D'une odeur âcre à une odeur fruitée

Bac S 2014 Métropole (ancien programme) · Exercice 2 **9 points** **Durée conseillée 1 h 30**

1.1 Quel est le nom en nomenclature officielle de l'acide formique ?

L'acide formique $HCOOH$ est un acide carboxylique dont la chaîne ne compte qu'un seul atome de carbone (préfixe « méthan- »).

L'acide formique est l'**acide méthanoïque**.

MÉTHODE
Pour retrouver un nom officiel : compter les carbones de la chaîne (1 : méthan-, 2 : éthan-, 3 : propan-, 4 : butan-), puis ajouter la terminaison de la famille (acide …oïque, …ol, …oate d'alkyle).

1.2 Recopier l'équation de la réaction de synthèse en écriture topologique. Encadrer les groupes caractéristiques et nommer les fonctions correspondantes.

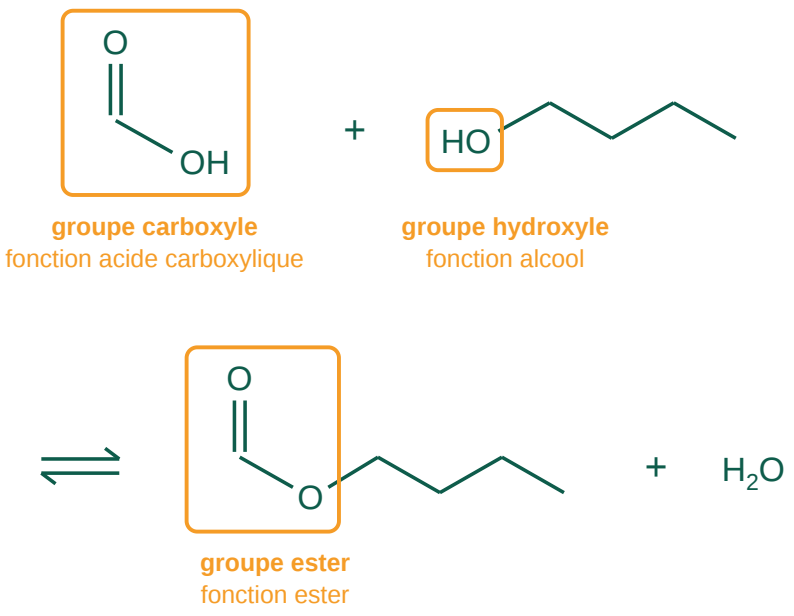
L'équation en écriture topologique est tracée ci-dessous. Trois groupes caractéristiques sont encadrés :

- groupe carboxyle $-COOH$ de l'acide méthanoïque : fonction acide carboxylique ;
- groupe hydroxyle $-OH$ du butan-1-ol : fonction alcool ;
- groupe ester $-COO-$ du méthanoate de butyle : fonction ester.

acide carboxylique + alcool $\rightleftharpoons$ ester + eau

PIÈGE
Oublier un carbone du butan-1-ol : la chaîne compte quatre carbones, donc trois segments en zigzag, plus le trait qui porte OH. Les H portés par un oxygène, eux, s'écrivent toujours.

COMPRENDRE
En écriture topologique, chaque sommet ou extrémité de ligne brisée est un carbone ; les H liés aux carbones ne sont pas écrits. Le carbone de l'acide méthanoïque se réduit donc à un sommet, son H est sous-entendu.



1.2 · Équation en écriture topologique, groupes caractéristiques encadrés

1.3 Décrire la modélisation de l'étape (a) du mécanisme réactionnel du document 1.

Dans l'étape (a), la flèche courbe part d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène du groupe $C{=}O$ (site donneur de doublet d'électrons) et pointe vers l'ion H^+ (site accepteur, déficitaire en électrons).

Elle modélise le déplacement de ce doublet, qui devient un doublet liant : une liaison covalente $O{-}H$ se forme. L'atome d'oxygène porte alors la charge positive.

