que le mécanisme retenu est bien compatible avec la diminution du rapport isotopique dans l'ester.

II Quelques utilisations du glycérol

La **sous-partie II.A** s'intéresse à l'utilisation du glycérol dans la formulation de liquides antigels. La sous-partie II.B aborde les propriétés complexantes du glycérol et son utilisation pour titrer l'acide borique.

II.A – Utilisation du glycérol dans la formulation de liquides antigels⁷

On s'intéresse au diagramme isobare liquide-solide du mélange binaire eau-glycérol, tracé sous une pression *P* = 1 bar. L'eau et le glycérol sont totalement miscibles à l'état liquide et non miscibles à l'état solide. Ce diagramme présente un point eutectique pour une fraction massique en glycérol voisine de 0,65.

II.A.1) Justifier la miscibilité totale de l'eau et du glycérol à l'état liquide.

³ Bruckner R., *Organic mechanisms*, Springer, **2010**, p. 290.

⁴ Polanyi L., Szabo A. L., *Transactions of the Faraday Society*, **1934**, 30, p. 508.

⁵ Ingold C. K., Ingold E. H., *Journal of the Chemical Society*, **1932**, p. 758.

⁶ Bender M. L., *Journal of the American Chemical Society*, **1951**, 73(4), p. 1626.

⁷ Infelta P., Graetzel M., *Thermodynamique : principe et application*, Brown Walker Press, **2006**, P. 222.

II.A.2) Tracer l'allure du diagramme binaire eau-glycérol. On portera en abscisse w_2 , la fraction massique en glycérol. Préciser la nature des phases en présence dans les différents domaines.

II.A.3) Le tableau suivant donne la température de début de solidification de quelques mélanges liquides eau-glycérol, mesurée expérimentalement pour des fractions massiques en glycérol w_2 comprises entre 0,010 et 0,400.

w_2	0,010	0,050	0,100	0,120	0,160	0,200	0,280	0,320	0,360	0,400
T (K)	273,0	272,1	271,1	270,3	269,1	267,7	264,4	262,4	260,2	257,7

a) Donner l'expression du potentiel chimique de l'eau dans les phases liquide et solide. On introduira x_2 la fraction molaire du glycérol dans le liquide et on supposera le mélange liquide idéal.

b) Établir l'équation de la portion du liquidus correspondant à l'équilibre de l'eau dans les phases liquide et solide. Exprimer cette équation sous la forme $T = f(x_2)$, T étant exprimée en K. L'enthalpie standard de fusion de l'eau sera supposée constante.

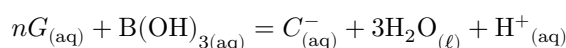
c) Confronter les valeurs expérimentales de température de début de solidification mesurées pour les fractions massiques 0,05 et 0,4 aux valeurs données théoriquement par l'équation du liquidus. Commenter.

II.A.4) À $T = 267,7$ K, on considère 1,00 kg d'un mélange de composition massique globale en glycérol $w_2 = 0,100$. Positionner le point représentatif de ce système sur le diagramme représenté en **II.A.2**. Déterminer la nature et la masse de chacune des phases en présence.

II.A.5) Expliquer pourquoi le glycérol peut être utilisé dans la composition des liquides antigels pour éviter le givrage des pare-brise et dans les circuits de refroidissement des voitures.

II.B – Utilisation du glycérol en analyse chimique

Le glycérol peut jouer le rôle de ligand et former des complexes. Il peut notamment former un complexe avec l'acide borique $B(OH)_3$. L'équation de la réaction de complexation, de constante β avec $\log \beta < 0$, est la suivante



Dans cette question G désigne le glycérol et C^- le complexe formé.

II.B.1) L'acide borique

a) Donner une représentation de Lewis ainsi que la géométrie de la molécule d'acide borique.

b) Ce composé est un acide faible dont la base conjuguée est l'ion borate $B(OH)_4^-$. Écrire l'équation de réaction dont la constante d'équilibre est la constante d'acidité K_A de ce couple.

II.B.2) Titrage de l'acide borique en l'absence et en présence de glycérol

L'objectif de cette partie est de montrer l'intérêt du glycérol pour titrer l'acide borique.

La courbe de titrage d'une solution d'acide borique par une solution de soude, en l'absence ou en présence de glycérol, est donnée **figure 7**.

