Odeur fruitée et arôme synthétique

Bac S 2012 Liban (ancien programme) · Exercice 1 **7 points** **Durée conseillée 1 h 31**

1.1 Donner le nom de l'acide (A) dans la nomenclature officielle.

La chaîne carbonée la plus longue contient 4 atomes de carbone, dont celui du groupe carboxyle.

L'acide butyrique (A) s'appelle **acide butanoïque**.

1.2 À quelle famille de composés chimiques le butanoate d'isoamyle (E) appartient-il ?

Le nom en « -oate de … yle » et le groupe $-COO-$ formé entre l'acide et l'alcool l'indiquent.

(E) est un **ester**.

1.3 Écrire, avec les formules semi-développées, l'équation de la réaction de synthèse du butanoate d'isoamyle (E).

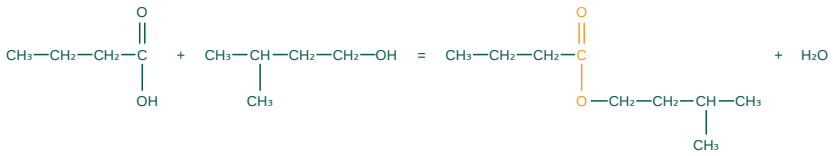
Acide carboxylique + alcool = ester + eau (voir la figure).

En ligne :

$$CH_3-CH_2-CH_2-COOH + CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-OH$$
$$= CH_3-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3 + H_2O$$

acide butanoïque + alcool isoamylique = butanoate d'isoamyle + eau

MÉTHODE
Schéma général : $R-COOH + HO-R' = R-COO-R' + H_2O$. Ne pas oublier l'eau.



1.3 · Équation de l'estérification en formules semi-développées (groupe ester en orange)

1.4 Quelles sont les caractéristiques de cette transformation chimique ?

L'estérification est une transformation **lente** et **limitée** (elle conduit à un état d'équilibre).

COMPRENDRE
Limitée car l'hydrolyse de l'ester, réaction inverse, se produit en même temps.

2.1.1 Comment nomme-t-on ce type de montage ?

C'est un montage de **chauffage à reflux**.

2.1.2 Donner le nom des éléments (1) et (2) du montage.

(1) : **réfrigérant à boules** (à eau) ; (2) : **chauffe-ballon**.

2.1.3 Quels sont les deux intérêts d'un tel dispositif ?

Le chauffage élève la température du mélange : la transformation est plus rapide.

Les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon : on ne perd ni réactif ni produit.

Accélérer la réaction par le chauffage **sans perte de matière**.

2.2 Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

L'acide sulfurique est un **catalyseur** : il accélère la réaction sans modifier l'état d'équilibre final.

3.1.1 Écrire l'expression du quotient de réaction $Q_{r,i}$ dans l'état initial.

$$Q_{r,i} = \frac{[\mathrm{E}]_i \cdot [\mathrm{H_2O}]_i}{[\mathrm{A}]_i \cdot [\mathrm{B}]_i}$$

3.1.2 Justifier le sens d'évolution spontanée du système.

Initialement, il n'y a ni ester ni eau : $[\mathrm{E}]_i = [\mathrm{H_2O}]_i = 0$, donc $Q_{r,i} = 0$.

Critère d'évolution : $Q_{r,i} = 0 < K = 4{,}0$.

Le système évolue spontanément dans le **sens direct** (formation de l'ester).

3.1.3 Calculer les quantités de matière initiales $n(\mathrm{A})$ et $n(\mathrm{B})$. Le mélange initial est-il équimolaire ?

Données utiles $V_A = 11$ mL ; $\rho_A = 0{,}963\ \mathrm{g \cdot mL^{-1}}$; $V_B = 13$ mL ; $\rho_B = 0{,}813\ \mathrm{g \cdot mL^{-1}}$; $M_A = M_B = 88{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

$n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho \cdot V}{M}$, avec ρ en $\mathrm{g \cdot mL^{-1}}$ et V en mL.

