Synthese de l'acetate d'ethyle

Bac S 2014 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 2 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Identifier, en justifiant, les fonctions chimiques des molécules organiques qui interviennent dans la réaction de synthèse.

- Acide acétique CH_3-COOH : groupe carboxyle $-COOH$, donc fonction **acide carboxylique**.
- Éthanol CH_3-CH_2-OH : groupe hydroxyle $-OH$ porté par un carbone tétraédrique, donc fonction **alcool**.
- Acétate d'éthyle $CH_3-COO-CH_2-CH_3$: groupe $-COO-C$, donc fonction **ester**.

Acide carboxylique + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau.

PIÈGE
L'eau n'est pas une molécule organique : elle n'a pas à être classée. Une fonction se justifie en nommant ou en entourant le groupe caractéristique, pas seulement en donnant son nom.

1.2 Donner le nom de l'acétate d'éthyle en nomenclature officielle.

La chaîne issue de l'acide, liée au carbone du groupe ester, compte deux carbones : éthanoate. Le groupe lié à l'oxygène, issu de l'alcool, compte deux carbones : éthyle.

L'acétate d'éthyle est l'**éthanoate d'éthyle**.

MÉTHODE
Nom d'un ester $R-COO-R'$: la partie $R-COO$ donne « alcanoate » (on compte le carbone du groupe), la partie R' donne « d'alkyle ».

2.1 Choisir, en justifiant, le montage adapté à l'étape 1 et expliquer pourquoi les deux autres ne conviennent pas.

L'étape 1 demande un chauffage à reflux : un ballon chauffé, surmonté d'un réfrigérant vertical qui condense les vapeurs et les renvoie dans le ballon. C'est le montage B.

Les montages A (distillation fractionnée) et C (distillation simple) envoient les vapeurs condensées dans un autre récipient : ils servent à séparer des espèces et feraient sortir du ballon les plus volatiles.

Le montage **B** convient ; A et C sont des montages de distillation.

2.2 Proposer un titre pour chacune des trois étapes du protocole.

- Étape 1 : transformation chimique (synthèse de l'ester).
- Étape 2 : extraction de l'ester (séparation par décantation).
- Étape 3 : purification de l'ester (lavage, séchage, filtration).

Synthèse, puis extraction, puis purification.

2.3 Justifier quatre choix du protocole : acide sulfurique concentré, chauffage à reflux, mélange avec de l'eau salée, ajout d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium.

Données utiles couple CO_2, H_2O / HCO_3^- ; température d'ébullition de l'ester : 77,1 °C ; solubilités du tableau

- **Acide sulfurique** : il n'apparaît pas dans l'équation de la réaction ; il apporte des ions H^+ qui catalysent la réaction, donc la rendent plus rapide.
- **Chauffage à reflux** : la température est un facteur cinétique, chauffer accélère la transformation ; le reflux évite les pertes de matière, car les espèces vaporisées (l'ester bout dès 77,1 °C) sont condensées et reviennent dans le ballon.
- **Eau salée** : l'ester y est presque insoluble, alors que l'acide acétique, l'éthanol (et l'acide sulfurique) y sont très solubles. L'ester forme donc seul la phase organique, que la décantation sépare de la phase aqueuse. Avec de l'eau pure, une partie de l'ester serait perdue (87 g·L^{-1}).
- **Hydrogénocarbonate de sodium** : l'ion HCO_3^- est une base, qui élimine les acides restant dans la phase organique :

$$CH_3COOH + HCO_3^- \longrightarrow CH_3COO^- + CO_2 + H_2O$$

L'ion éthanoate formé, soluble dans l'eau, passe dans la phase aqueuse.

Catalyser, accélérer sans pertes, séparer l'ester, puis éliminer les acides restants.

PIÈGE
Écrire que l'acide sulfurique ou le chauffage « augmente le rendement ». Un catalyseur et une élévation de température permettent ici d'atteindre plus vite l'état final, sans le modifier.

COMPRENDRE
La réaction avec HCO_3^- produit du dioxyde de carbone gazeux : c'est pourquoi le protocole demande de « laisser dégazer ». La surpression dans une ampoule fermée pourrait faire sauter le bouchon.

3.1 Déterminer la valeur du rendement de la synthèse en expliquant la méthode.

Données utiles $V = 5{,}9$ mL de filtrat ; $\rho = 0{,}925\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M = 88{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $n_i = 0{,}10$ mol de chaque réactif

Le rendement est le rapport de la quantité d'ester obtenue à la quantité maximale que l'on obtiendrait si la transformation était totale : $\eta = \dfrac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}}$.