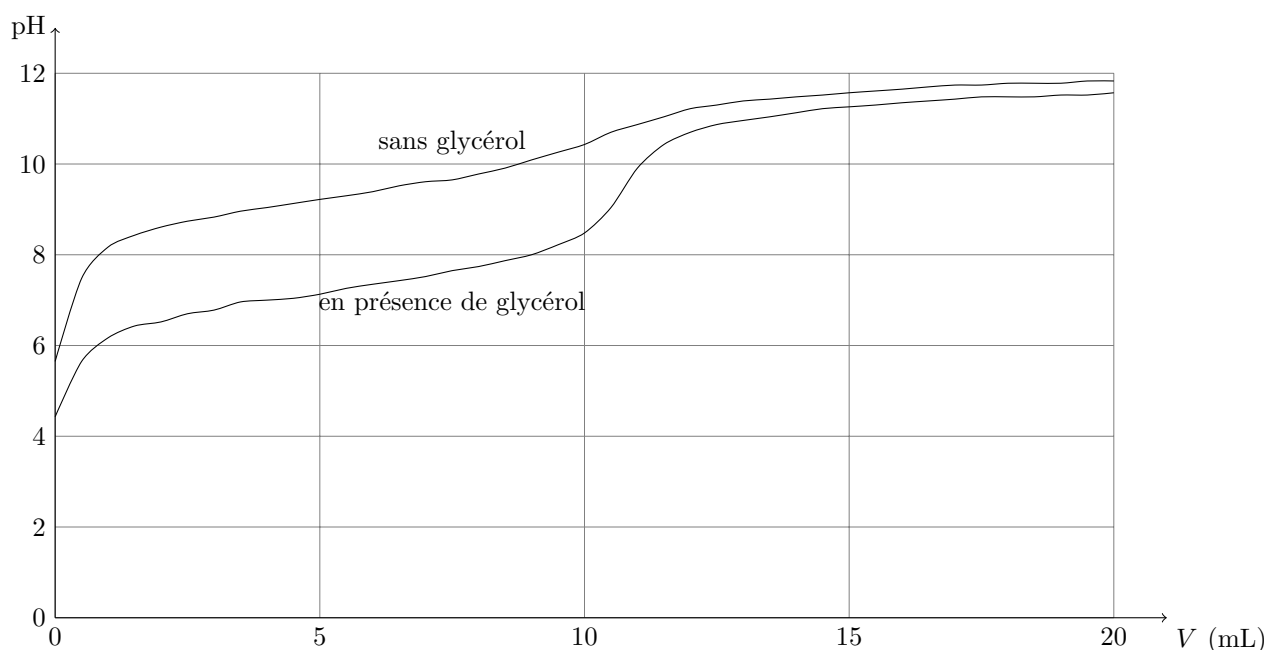


Figure 7

a) Proposer une explication à l'allure de la courbe dans le cas du titrage sans glycérol.

b) En présence d'un excès de glycérol, écrire l'équation de la réaction support du titrage de l'acide borique par la soude. Déterminer l'expression de sa constante d'équilibre.

c) On introduit une masse m de glycérol dans 100 mL de solution aqueuse d'acide borique de concentration molaire $C_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On mesure, pour chaque valeur de m , la valeur du pH à la demi-équivalence. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

$m \text{ (g)}$	3,0	5,0	10	15	20
$\text{pH}_{1/2}$	7,98	7,81	7,23	6,94	6,72

En considérant la réaction support du titrage comme quantitative et en négligeant la dilution, montrer comment l'exploitation des valeurs $\text{pH}_{1/2}$ du pH à la demi-équivalence du titrage permet de déterminer la valeur de la constante β de formation du complexe et le nombre n de molécules de glycérol G fixées sur le bore dans le complexe C^- .

Effectuer cette exploitation et en déduire les valeurs de β et de n .

d) Proposer une représentation de Lewis du complexe C^- . Expliciter votre démarche.

e) Quel intérêt présente l'utilisation du glycérol lors du titrage de l'acide borique ? Un argument quantitatif est attendu.

III Des voies de valorisation du glycérol

Parmi les voies de valorisation du glycérol, la conversion en acroléine et surtout en acide acrylique sont particulièrement prometteuses. L'acroléine (prop-2-énal en nomenclature officielle) et l'acide acrylique (acide prop-2-énoïque) trouvent de nombreuses applications dans l'industrie des matières plastiques. L'acroléine est également très utilisée en synthèse organique. Par ailleurs, le glycérol peut être valorisé en éthers de glycérol qui peuvent servir de solvants dans la formulation des peintures.

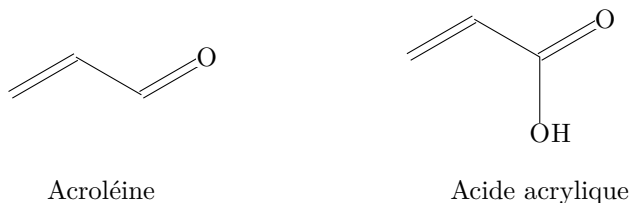


Figure 8

La sous-partie III.A aborde la valorisation du glycérol en acroléine et l'utilisation de l'acroléine en synthèse organique. La sous-partie III.B s'intéresse à la voie de valorisation de l'acide acrylique en polymères. La sous-partie III.C étudie la conversion du glycérol en éthers de glycérol.

III.A – Du glycérol à l'acroléine

III.A.1) Conversion du glycérol en acroléine⁸

a) Écrire l'équation de la réaction de conversion du glycérol en acroléine, à 300 °C, en considérant toutes les espèces chimiques gazeuses. Attribuer un nom à cette réaction.

b) À l'aide des données thermodynamiques des différentes espèces en présence, à 300 °C, déterminer les valeurs de l'ensemble des grandeurs thermodynamiques caractéristiques de la réaction et commenter leur valeur.

c) Un brevet déposé par la société française Arkema pour la conversion du glycérol en acroléine stipule qu'en phase gaz, la transformation est favorisée par l'utilisation de températures élevées et sous vide partiel. Commenter les informations contenues dans ce brevet.

d) Un mélange gazeux eau-glycérol (fraction massique en glycérol égale à 0,20), est injecté en continu dans un réacteur contenant un catalyseur solide, maintenu à 300 °C. Le débit massique d'entrée du mélange eau-glycérol est réglé à 12 g·h⁻¹. En sortie du réacteur, les gaz sont liquéfiés et collectés dans un flacon. Un échantillon de liquide est ensuite prélevé dans le flacon à différentes dates pour effectuer une analyse chromatographique. On constate qu'en plus de l'acroléine, un produit secondaire est formé, l'hydroxypropanone.