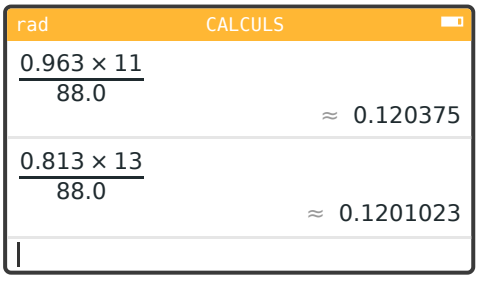
$$n(\mathrm{A}) = \frac{0{,}963 \times 11}{88{,}0} = 0{,}12\ \mathrm{mol} \qquad n(\mathrm{B}) = \frac{0{,}813 \times 13}{88{,}0} = 0{,}12\ \mathrm{mol}$$

$n(\mathrm{A}) = n(\mathrm{B}) = 0{,}12$ mol : le mélange est **équimolaire**.

PIÈGE
Avec ρ en $\mathrm{g \cdot mL^{-1}}$, le volume reste en mL.

COMPRENDRE
11 mL et 13 mL ont deux chiffres significatifs : on arrondit à 0,12 mol.

À LA CALCULATRICE



3.1.4 Compléter numériquement le tableau d'évolution de l'annexe 1.

Données utiles $n(\mathrm{A}) = n(\mathrm{B}) = 0{,}12$ mol (Q3.1.3)

Le produit manquant est l'eau. Les coefficients stœchiométriques valent tous 1.

Tableau complété ci-contre : $0{,}12 - x$ pour A et B, x pour E et pour l'eau.

Équation de la réaction		A + B = E + H_2O			
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	0	0,12	0,12	0	0
État intermédiaire	x	0,12 − x	0,12 − x	x	x
État final	xéq	0,12 − xéq	0,12 − xéq	xéq	xéq

3.1.4 · Annexe 1 complétée (ce que l'élève écrit en orange)

3.2.1 À partir de l'expression de $Q_{r,éq}$ et de la valeur de K, montrer que $x_{éq} = 0{,}080$ mol.

Données utiles $K = 4{,}0$; tableau d'avancement (Q3.1.4)

À l'équilibre, $Q_{r,éq} = K$. Le volume V se simplifie :

$$K = \frac{\frac{x_{éq}}{V} \cdot \frac{x_{éq}}{V}}{\frac{0{,}12 - x_{éq}}{V} \cdot \frac{0{,}12 - x_{éq}}{V}} = \left(\frac{x_{éq}}{0{,}12 - x_{éq}}\right)^2 = 4{,}0$$

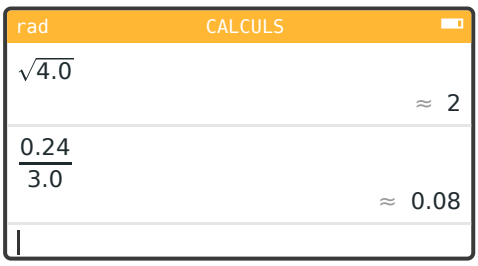
Toutes les quantités étant positives : $\frac{x_{éq}}{0{,}12 - x_{éq}} = \sqrt{4{,}0} = 2{,}0$

$x_{éq} = 2{,}0 \times (0{,}12 - x_{éq})$, soit $3{,}0\,x_{éq} = 0{,}24$

$x_{éq} = 0{,}080$ mol, la valeur annoncée.

MÉTHODE
La racine carrée évite le second degré. Sinon, $3{,}0\,x^2 - 0{,}96\,x + 0{,}0576 = 0$ a deux racines : 0,24 mol, supérieure à x_{max}, est rejetée.

À LA CALCULATRICE



3.2.2 Exprimer puis calculer le taux d'avancement final τ.

Données utiles $x_{éq} = 0{,}080$ mol (Q3.2.1) ; $n(\mathrm{A}) = n(\mathrm{B}) = 0{,}12$ mol (Q3.1.3)

Si la réaction était totale, A et B disparaîtraient ensemble : $x_{max} = 0{,}12$ mol.

$$\tau = \frac{x_{éq}}{x_{max}} = \frac{0{,}080}{0{,}12} = 0{,}67$$

$\tau = 0{,}67$, soit 67 %.

