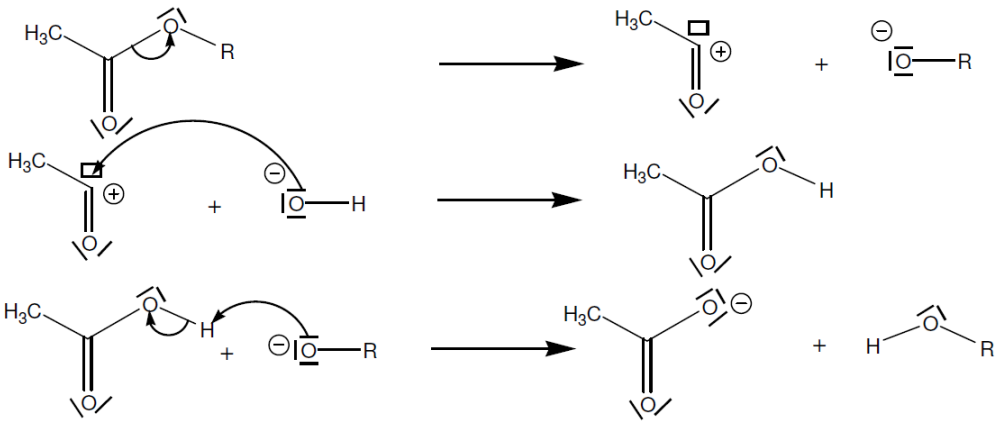
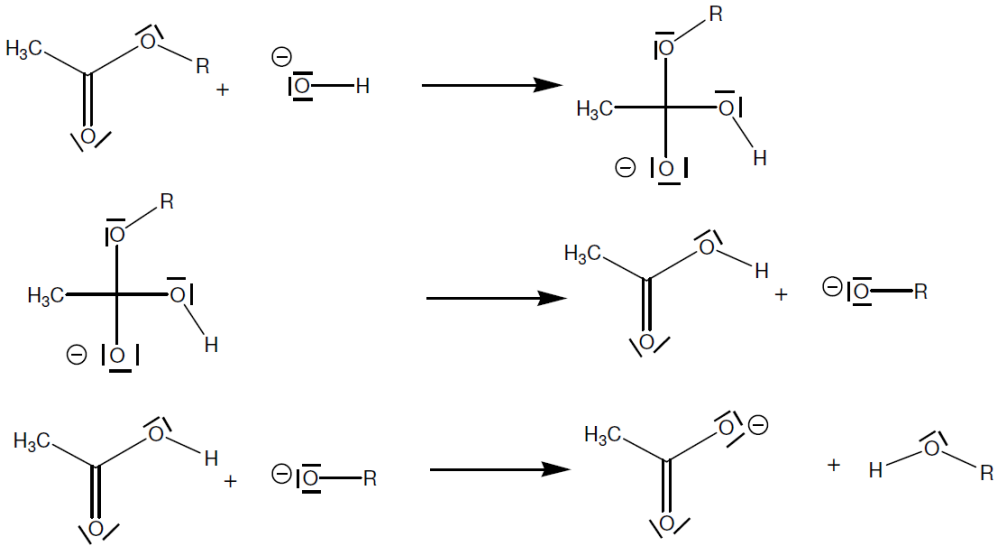
Quelques aspects de la réaction saponification

La réaction de saponification est l'hydrolyse basique des esters d'acides carboxyliques. On peut envisager quatre mécanismes réactionnels pour interpréter cette réaction. Les deux premiers font intervenir une coupure acyle CH_3CO-O, les deux autres une coupure alkyle O-R. Pour chacun de ces mécanismes, on supposera que la première étape est l'étape cinétiquement déterminante et on notera k la constante de vitesse de cette étape.

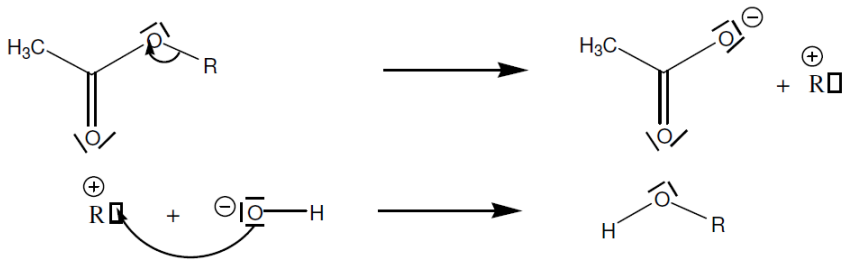
Mécanisme n°1 :



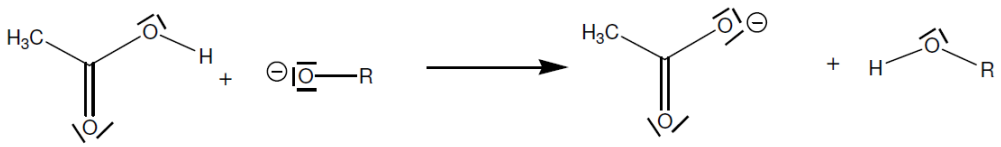
Mécanisme n°2 :



Mécanisme n°3 :



Mécanisme n°4 :



1. Écrire l'équation bilan de la réaction commune à ces quatre mécanismes.

2. Recopier sur la copie les mécanismes 2 et 4 et les compléter en représentant les flèches modélisant le déplacement des doublets électroniques.

   La bibliographie donne les constatations expérimentales suivantes :

   – L'utilisation de $^{18}OH^-$ conduit à retrouver l'oxygène marqué (^{18}O) dans l'anion éthanoate et non dans l'alcool.

   – La saponification des esters contenant un atome de carbone asymétrique dans le groupe noté R et lié à l'atome d'oxygène se fait avec rétention de configuration.

   – L'ordre global de la réaction est 2 (1 pour l'ester, 1 pour la base).

3. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la première constatation expérimentale ? Argumenter brièvement.

4. Que signifie ≪ avec rétention de configuration ≫ ?

5. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la deuxième constatation expérimentale ? Argumenter brièvement.

6. Qu'est-ce que l'ordre global d'une réaction ?

7. Quel(s) mécanisme(s) est (sont) en accord avec la troisième constatation expérimentale ? Argumenter brièvement.

8. En conclusion, quel est le seul mécanisme qui satisfait aux constatations expérimentales.