Après 3 h de fonctionnement du réacteur, les résultats suivants sont obtenus

Taux de conversion du glycérol (X)	Rendement en acroléine (Y)	Sélectivité en acroléine (S)
95%	49%	52%

Le taux de conversion X représente le taux de glycérol qui a réagi. La sélectivité en acroléine S représente le taux de glycérol qui a été transformé en acroléine. La figure 9 donne l'évolution du taux de conversion du glycérol en fonction du temps.

⁸ Sabater Pietro S., Mémoire, Aachen University, 2007.

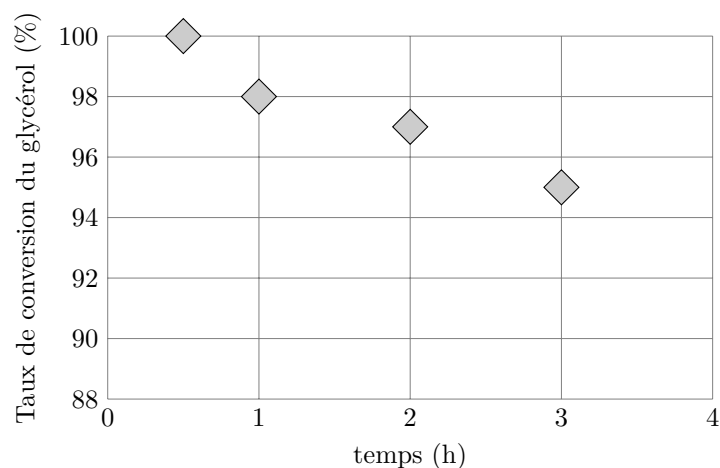


Figure 9

- Déterminer les quantités de matière des constituants présents dans le flacon collecteur au bout de 3 h de fonctionnement du réacteur.
- Proposer une interprétation à l'évolution du taux de conversion du glycérol en fonction du temps.

III.A.2) Utilisations de l'acroléine en synthèse organique⁹

L'acroléine (prop-2-éнал) est le plus simple des aldéhydes insaturés. Ce composé est très utilisé en synthèse organique puisqu'il peut réagir au niveau de la double liaison C=C, de la liaison C=O ou sur les deux groupes fonctionnels simultanément. L'acroléine peut ainsi participer à des réactions de Diels-Alder ou d'hétéro Diels-Alder.

De nombreuses recherches ont montré l'intérêt de l'acroléine dans la synthèse de nouveaux composés odorants.

a) *Réaction de Diels-Alder* Le trivertal 1 est le produit majoritaire obtenu par une réaction de Diels-Alder entre le 2-méthylpenta-1,3-diène et l'acroléine représentée figure 10.

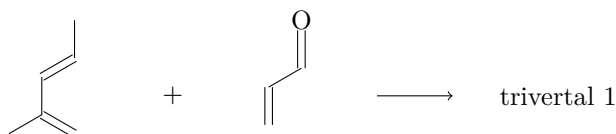


Figure 10

- Représenter les produits régioisomères attendus.
- La réaction étant supposée sous contrôle orbitalaire, déterminer la structure du trivertal 1 en justifiant votre réponse.

b) *Réaction de rétro Diels-Alder* Des essais d'hétéro-Diels-Alder entre l'acroléine et le trivertal 1 ont échoué car, à la température de travail, l'acroléine polymérise, ce qui entraîne une forte augmentation de viscosité du milieu réactionnel. Il est donc apparu nécessaire de trouver un précurseur stable de l'acroléine. Le 1,3-dioxène présenté figure 11 en est un.

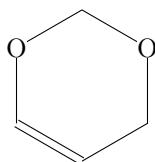


Figure 11 1,3-dioxène

La synthèse du 1,3-dioxène^{10,11} débute par une réaction entre le glycérol et le méthanal en milieu acide. Deux acétals notés A₁ et A₂ sont obtenus. Le chlorure de tosylo (représenté figure 12) a une réactivité analogue à celle des chlorures d'acyle et convertit quantitativement les alcools en tosylates. Par action du chlorure de tosylo, A₁ et A₂ sont transformés en tosylates séparables par recristallisation dans l'éther éthylique. Par action du tertibutanolate de potassium (base conjuguée du 2-méthylpropan-2-ol) dans le DMSO, l'un des tosylates subit une réaction d'élimination pour conduire au 1,3-dioxène.

⁹ Béal P., Thèse de doctorat, Université du Havre, **2001**.

¹⁰ Anteunis M. et al, *Tetrahedron*, **1975**, 31, p. 1841.

¹¹ Gras J. L. et al, *Tetrahedron Letters*, **1993**, 34, P. 4335.

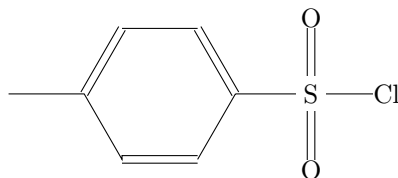


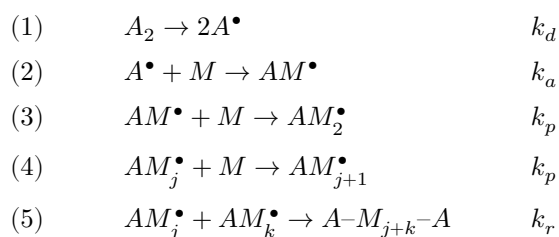
Figure 12 Chlorure de tosyl

- Donner les structures des deux acétals A_1 et A_2 et proposer un mécanisme pour la formation d'un d'entre eux.
- Décrire l'opération de recristallisation et interpréter la séparation des deux tosylates.
- Donner la structure du tosylate conduisant au 1,3-dioxène après élimination.
- Le 1,3-dioxène est un précurseur de l'acroléine car il peut subir une réaction de rétro Diels-Alder vers 125–130 °C. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

III.B – De l'acide acrylique aux polymères¹²

L'acide acrylique peut être polymérisé en solution aqueuse par simple chauffage en présence d'un initiateur de radicaux, l'ion peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ (noté A_2 dans le mécanisme ci-après). Cet initiateur présente une liaison simple O–O qui est fragile.

