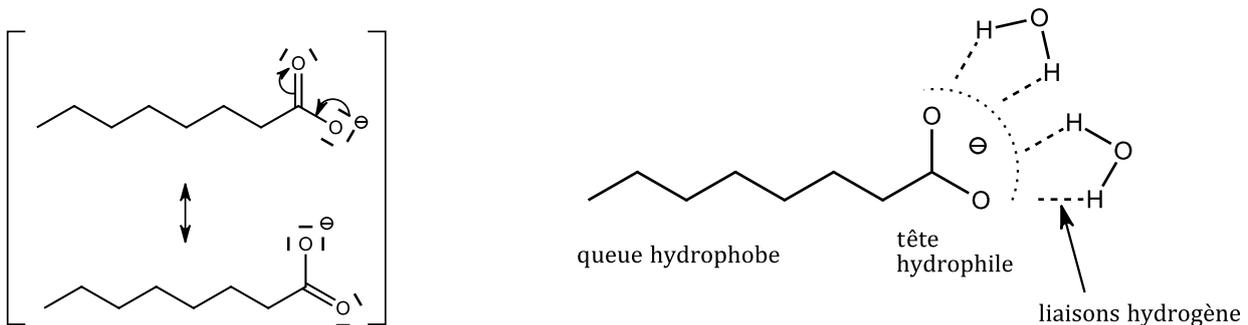


## Corrigé exercice 12

### AUTOCATALYSE MICELLAIRE LORS D'UNE RÉACTION DE SAPONIFICATION

1) L'ion octanoate est amphiphile car il possède :

- une longue chaîne carbonée, localement très peu polaire, constituant la **partie lipophile** (ou hydrophobe) ;
- au bout de cette chaîne, une charge négative (tête anionique), équitablement répartie sur les deux atomes d'oxygène, comme on le voit sur les formules mésomères ci-dessous. Ces atomes d'oxygène chargés négativement peuvent réaliser des interactions ion/dipôle avec l'eau et accepter des liaisons hydrogène avec l'eau, protogène. Cette zone constitue donc la **partie hydrophile**.



2) On introduit  $V_0 = 6 \text{ mL}$  d'éthanoate d'éthyle, de masse volumique  $\rho = \frac{m_0}{V_0} = 0,878 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , soit une masse :  $m_0 = \rho \cdot V_0$ , et donc une quantité de matière :

$$n_0 = \frac{m_0}{M} = \frac{\rho V_0}{M} = 0,0306 \text{ mol}$$

La solution a une concentration  $C_0 = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  en hydroxyde de sodium NaOH (donc contenant  $[\text{Na}^+] = [\text{HO}^-] = C_0$  et on en introduit un volume  $V_S = 20 \text{ mL}$ . D'où :

$$n_{\text{HO}^-,0} = C_0 \cdot V_S = 0,0600 \text{ mol}$$

La stœchiométrie étant de 1:1, on en déduit immédiatement que l'octanoate d'éthyle est le réactif limitant. Si la réaction est quantitative, on aura donc le bilan de matière suivant :

	ester	$\text{HO}^-$	ion octanoate	éthanol
apporté	0,0306	0,0600	0	0
état final	traces	0,0294	0,0306	0,0306

(quantités de matière en mol)

L'énoncé ne fournit pas le volume final de la solution. Cette dernière est constituée des 20 mL d'eau (le volume  $V_S$  de la solution initiale), probablement légèrement augmentée par l'éthanol et les ions octanoate qui se sont dissous suite à la réaction. Si on fait l'hypothèse que le volume final est toujours voisin de 20 mL, on peut estimer la concentration finale en ion octanoate dans le mélange :

$$C_f \approx \frac{0,0306 \text{ mol}}{0,020 \text{ L}} \approx 1,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

Mais cette valeur est sans doute un peu inférieure, car le volume est probablement supérieur à 20 mL.

3) Pour  $t < 32 \text{ h}$ , on constate que la concentration en ion octanoate augmente très

progressivement, pour atteindre à peine  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , soit moins de 7% de la valeur  $C_f$  attendue. La réaction est **très lente**, car les deux réactifs sont dans **des phases différentes** (l'ester est totalement hydrophobe et quasi-insoluble dans l'eau, alors que les ions  $\text{HO}^-$  sont presque uniquement dans la phase aqueuse). La réaction ne peut avoir lieu qu'à l'interface entre les deux phases.

Entre  $t = 32 \text{ h}$  et  $t = 34 \text{ h}$  environ, on observe une **accélération considérable de la réaction**. La concentration en ions octanoate atteint la valeur  $C_f$  attendue en à peine 2 heures. On peut donc considérer ensuite la réaction comme terminée.

Par ailleurs, on constate que la concentration en micelles, qui était nulle auparavant, augmente brusquement pendant cet intervalle de temps.

On peut donc interpréter le phénomène ainsi : lorsque la concentration en ions octanoate atteint la **concentration micellaire critique** (CMC) en solution, soit environ  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , des micelles commencent à se former.

À l'intérieur de ces micelles, dans la zone hydrophobe, des molécules d'ester peuvent se dissoudre, ce qui permet à l'ester d'être transporté, via les micelles, dans la phase aqueuse. On dit que les micelles jouent un rôle de **catalyseur de transfert de phase**.

L'ester qui passe ainsi en phase aqueuse rencontre beaucoup plus facilement les ions  $\text{HO}^-$ , à la surface des micelles, ce qui accélère la réaction. Il se produit alors beaucoup plus d'ion octanoate, donc beaucoup plus de micelles, qui transportent ainsi beaucoup plus d'ester en phase aqueuse, et ainsi de suite... jusqu'à la disparition totale de la phase organique. Le système devient **monophasé**, et la réaction se termine avec la transformation des dernières molécules d'ester contenues dans les micelles.

*Remarque* : La concentration en ion octanoate que l'on lit sur le graphe est la concentration *totale* qu'a produit la réaction (ces ions restent isolés jusqu'à atteindre la CMC d'environ  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , puis tout le surplus se retrouve dans les micelles).