Étape (a) : un doublet non liant de O attaque H^+ ; formation d'une liaison $O{-}H$.

COMPRENDRE
Une flèche courbe représente le mouvement d'un doublet d'électrons, jamais celui d'un atome. Elle va toujours du site donneur (riche en électrons) vers le site accepteur (pauvre en électrons).

1.4 Recopier les étapes (c) et (e), les compléter avec les flèches courbes nécessaires et indiquer s'il s'agit d'une formation ou d'une rupture de liaison.

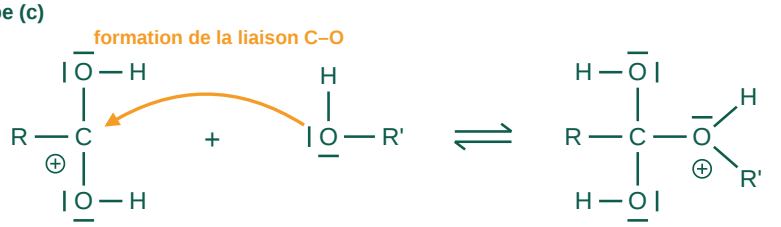
Étape (c) : la flèche part d'un doublet non liant de l'oxygène de l'alcool $R'{-}OH$ (site donneur) et pointe vers le carbone chargé positivement (site accepteur). Une liaison $C{-}O$ se **forme**.

Étape (e) : la flèche part du doublet liant de la liaison entre le carbone et l'oxygène chargé positivement, et pointe vers cet oxygène, qui emporte le doublet. La liaison $C{-}O$ se **rompt** et une molécule d'eau est libérée.

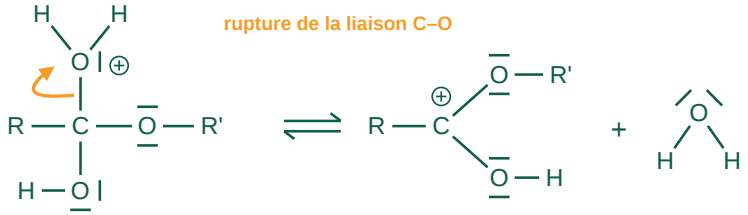
Étape (c) : formation d'une liaison $C{-}O$. Étape (e) : rupture d'une liaison $C{-}O$.

PIÈGE
Dans l'étape (e), faire partir la flèche de l'atome d'oxygène ou de la charge. Pour une rupture, la flèche part du milieu de la liaison et va vers l'atome qui garde le doublet.

Étape (c)



Étape (e)



1.4 · Étapes (c) et (e) complétées : flèches courbes en orange

1.5 Comment expliquer l'existence des charges positives portées par les atomes d'oxygène et de carbone dans l'étape (e) ?

Données utiles $Z(\mathrm{C}) = 6$; $Z(\mathrm{O}) = 8$

Dans un doublet liant, chaque atome possède en propre un électron ; dans un doublet non liant, il possède les deux.

Oxygène ($Z = 8$, structure $(K)^2(L)^6$) : 6 électrons externes quand il est neutre. Dans le réactif de l'étape (e), l'oxygène lié aux deux H forme 3 liaisons et porte 1 doublet non liant : il possède en propre $3 + 2 = 5$ électrons, soit un de moins.

Carbone ($Z = 6$, structure $(K)^2(L)^4$) : 4 électrons externes quand il est neutre. Dans le produit de l'étape (e), il ne forme plus que 3 liaisons : il possède en propre 3 électrons, soit un de moins.

Chacun de ces atomes a un électron externe de moins que l'atome neutre : il porte une charge $+$.

MÉTHODE
Charge d'un atome dans une formule de Lewis : (électrons externes de l'atome neutre) $-$ (nombre de liaisons $+ 2\times$ nombre de doublets non liants). Ici O : $6 - 5 = +1$; C : $4 - 3 = +1$.