III.B.1) Un mécanisme de polymérisation radicalaire de l'acide acrylique est proposé ci-dessous. Le monomère est désigné par la lettre M et les espèces radicalaires sont associées à un point.



- Comment qualifie-t-on le mécanisme de cette polymérisation ? Justifier.
- Définir le degré de polymérisation moyen $\overline{DP}_n$ d'un polymère.
- Dans le cas de la polymérisation étudiée ici, par laquelle des deux courbes de la [figure 13](#) paraît-il le plus raisonnable de rendre compte de l'évolution du $\overline{DP}_n$ en fonction du taux de conversion du monomère ? Justifier.

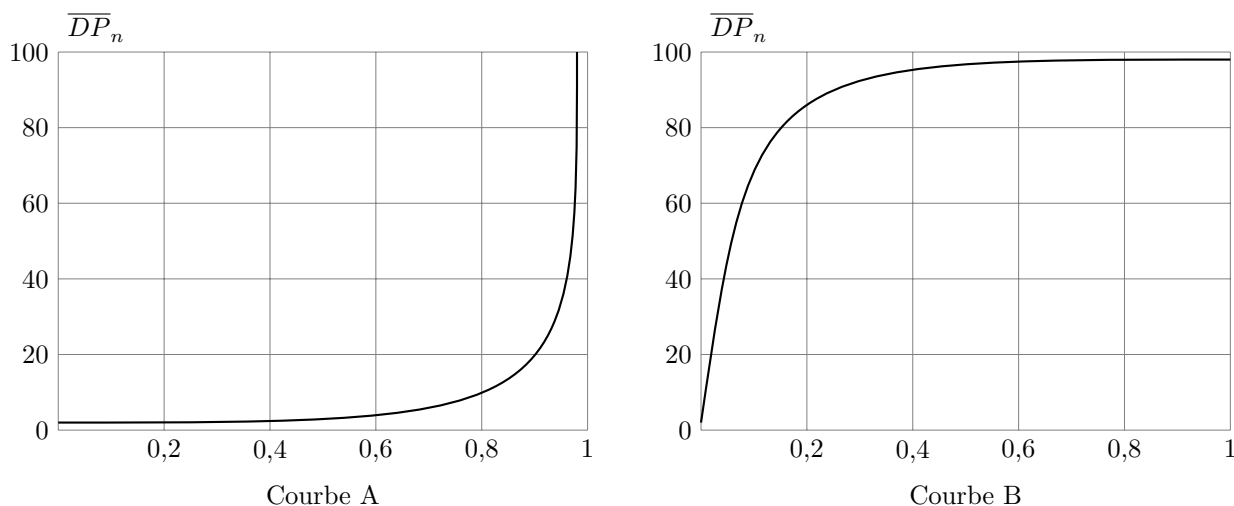


Figure 13

III.B.2) Étude de l'amorceur

L'ion peroxodisulfate qui est utilisé comme amorceur est un ion symétrique qui présente une seule liaison homonucléaire.

- Proposer un schéma de Lewis raisonnable pour l'ion peroxodisulfate.
- Une étude a montré que la décomposition de l'amorceur A_2 (en l'absence de monomère) suit une cinétique d'ordre 1 par rapport à l'amorceur. L'énergie d'activation de cette réaction de décomposition a été mesurée : $E_a = 135 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le temps de demi-vie de l'amorceur vaut 9,0 h à 65 °C. Que vaut-il à 90 °C ?
- Quelle est l'influence d'une augmentation de température sur le $\overline{DP}_n$ du polymère ? Justifier.

¹² Lorber N., Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, 2011

III.B.3) Représenter la formule topologique de l'espèce désignée par $AM^\bullet$.

III.B.4) La vitesse de polymérisation est définie comme la vitesse de disparition du monomère. On fait l'hypothèse que cette vitesse suit une loi cinétique de la forme : $v = k[A_2]^\alpha[M]^\beta$.

La polymérisation radicalaire à 81 °C de l'acide acrylique, en solution aqueuse tamponnée à pH = 1,8, a été réalisée pour différentes fractions massiques du monomère dans le mélange initial (ce qui revient à modifier la concentration molaire initiale $[M]_0$). Les résultats des mesures de vitesse initiale sont consignés ci-après :

Expérience	Fraction massique en M dans le mélange initial	$[M]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[A_2]_0$ (mol·L ⁻¹)	v_0 (mol·L ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	10%	1,4	0,028	0,011
2	20%	2,8	0,028	0,026
3	30%	4,2	0,028	0,044
4	40%	5,6	0,028	0,076

D'autre part, la concentration de l'acide acrylique M restant a été mesurée au cours du temps par une méthode spectroscopique. Les courbes présentant les évolutions $[M] = f(t)$ pour les 4 expériences sont reproduites figure 14.