Quantité maximale : les nombres stœchiométriques valent tous 1 et le mélange est équimolaire, donc les réactifs sont en proportions stœchiométriques et $n_{\text{max}} = n_i = 0{,}10$ mol.

Quantité obtenue, en considérant que le filtrat est de l'ester pur :

$$n_{\text{exp}} = \frac{m}{M} = \frac{\rho V}{M}$$

$$n_{\text{exp}} = \frac{0{,}925 \times 5{,}9}{88{,}1} = 6{,}2 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

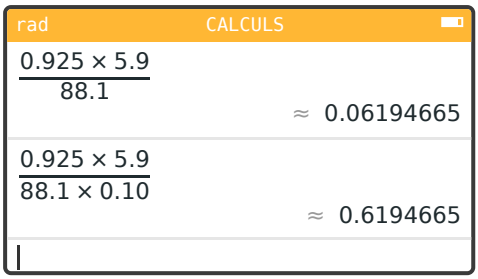
$$\eta = \frac{\rho V}{M\, n_i} = \frac{0{,}925 \times 5{,}9}{88{,}1 \times 0{,}10} = 0{,}62$$

$\eta = 0{,}62$, soit un rendement de 62 %.

PIÈGE
Utiliser la masse volumique ou la masse molaire de l'acide ou de l'éthanol. Le filtrat est l'ester : ce sont $\rho = 0{,}925\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ et $M = 88{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ qu'il faut prendre.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $V = 5{,}9$ mL et $n_i = 0{,}10$ mol, les données les moins précises. Un rendement inférieur à 100 % est cohérent avec la double flèche de l'équation : la transformation n'est pas totale.

À LA CALCULATRICE



3.2 Le rendement est-il égal à la proportion d'éthanol consommé au cours de la transformation ? Commenter.

D'après l'équation, une mole d'éthanol consommée donne une mole d'ester formée. La proportion d'éthanol consommé est donc égale au rapport de la quantité d'ester **formée dans le ballon** à $n_{\max}$.

Le rendement, lui, utilise la quantité d'ester **recueillie** après l'étape 3. Or de l'ester est perdu entre-temps : dissous dans les phases aqueuses éliminées, resté sur la verrerie, le desséchant et le filtre.

L'affirmation n'est pas exacte : le rendement (62 %) est inférieur ou égal à la proportion d'éthanol consommé ; il ne lui serait égal que sans aucune perte.

COMPRENDRE
L'égalité suppose aussi que l'éthanol ne soit consommé que par la réaction étudiée, et que le filtrat soit de l'ester pur.

4.1 Indiquer les groupes d'atomes qui correspondent aux lettres R et R'.

Dans le mécanisme, $\mathrm{R-COOH}$ est l'acide acétique $\mathrm{CH_3-COOH}$ et $\mathrm{R'-OH}$ est l'éthanol $\mathrm{CH_3-CH_2-OH}$.

R est le groupe méthyle $\mathrm{-CH_3}$; R' est le groupe éthyle $\mathrm{-CH_2-CH_3}$ (soit $\mathrm{-C_2H_5}$).

4.2 Compléter les étapes 1 à 5 avec une ou plusieurs flèches courbes si nécessaire, et dire ce que représentent ces flèches.