2.1 Le mélange de réactifs du protocole est-il stœchiométrique ? Justifier.

Données utiles acide formique : $V_1 = 7{,}5$ mL, $d_1 = 1{,}22$, $M_1 = 46{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; butan-1-ol : $V_2 = 18{,}0$ mL, $d_2 = 0{,}81$, $M_2 = 74{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $\rho_{\mathrm{eau}} = 1{,}0\ \mathrm{g \cdot mL^{-1}}$

Pour un liquide de densité d : $\rho = d \times \rho_{\mathrm{eau}}$, donc $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{d \times \rho_{\mathrm{eau}} \times V}{M}$.

Acide formique : $n_1 = \dfrac{1{,}22 \times 1{,}0 \times 7{,}5}{46{,}0} = 0{,}20\ \mathrm{mol}$

Butan-1-ol : $n_2 = \dfrac{0{,}81 \times 1{,}0 \times 18{,}0}{74{,}0} = 0{,}20\ \mathrm{mol}$

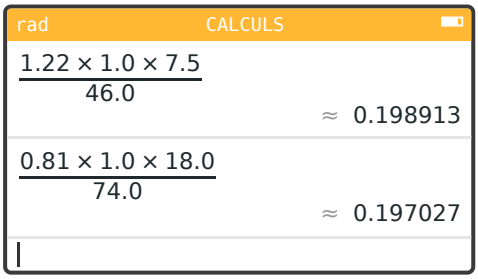
D'après l'équation, une mole d'acide réagit avec une mole d'alcool : le mélange est stœchiométrique si $n_1 = n_2$.

$n_1 = n_2 = 0{,}20\ \mathrm{mol}$: le mélange est stœchiométrique.

PIÈGE
Comparer les volumes ou les masses : ce sont les quantités de matière, rapportées aux nombres stœchiométriques, qu'il faut comparer. La densité n'a pas d'unité ; c'est ρ qui s'exprime en $\mathrm{g \cdot mL^{-1}}$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme V_1, d_2 et ρ_{eau}, les données les moins précises. À cette précision, $0{,}199$ et $0{,}197$ mol sont égales : on conclut bien à un mélange stœchiométrique.

À LA CALCULATRICE



2.2 Identifier, dans le document 2, la courbe correspondant au protocole décrit. Justifier.

Le protocole réunit trois conditions : un bain-marie à environ 50 °C, l'ajout d'acide sulfurique concentré, et des réactifs en proportions stœchiométriques (question 2.1).

D'après les légendes du document 2, seule la courbe (c) correspond à ces trois conditions.

Le protocole correspond à la **courbe (c)**.

2.3 Déterminer le rendement de la synthèse dans le cas de ce protocole.

Données utiles $n_1 = n_2 = 0{,}20$ mol (2.1) ; courbe (c) du document 2.a

Le mélange est stœchiométrique et les nombres stœchiométriques valent tous 1 : si la transformation était totale, il se formerait $n_{\max} = 0{,}20\ \text{mol}$ d'ester.

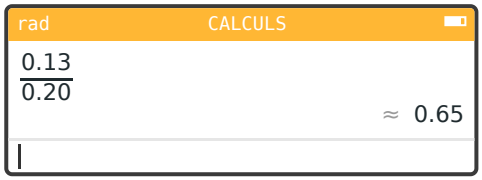
Sur la courbe (c), la quantité d'ester n'évolue plus au-delà d'une dizaine de minutes : $n_f \approx 0{,}13\ \text{mol}$.