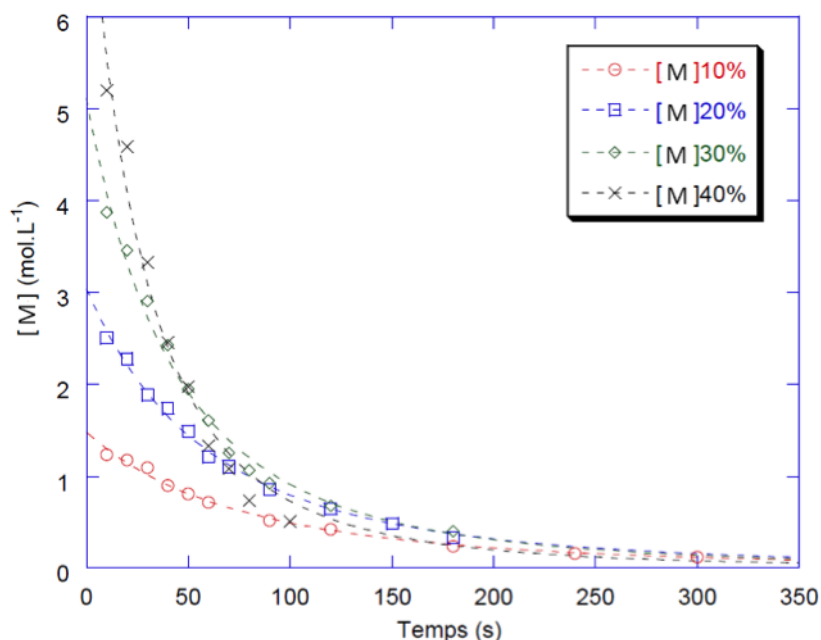


Figure 14

a) À partir de ces courbes, comment déterminer la vitesse initiale de polymérisation ?

b) En supposant les ordres initiaux et courants égaux, quel ordre partiel peut-on déterminer grâce à cette série d'expériences ? Déterminer sa valeur.

c) Quelle expérience mettre en place pour déterminer l'autre ordre partiel ?

III.B.5) Les masses molaires moyennes en nombre ($\overline{M}_n$) et en masse ($\overline{M}_w$) ont été déterminées pour des polymères synthétisés dans des conditions différentes. Les mélanges initiaux ont été choisis afin de pouvoir étudier l'influence de la concentration initiale du monomère ou de l'amorceur, ou celle du temps de réaction sur le polymère obtenu.

a) Un essai mené à 81 °C ($[M]_0 = 2,8$ mol·L⁻¹ et $[A_2]_0 = 0,028$ mol·L⁻¹) conduit, après 5 minutes de réaction, à un polymère dont les masses molaires moyennes valent $\overline{M}_n = 3,1 \times 10^5$ g·mol⁻¹ et $\overline{M}_w = 1,6 \times 10^6$ g·mol⁻¹. Déterminer l'indice de polymolécularité de ce polymère. Quelle information apporte ce nombre ?

b) Est-il possible de déterminer le degré de polymérisation moyen $\overline{DP}_n$ à partir de la masse molaire moyenne en nombre $\overline{M}_n$? Si oui, comment ?

c) Proposer une interprétation à l'évolution observée dans la série d'expériences A1, A2, A3 :

Essai	$[M]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[A_2]_0$ (mol·L ⁻¹)	Temps de réaction (s)	$10^{-5}\overline{M}_n$ (g·mol ⁻¹)
A1	1,4	0,028	300	0,90
A2	2,8			2,7
A3	5,6			11

d) Proposer une interprétation à l'évolution observée dans la série d'expériences B1, B2, B3 :

Essai	$[M]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[A_2]_0$ (mol·L ⁻¹)	Temps de réaction (s)	$10^{-5} \overline{M}_n$ (g·mol ⁻¹)
B1	2,8	0,028	300	2,7
B2		0,056		2,0
B3		0,112		1,4

e) Proposer une interprétation à l'évolution observée dans la série d'expériences C1, C2, C3 :

Essai	$[M]_0$ (mol·L ⁻¹)	$[A_2]_0$ (mol·L ⁻¹)	Temps de réaction (s)	$10^{-5} \overline{M}_n$ (g·mol ⁻¹)
C1	2,8	0,028	90	9,4
C2			300	2,7
C3			600	1,7

III.B.6) Une des applications majeures des acides polyacryliques est la fabrication de polymères superabsorbants (SAP : superabsorbant polymers), capables d'absorber « jusqu'à mille fois » leur masse en eau. Ces polymères sont incorporés sous forme de billes dans les couches culottes. Leur fabrication nécessite l'emploi d'un agent de réticulation comme le triacrylate de tri-(hydroxyméthyl)propyle représenté **figure 15**.

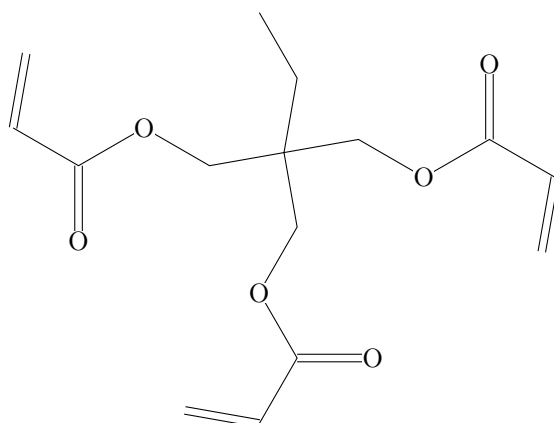


Figure 15 Triacrylate de tri-(hydroxyméthyl)propyle

a) Justifier la capacité de l'acide polyacrylique à absorber l'eau en grande quantité. Le polymère absorbe moins l'eau salée que l'eau pure. Proposer une explication.

b) Pourquoi l'introduction de triacrylate de tri-(hydroxyméthyl)propyle dans le mélange initial permet-elle d'obtenir un polymère réticulé ?

c) Commenter l'intérêt de la réticulation dans la synthèse de ce super absorbant ?

