Synthèse d'une amorce à gardons

Bac S 2012 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'acétate d'amyle.

Données utiles acide éthanoïque CH_3-COOH ; pentan-1-ol $CH_3-(CH_2)_4-OH$

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

$$CH_3-COOH + CH_3-(CH_2)_4-OH \rightleftharpoons CH_3-COO-(CH_2)_4-CH_3 + H_2O$$

$CH_3-COOH + C_5H_{11}OH \rightleftharpoons CH_3-COO-C_5H_{11} + H_2O$; l'ester est l'éthanoate de pentyle.

PIÈGE
Oublier l'eau dans les produits, ou écrire une simple flèche : l'estérification n'est pas totale, on utilise la double flèche (ou le signe « = »).

COMPRENDRE
Le groupe $-OH$ de l'acide et l'atome H du groupe hydroxyle de l'alcool partent sous forme d'eau ; la chaîne de l'alcool se retrouve du côté $-O-$ de l'ester.

1.2 Donner les caractéristiques de la réaction d'estérification.

L'estérification est une réaction **lente** (plusieurs heures à température ambiante) et **limitée** (elle aboutit à un état d'équilibre avec l'hydrolyse de l'ester, réaction inverse). Elle est athermique.

Réaction lente, limitée (équilibre estérification-hydrolyse) et athermique.

COMPRENDRE
Pour un mélange équimolaire avec un alcool primaire, l'avancement final ne dépasse pas environ 67 % de l'avancement maximal : c'est ce qui explique le rendement modeste trouvé en 2.5.

2.1 Établir l'expression littérale du volume V_2 de pentan-1-ol pour un mélange équimolaire, puis calculer V_2.

Données utiles $V_1 = 8{,}6$ mL ; $\rho_1 = 1{,}05\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M_1 = 60\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\rho_2 = 0{,}81\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M_2 = 88\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Mélange équimolaire : $n_1 = n_2$, avec $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho V}{M}$.

$$\frac{\rho_1 V_1}{M_1} = \frac{\rho_2 V_2}{M_2} \quad \Rightarrow \quad V_2 = \frac{M_2\,\rho_1\,V_1}{M_1\,\rho_2}$$

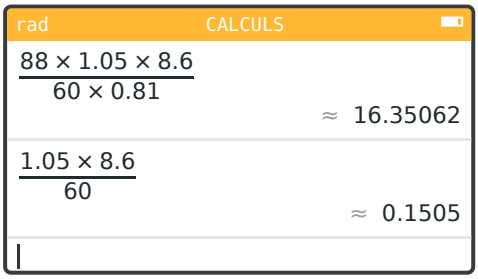
$$V_2 = \frac{88 \times 1{,}05 \times 8{,}6}{60 \times 0{,}81} = 16\ \text{mL}$$

$$V_2 = \frac{M_2\,\rho_1\,V_1}{M_1\,\rho_2} \approx 16\ \text{mL}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $V_1 = 8{,}6$ mL et $\rho_2 = 0{,}81$, les données les moins précises. Avec ρ en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, le volume sort directement en mL. Chaque réactif : $n = 0{,}15$ mol.

MÉTHODE
Pour un liquide pur : $m = \rho V$ puis $n = m/M$. Écrire l'égalité des quantités de matière avant d'isoler l'inconnue.

À LA CALCULATRICE



2.2 Préciser le rôle du catalyseur (acide paratoluène sulfonique).

Le catalyseur **augmente la vitesse** de la réaction : l'état final est atteint plus vite. Il n'apparaît pas dans l'équation et il ne modifie pas l'état d'équilibre (ni le rendement final).

Le catalyseur accélère l'estérification sans changer l'état final.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur améliore le rendement : il ne déplace pas l'équilibre, il permet seulement de l'atteindre plus tôt.

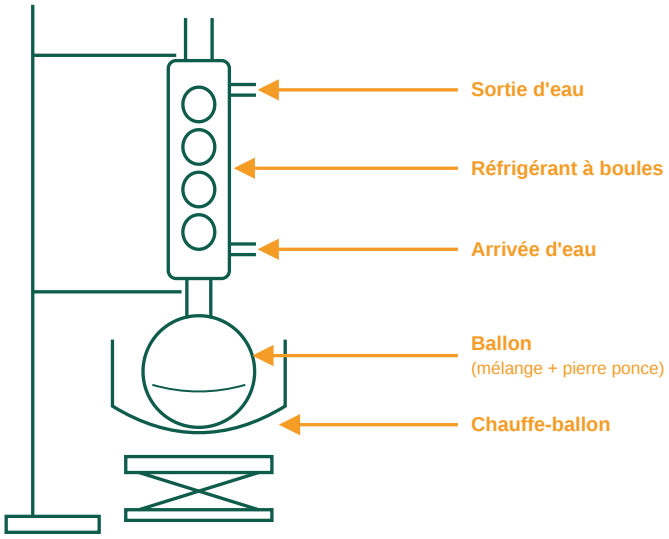
2.3 Nommer les éléments du montage repérés sur le document 1 de l'annexe.