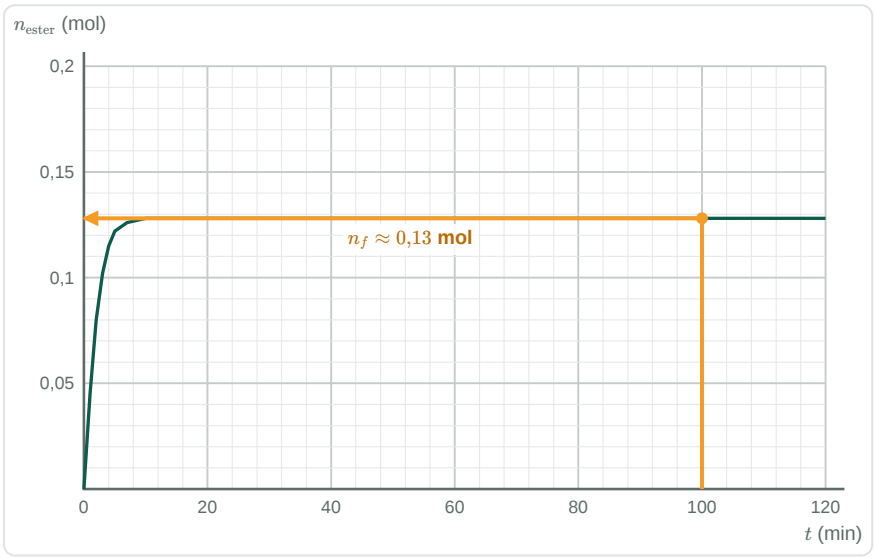
$$\eta = \frac{n_f}{n_{\max}} = \frac{0{,}13}{0{,}20} = 0{,}65$$

$\eta \approx 65\ \%$

COMPRENDRE
Le rendement reste inférieur à 100 % alors qu'aucun réactif n'est épuisé : la transformation est limitée, elle s'arrête à un état d'équilibre où les quatre espèces coexistent.

À LA CALCULATRICE





2.3 · Courbe (c) du document 2.a : lecture de la quantité finale d'ester

2.4 Effectuer une analyse détaillée de l'influence des conditions expérimentales sur la synthèse du méthanoate de butyle.

On compare les courbes deux à deux, en ne changeant qu'un seul paramètre.

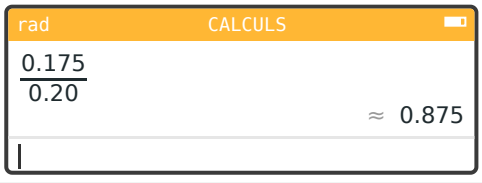
- Température, courbes (b) et (c) : avec catalyseur dans les deux cas, le palier de $0{,}13$ mol est atteint en 10 min environ à 50 °C contre 40 min environ à 20 °C. Chauffer accélère la transformation sans changer la quantité finale.
- Catalyseur, courbes (a) et (c) : à 50 °C, le même palier est atteint en 10 min environ avec l'acide sulfurique, en 120 min environ sans lui. Le catalyseur accélère la transformation sans changer la quantité finale.
- Proportions, courbes (d) et (e) : à 20 °C sans catalyseur, l'excès d'acide formique conduit à un palier de $0{,}175$ mol dès 40 min ; en mélange stœchiométrique, on n'a que $0{,}09$ mol au bout de 120 min, et le palier ne peut pas dépasser $0{,}13$ mol (document 2.a). L'excès d'un réactif augmente la quantité finale d'ester, donc le rendement ($0{,}175/0{,}20 \approx 88\ \%$), et accélère aussi la transformation.

Température et catalyseur : la transformation est plus rapide, avec le même état final. Excès d'un réactif : l'état final est modifié, le rendement augmente.

COMPRENDRE
Dans l'expérience (e), le butan-1-ol reste à $0{,}20$ mol (énoncé du document 2) : il devient le réactif limitant, et le rendement se calcule toujours par rapport à $0{,}20$ mol.

MÉTHODE
Pour étudier l'influence d'un paramètre, ne comparer que deux expériences qui diffèrent par ce seul paramètre. Les courbes (a) et (b), qui diffèrent à la fois par la température et le catalyseur, ne permettent aucune conclusion.