COMPRENDRE
Résultat classique : environ deux tiers d'ester pour un mélange équimolaire acide et alcool primaire.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{0.080}{0.12}$

$\approx$ 0.6666667

3.2.3 Quelle masse de butanoate d'isoamyle (E) peut-on espérer recueillir en fin de réaction ?

Données utiles $x_{éq} = 0{,}080$ mol (Q3.2.1) ; $M_E = 158{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

D'après le tableau, $n_E = x_{éq}$, donc $m_E = x_{éq} \cdot M_E$.

$m_E = 0{,}080 \times 158{,}0 = 13$ g

$m_E \approx 13$ g de butanoate d'isoamyle.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

0.080 × 158.0

$\approx$ 12.64

4.1 Donner la définition de la vitesse volumique de la réaction.

$v(t) = \frac{1}{V} \cdot \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, avec V le volume (constant) du mélange réactionnel et x l'avancement.

COMPRENDRE
Unité usuelle : $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Ici $V = V_A + V_B = 24$ mL.

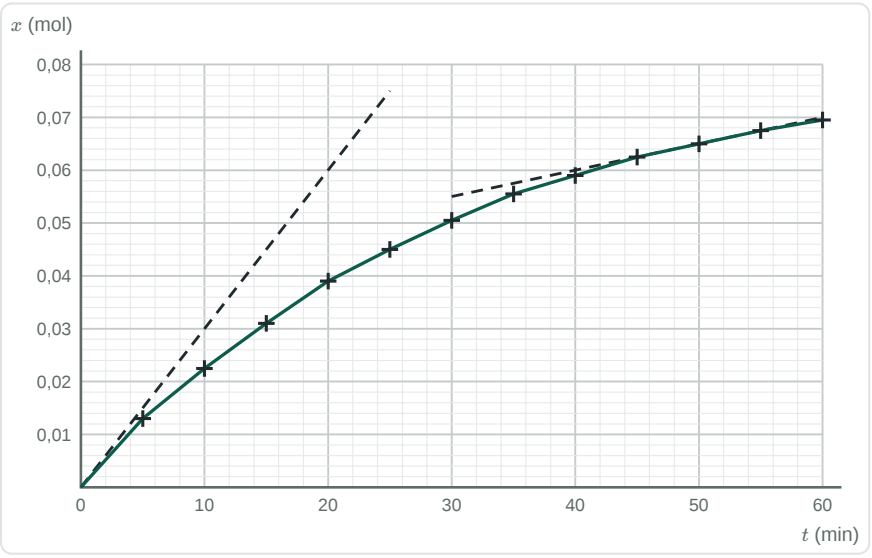
4.2 Comment la vitesse évolue-t-elle au cours de la transformation ? Justifier à partir du graphique.

V étant constant, $v(t)$ est proportionnelle à $\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$.

Les tangentes tracées sont de moins en moins inclinées au cours du temps.

La vitesse volumique **diminue** au cours de la transformation.

COMPRENDRE
La vitesse diminue parce que les concentrations des réactifs diminuent : la concentration est un facteur cinétique.



4.2 · Annexe 1 : tangentes à t = 0 et à t = 50 min

4.3 Peut-on considérer que la réaction est terminée au bout d'une heure ? Justifier.

Données utiles $x_{éq} = 0{,}080$ mol (Q3.2.1)

À $t = 60$ min, on lit $x \approx 0{,}070$ mol, inférieur à $x_{éq} = 0{,}080$ mol, et la courbe monte encore (tangente non horizontale).

Non, la transformation n'est pas terminée au bout d'une heure.