De haut en bas, les flèches désignent :

1. la sortie d'eau du réfrigérant ; 2. le réfrigérant à boules ; 3. l'arrivée d'eau du réfrigérant ; 4. le ballon (contenant le mélange réactionnel et la pierre ponce) ; 5. le chauffe-ballon.

Le réfrigérant à boules, avec son entrée d'eau en bas et sa sortie en haut, surmonte le ballon posé dans le chauffe-ballon (annexe ci-dessous).

PIÈGE
Inverser l'arrivée et la sortie d'eau : l'eau froide entre par le bas du réfrigérant et ressort par le haut, pour que la gaine reste entièrement remplie.



2.3 · Document 1 de l'annexe complété : montage de chauffage à reflux

2.4 Quels sont les intérêts du chauffage à reflux ?

- **Chauffer** : la température est un facteur cinétique, la réaction est plus rapide.
- **À reflux** : les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon, donc aucune espèce chimique n'est perdue (et les vapeurs ne se répandent pas dans la salle).

Accélérer la réaction en chauffant, sans perte de réactifs ni de produits.

MÉTHODE
Un montage se justifie en deux temps : le rôle du chauffage (cinétique) et le rôle du réfrigérant (conserver la matière).

2.5 Définir et calculer le rendement r de la synthèse.

Données utiles $m = 11{,}7$ g d'ester obtenu ; $M_{\text{ester}} = 130\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $n_1 = n_2 = \dfrac{\rho_1 V_1}{M_1}$ (Q2.1)

$r = \dfrac{n_{\text{ester obtenu}}}{n_{\max}} = \dfrac{m}{m_{\max}}$, où $m_{\max}$ est la masse d'ester obtenue si la réaction était totale.

Mélange stœchiométrique : $n_{\max} = n_1 = \dfrac{\rho_1 V_1}{M_1} = \dfrac{1{,}05 \times 8{,}6}{60} = 0{,}15$ mol

$m_{\max} = n_1 M_{\text{ester}} = 0{,}1505 \times 130 = 19{,}6$ g

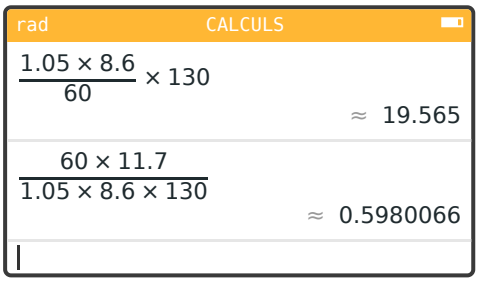
$$r = \frac{m}{m_{\max}} = \frac{M_1 m}{\rho_1 V_1 M_{\text{ester}}} = \frac{60 \times 11{,}7}{1{,}05 \times 8{,}6 \times 130} = 0{,}60$$

$r \approx 60\ \%$

PIÈGE
Calculer le rendement avec les masses de réactifs : il faut comparer la masse d'ester obtenue à la masse d'ester maximale.

COMPRENDRE
Ce résultat est proche des 67 % de l'équilibre (Q1.2) : des pertes lors des opérations de traitement expliquent l'écart.

À LA CALCULATRICE



3.1.1 Indiquer sur le document 2 de l'annexe les positions relatives des deux phases dans le tube décanteur. Justifier.

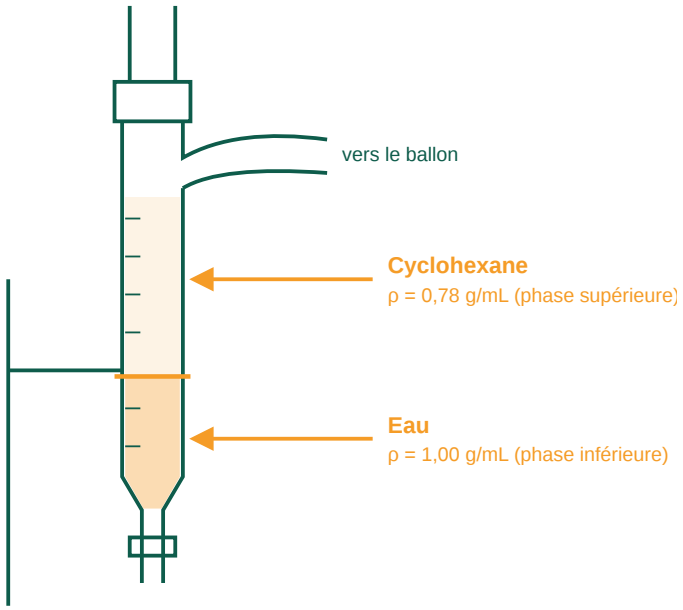
Données utiles $\rho_{\text{eau}} = 1{,}00\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $\rho_{\text{cyclohexane}} = 0{,}78\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; cyclohexane insoluble dans l'eau