À LA CALCULATRICE



2.5 Présenter les conditions optimales de la synthèse du méthanoate de butyle et les justifier.

Une synthèse optimale est à la fois rapide et de bon rendement. D'après la question 2.4, il faut réunir :

- un chauffage à 50 °C environ : la température est un facteur cinétique, l'état final est atteint plus vite ;
- l'ajout d'acide sulfurique : ce catalyseur réduit encore la durée de la transformation ;
- un excès d'acide formique : c'est la seule condition qui augmente le rendement.

Conditions optimales : chauffer vers 50 °C, avec acide sulfurique, acide formique en excès.

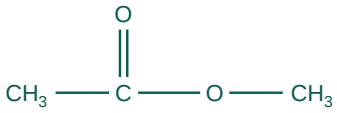
COMPRENDRE
Ni la température ni le catalyseur ne modifient ici l'état final : ils font gagner du temps. Seules les proportions des réactifs font gagner de la matière.

3.1 Indiquer la formule semi-développée de l'éthanoate de méthyle.

« Éthanoate » : la partie qui porte le groupe $C{=}O$ compte 2 carbones, soit $CH_3{-}CO^-$. « Méthyle » : le groupe lié à l'oxygène compte 1 carbone, soit $-CH_3$.

Éthanoate de méthyle : $CH_3{-}COO{-}CH_3$, la liaison $C{=}O$ étant développée sur la figure.

PIÈGE
Inverser les deux parties du nom. Le premier mot (éthanoate) désigne la chaîne qui contient le carbone du groupe ester ; le second (méthyle) désigne la chaîne liée à l'atome d'oxygène.



3.1 · Formule semi-développée de l'éthanoate de méthyle

3.2 La spectroscopie IR permet-elle de distinguer l'éthanoate de méthyle du méthanoate d'éthyle ? Justifier.

Un spectre IR renseigne sur les liaisons présentes, donc sur les groupes caractéristiques. Les deux molécules sont des esters : elles possèdent le même groupe caractéristique et les mêmes types de liaisons ($C{=}O$, $C{-}O$, $C{-}H$). Leurs spectres présentent donc les mêmes bandes caractéristiques.

Non : la spectroscopie IR ne permet pas de distinguer ces deux esters.

COMPRENDRE
Ces deux esters sont isomères : même formule brute $C_3H_6O_2$, même fonction. Il faut une technique sensible à l'enchaînement des atomes, pas seulement à la nature des liaisons.

3.3 Associer chacun des spectres de RMN du document 3 à l'ester correspondant. Justifier.

Méthanoate d'éthyle $HCOO-CH_2-CH_3$: trois groupes de protons équivalents, donc trois signaux.

- H lié au carbone du groupe ester : aucun H voisin, singulet ;
- CH_2 : 3 voisins (ceux de CH_3), quadruplet ($3+1$ pics) ;
- CH_3 : 2 voisins (ceux de CH_2), triplet ($2+1$ pics).

C'est le spectre 1 (singulet, quadruplet, triplet).

Éthanoate de méthyle $CH_3-COO-CH_3$: deux groupes de protons équivalents, sans H voisin (aucun H sur l'atome voisin) : deux singulets. C'est le spectre 2.

Spectre 1 : méthanoate d'éthyle. Spectre 2 : éthanoate de méthyle.

COMPRENDRE
La RMN du proton n'est plus au programme de la spécialité de Terminale actuelle : cette question relève de l'ancien programme. La spectroscopie IR (question 3.2), elle, y figure toujours.

MÉTHODE
Lire un spectre de RMN : nombre de signaux = nombre de groupes de protons équivalents ; un signal de $n+1$ pics = n protons voisins. Les courbes d'intégration confirment : sauts égaux sur le spectre 2 (3 H et 3 H).