III.C – Du glycérol aux éthers de glycérol¹³

L'utilisation d'espèces chimiques d'origine végétale, telles que le glycérol, présente une alternative intéressante aux solvants actuels. De nombreuses recherches s'orientent ainsi vers la synthèse de dérivés du glycérol (éthers et/ou esters) afin de les utiliser comme solvants dans la formulation des peintures. Cette partie s'intéresse à la préparation d'éthers du glycérol.

III.C.1) Une première voie de synthèse¹⁴ d'éthers de glycérol consiste en l'action d'un alcool sur l'épichlorhydrine. Un catalyseur acide de Lewis est utilisé : l'éthérate de trifluorure de bore, BF₃ dans l'éther Et₂O.

La première étape consiste en la formation d'une chlorhydrine par ouverture du cycle époxyde, suivi d'une cyclisation en éther glycidique. Ce composé est ensuite hydrolysé en milieu acide pour donner l' α -monoéther de glycérol. L'ensemble des étapes de cette synthèse est représenté **figure 16**.

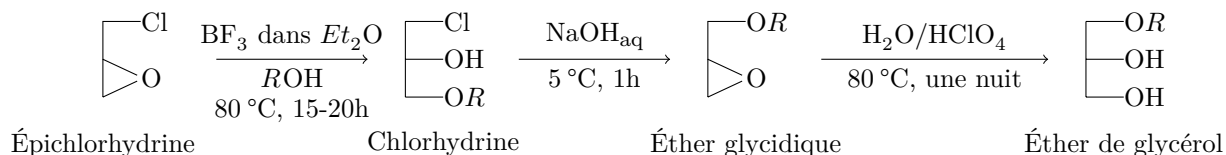


Figure 16

a) Proposer un mécanisme pour la première étape. Justifier la régiosélectivité.

b) Proposer un mécanisme pour l'étape de cyclisation.

¹³ Sophie Mireille Sambou, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, **2005**

¹⁴ Dishong et al, *Journal of the American Chemical Society*, **1983**, 105(3), p. 586.

III.C.2) Une seconde voie¹⁵ de synthèse d'éthers de glycérol s'effectue en deux étapes à partir du glycérol et met en œuvre des halogénures d'alkyle. La première étape consiste à former un glycérate par action d'une base hydroxylée introduite en excès, la seconde à faire réagir des halogénures d'alkyle. Ces deux étapes sont représentées figure 17.

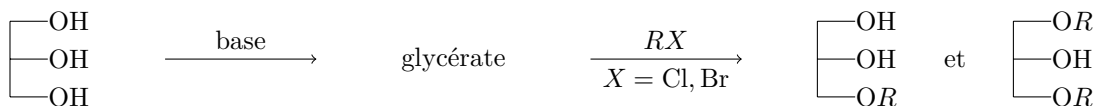


Figure 17

Plusieurs études expérimentales ont été menées pour étudier cette synthèse. Une étude sur l'influence de la nature de la base a été faite à 150 °C, en l'absence de solvant. Pour une masse $m = 23,64$ g de glycérol en présence de base en excès, les résultats ont été consignés dans le tableau suivant.

Base	Formation de glycérate	Quantité d'eau formée (g)
KOH	Oui	5,2
NaOH	Oui	4,4
LiOH	Oui	8,6

L'influence du solvant sur la synthèse a également été étudiée. À cet effet, trois solvants ont été testés pour l'alkylation du glycérol par le chlorure d'allyle (3-chloroprop-1-ène), en présence d'hydroxyde de sodium, à 50 °C, sous une pression de 1 bar. La durée de la réaction de synthèse a été de 5 heures.

Solvant	Rendement en 3-allyloxypropan-1,2-diol (%)	Taux de conversion du glycérol (%)
Alcool allylique	10	12
DMSO	41	87
1,4-dioxane	19	50

- a) Montrer que la nature du contre-ion de la base est susceptible d'orienter la réaction vers la formation d'un monoéther ou d'un diéther du glycérol. Conclure.
- b) Comment expliquer le rendement médiocre de la synthèse lorsque le solvant est l'alcool allylique et le rendement plus élevé obtenu avec le DMSO ?

Données

Élément	H	B	C	N	O	Na	S	Br
Numéro atomique Z	1	5	6	7	8	11	16	35
Masse atomique molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1,0	10,8	12,0	14,0	16,0	23,0	32,1	79,9

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

On rappelle que : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

	Eau = (1)	Glycérol = (2)
Température de fusion T_{fus} (K), $P^{\circ} = 1$ bar	273	291
Température d'ébullition T_{eb} (K), $P^{\circ} = 1$ bar	373	563
Masse molaire M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	18,01	92,09
Enthalpie standard de fusion ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à 298 K	6,00	19,06

Constante d'acidité du couple $\text{B}(\text{OH})_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$, à 298 K : $K_A = 10^{-9,2}$

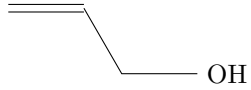
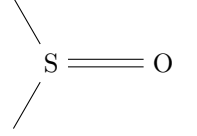
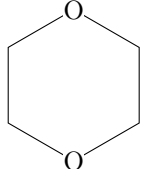
Produit ionique de l'eau à 25 °C : $K_e = 10^{-14}$

Données thermodynamiques

à 300 °C	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta_f H^{\circ}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\Delta_f G^{\circ}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Glycérol $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ (g)	92	−597	−318
Acroléine $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ (g)	56	−88,1	−29,8
Eau H_2O (g)	18	−244	−229

¹⁵ Fairbourne A. et al, *Journal of the Chemical Society*, **1931**, 445–458.