L'eau et le cyclohexane ne sont pas miscibles : ils forment deux phases. La phase la plus dense se place en bas.

$\rho_{\text{cyclohexane}} = 0{,}78\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1} < \rho_{\text{eau}} = 1{,}00\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$

Phase aqueuse en bas, phase de cyclohexane au-dessus (schéma ci-dessous).

COMPRENDRE
L'annexe indique « Question 3.3.1 » : c'est une coquille du sujet, il s'agit bien de la question 3.1.1.



3.1.1 · Document 2 de l'annexe complété : tube décanteur du Dean-Stark

3.1.2 L'eau est extraite du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Quel est l'intérêt de ce dispositif ?

En éliminant l'eau, on empêche l'hydrolyse de l'ester (réaction inverse). Le quotient de réaction reste inférieur à la constante d'équilibre : le système évolue en permanence dans le sens direct de l'estérification.

L'équilibre est déplacé dans le sens de formation de l'ester : la réaction devient quasi totale et le rendement augmente.

MÉTHODE
Pour augmenter le rendement d'une réaction limitée : mettre un réactif en excès ou éliminer un produit au fur et à mesure de sa formation.

3.1.3 Qu'a observé l'expérimentateur qui l'a conduit à arrêter le chauffage au bout de 50 minutes ?

L'eau formée, condensée dans le réfrigérant, tombe dans le tube décanteur et s'accumule au fond : le volume de la phase aqueuse augmente tant que la réaction avance.

Le niveau de l'eau dans le tube décanteur ne monte plus : il ne se forme plus d'eau, la réaction est terminée.

COMPRENDRE
Si la réaction était totale, on recueillerait $n_1\,M_{\text{eau}} = 0{,}1505 \times 18 = 2{,}7$ g, soit environ 2,7 mL d'eau : la graduation du tube permet de suivre l'avancement.

3.1.4 Calculer le rendement r' de la synthèse avec le Dean-Stark et vérifier l'intérêt de la méthode.

Données utiles $m' = 17{,}6$ g ; $m_{\max} = 19{,}6$ g (Q2.5), mêmes quantités de réactifs

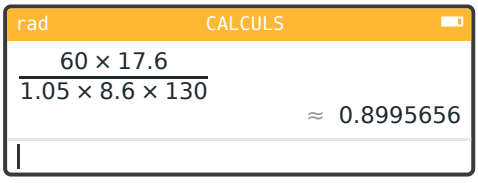
Mêmes quantités initiales, donc même masse maximale d'ester :

$$r' = \frac{m'}{m_{\max}} = \frac{M_1\,m'}{\rho_1\,V_1\,M_{\text{ester}}} = \frac{60 \times 17{,}6}{1{,}05 \times 8{,}6 \times 130} = 0{,}90$$

$r' \approx 90\ \%$, contre 60 % sans Dean-Stark : le rendement gagne 30 points, la méthode est efficace.

PIÈGE
Le rendement passe de 60 % à 90 % : c'est un gain de 30 points de pourcentage, soit une augmentation relative de 50 %, pas de 30 %.

À LA CALCULATRICE



3.2 Nommer et donner la formule semi-développée du dérivé de l'acide carboxylique qui permet un rendement très supérieur.

On remplace l'acide éthanoïque par l'**anhydride éthanoïque** (anhydride acétique) :

$$CH_3-CO-O-CO-CH_3$$

Sa réaction avec le pentan-1-ol est totale et rapide :

$$(CH_3CO)_2O + C_5H_{11}OH \longrightarrow CH_3-COO-C_5H_{11} + CH_3-COOH$$

Anhydride éthanoïque, $CH_3-CO-O-CO-CH_3$

COMPRENDRE
Le chlorure d'éthanoyle CH_3-COCl convient aussi, mais il réagit violemment et libère du chlorure d'hydrogène : l'anhydride est préféré au laboratoire.