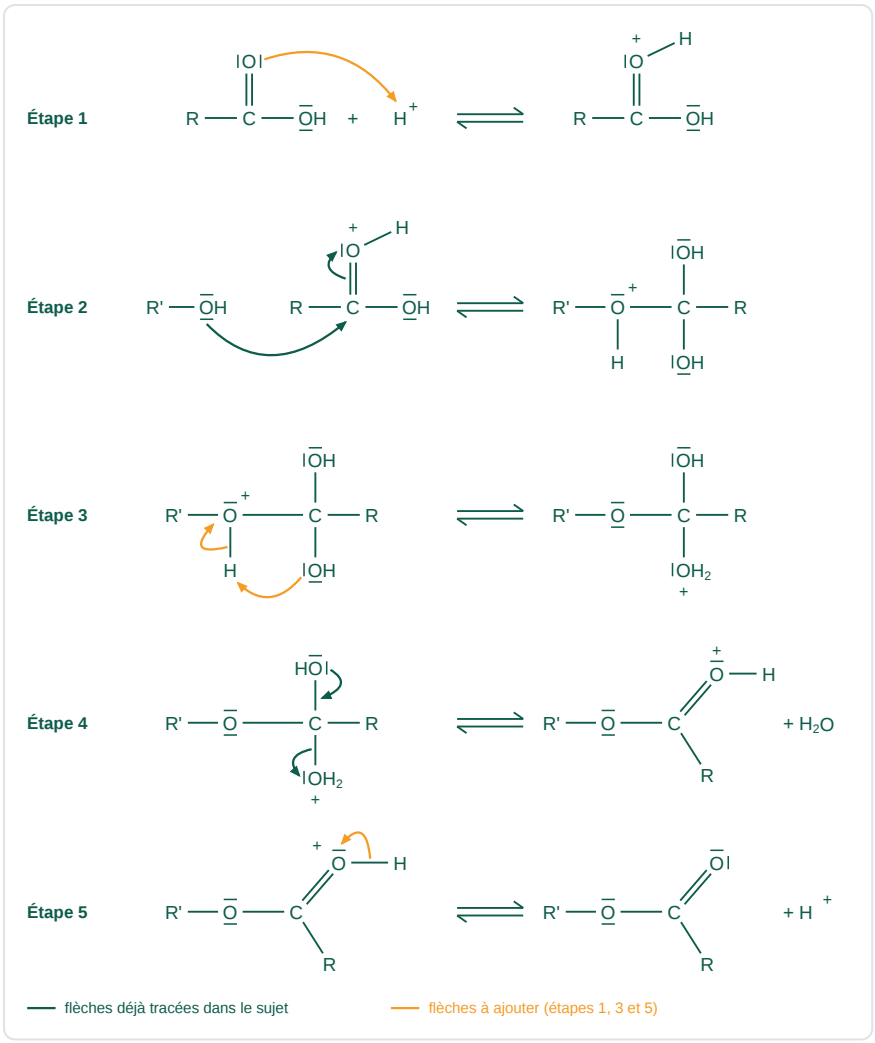
Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet d'électrons : elle part d'un site donneur (doublet non liant ou doublet liant) et pointe vers un site accepteur.

- Étape 1 : une flèche, d'un doublet non liant de l'oxygène du groupe $\mathrm{C=O}$ vers $\mathrm{H^+}$.
- Étapes 2 et 4 : déjà complètes, rien à ajouter.
- Étape 3 : deux flèches, l'une d'un doublet non liant de l'oxygène d'un groupe OH vers l'atome H lié à $\mathrm{O^+}$, l'autre de la liaison $\mathrm{O-H}$ rompue vers l'atome $\mathrm{O^+}$.
- Étape 5 : une flèche, de la liaison $\mathrm{O-H}$ vers l'atome $\mathrm{O^+}$.

Flèches à ajouter aux étapes 1, 3 et 5 (en orange sur l'annexe) ; chacune représente le transfert d'un doublet d'électrons.

PIÈGE
Faire partir la flèche de $\mathrm{H^+}$ ou de la charge positive. L'ion $\mathrm{H^+}$ n'a aucun électron : il est accepteur, la flèche arrive sur lui.

MÉTHODE
Comparer réactifs et produits de chaque étape : une liaison formée demande une flèche partant d'un doublet vers l'atome accepteur, une liaison rompue une flèche partant de cette liaison vers l'atome qui garde le doublet.



4.2 · Annexe complétée : mécanisme en cinq étapes

4.3 Donner la catégorie des réactions des étapes 2 et 4, dans le sens direct.

Étape 2 : deux espèces se lient pour n'en former qu'une seule, et la double liaison $C{=}O$ devient simple : c'est une addition.

Étape 4 : une seule espèce en donne deux (dont une molécule d'eau), et une double liaison $C{=}O$ se forme : c'est une élimination.

Étape 2 : **addition** ; étape 4 : **élimination**.

COMPRENDRE

Une substitution aurait deux réactifs et deux produits, avec remplacement d'un groupe d'atomes par un autre. C'est le cas du bilan global : le groupe $-OH$ de l'acide est remplacé par $-O-R'$.

4.4 D'après le mécanisme, indiquer le rôle joué par H^+ dans la synthèse de l'acétate d'éthyle. Commenter.

L'ion H^+ est consommé à l'étape 1 puis régénéré à l'étape 5 : il participe au mécanisme mais n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

H^+ est un **catalyseur** de la synthèse.

Commentaire : cela justifie l'ajout d'acide sulfurique dans le protocole. Une faible quantité suffit puisqu'il est régénéré ; il accélère la réaction sans modifier l'état final.