Quelques caractéristiques de solvants

Solvant	Formule	Moment dipolaire (Debye)	Constante diélectrique
Alcool allylique		1,77	20,6
DMSO		13	46,7
1,4-dioxane		0	2,21

Énergie et coefficients des orbitales π

Le groupe méthyle est modélisé par un hétéroatome à deux électrons dont les paramètres de Hückel sont : $\alpha_{\text{Me}} = \alpha + 2\beta$ et $\beta_{\text{CMe}} = 0,7\beta$. Les tableaux suivants donnent les énergies et les coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires π de chacun des réactifs. La numérotation des atomes est indiquée [figure 18](#).

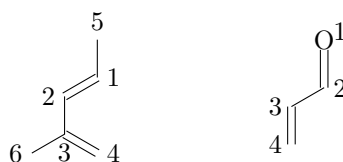


Figure 18

– Énergies et coefficients des orbitales π du 2-méthylpenta-1,3-diène

	C1	C2	C3	C4	C5	C6
$E_1 = \alpha + 2,38\beta$	0,24	0,26	0,39	0,16	0,44	0,71
$E_2 = \alpha + 2,24\beta$	0,27	0,04	-0,17	-0,08	0,80	-0,50
$E_3 = \alpha + 1,30\beta$	0,28	0,56	0,45	0,35	-0,28	-0,45
$E_4 = \alpha + 0,48\beta$	0,50	0,40	-0,31	-0,65	-0,23	0,14
$E_5 = \alpha - 0,71\beta$	0,63	-0,34	-0,39	0,55	-0,16	0,10
$E_6 = \alpha - 1,69\beta$	0,38	-0,58	0,61	-0,36	-0,07	-0,12

– Énergies et coefficients des orbitales π de l'acroléine

	O1	C2	C3	C4
$E'_1 = \alpha + 1,88\beta$	0,66	0,58	0,43	0,23
$E'_2 = \alpha + 1,00\beta$	0,58	0,00	-0,58	-0,58
$E'_3 = \alpha - 0,35\beta$	0,43	-0,58	-0,23	0,66
$E'_4 = \alpha - 1,53\beta$	0,23	-0,58	0,66	-0,43

• • • FIN • • •



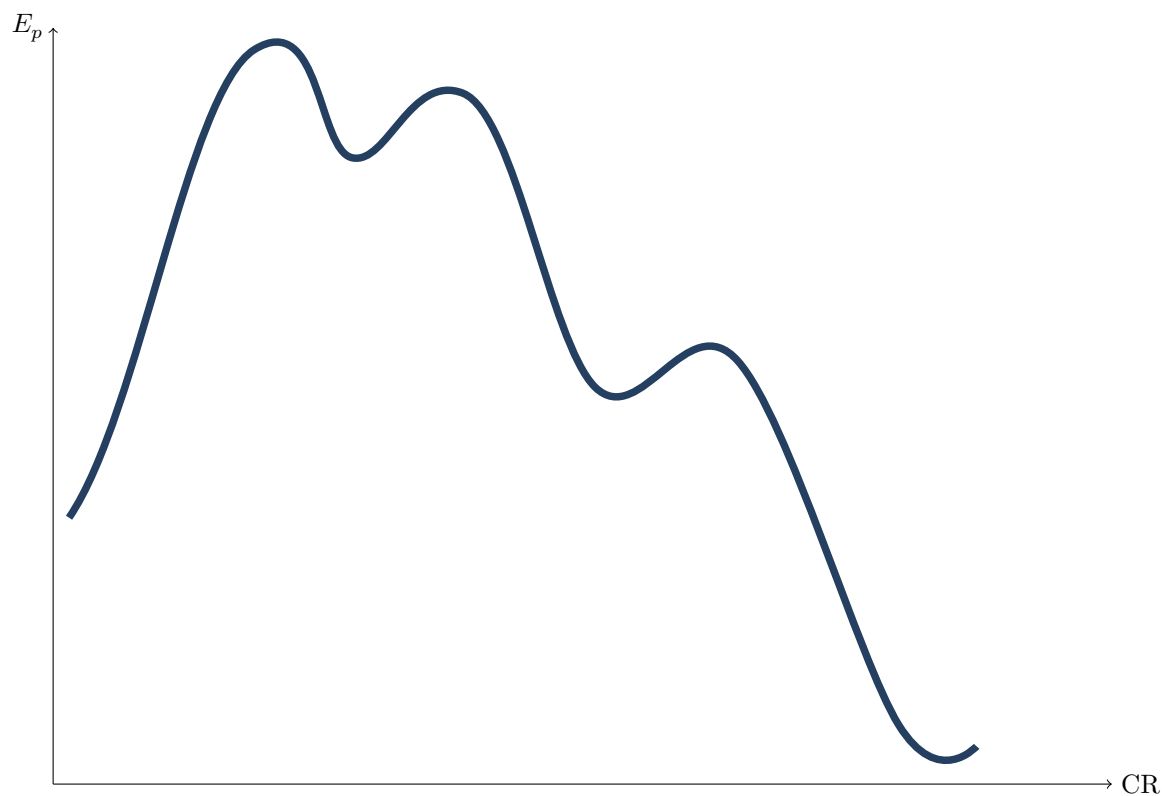
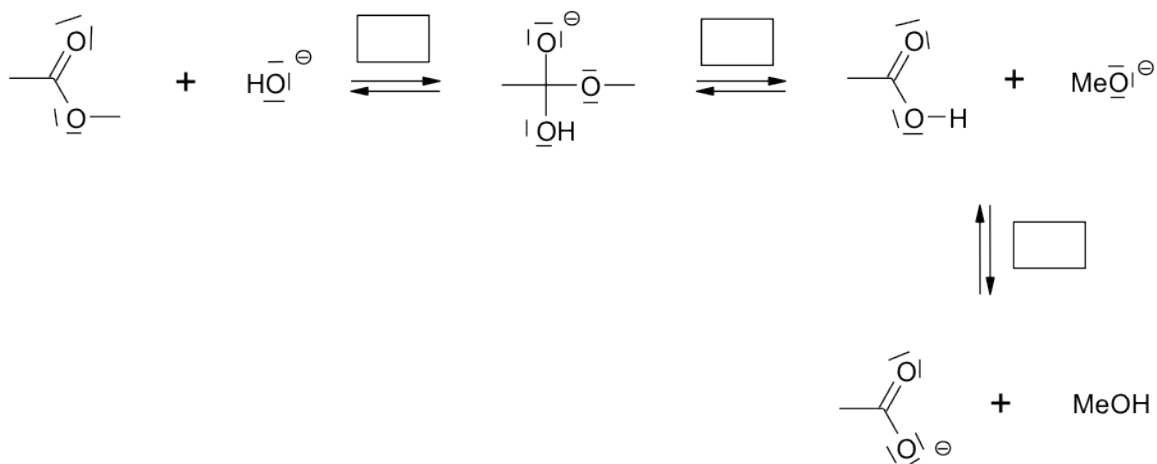
Prénom :

NUMÉRO DE PLACE	
--------------------	--

Signature :

Mécanismes postulés pour l'hydrolyse basique de l'éthanoate de méthyle

Mécanisme 1

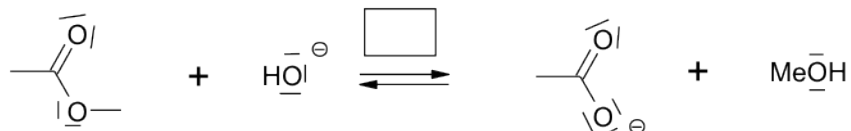
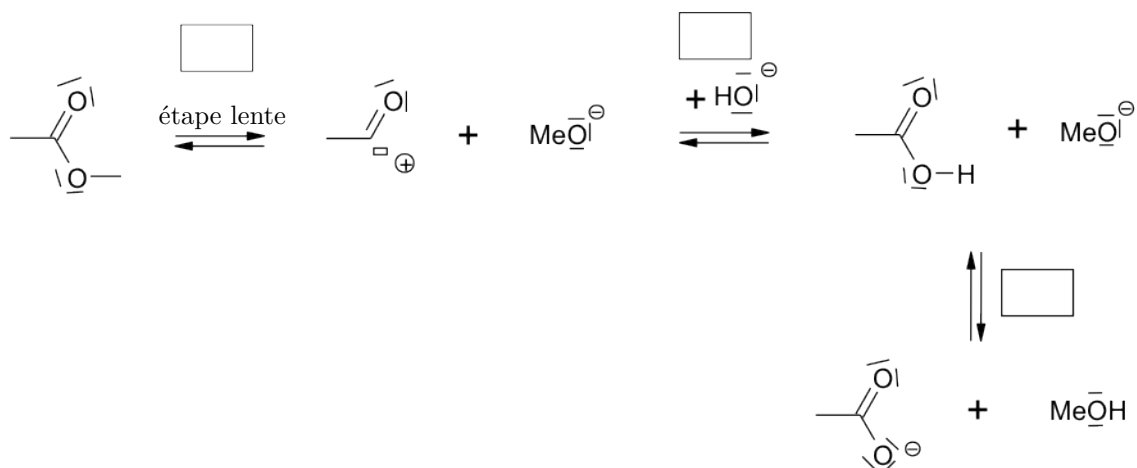
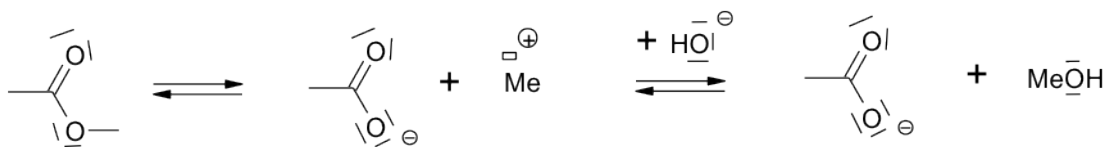


Allure du diagramme d'énergie potentielle en fonction de la coordonnée de réaction pour le mécanisme 1

Ne rien écrire

dans la partie barrée

2012-012-DR

Mécanisme 2**Mécanisme 3****Mécanisme 4****Mécanisme 5**