4.4 Définir puis déterminer graphiquement le temps de demi-réaction.

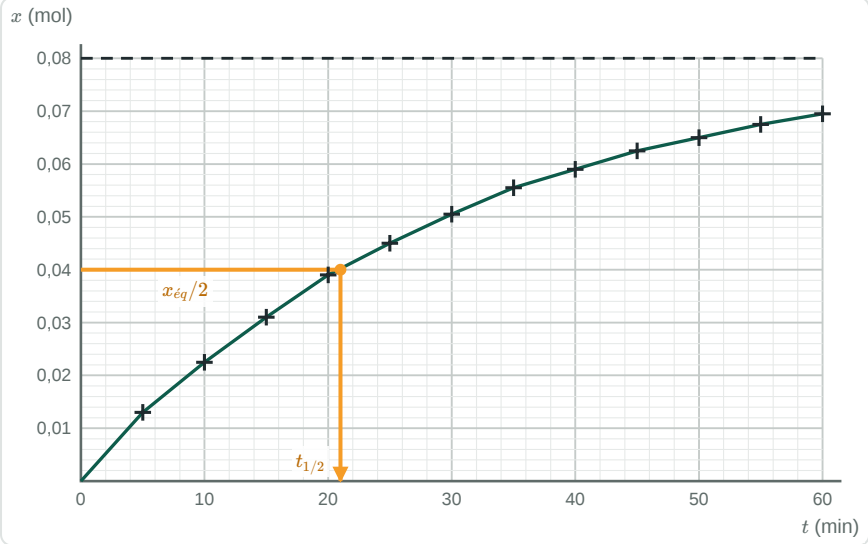
Données utiles $x_{éq} = 0{,}080$ mol (Q3.2.1)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement atteint la moitié de sa valeur finale : $x(t_{1/2}) = \dfrac{x_{éq}}{2} = 0{,}040$ mol.

Sur le graphique, l'ordonnée 0,040 mol correspond à l'abscisse :

$t_{1/2} \approx 21$ min

PIÈGE
Prendre la moitié de la dernière valeur du graphique (0,070 mol) : la valeur finale est $x_{éq} = 0{,}080$ mol, la réaction n'étant pas terminée à 60 min.



4.4 · Annexe 1 : lecture du temps de demi-réaction

5.1 Pour chaque proposition (a : augmenter la température ; b : éliminer par distillation fractionnée l'espèce de plus basse température d'ébullition), indiquer si elle augmente le rendement.

Données utiles températures d'ébullition : A 162 °C ; B 132 °C ; E 178 °C ; eau 100 °C

a- **Non.** La température est un facteur cinétique : l'équilibre est atteint plus vite, mais K ne dépend pratiquement pas de la température pour une estérification. L'avancement final, donc le rendement, reste le même.

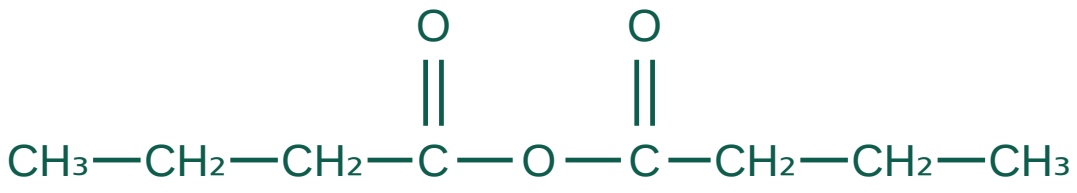
b- **Oui.** L'espèce de plus basse température d'ébullition est l'eau (100 °C), un produit. En l'éliminant au fur et à mesure, Q_r reste inférieur à K : l'hydrolyse ne peut plus se faire et le système évolue dans le sens direct jusqu'à épuisement des réactifs.

Seule la proposition **b** augmente le rendement.

MÉTHODE
Pour déplacer un équilibre vers les produits : mettre un réactif en excès ou éliminer un produit au fur et à mesure qu'il se forme.

5.2.1 Donner la formule semi-développée de l'anhydride butanoïque.

$CH_3-CH_2-CH_2-CO-O-CO-CH_2-CH_2-CH_3$ (deux groupes $C=O$ reliés par un même atome d'oxygène)



5.2.1 · Anhydride butanoïque

5.2.2 Nommer le produit qui se forme en plus du butanoate d'isoamyle lors de cette nouvelle synthèse.

Anhydride butanoïque + alcool isoamylique $\rightarrow$ butanoate d'isoamyle + acide butanoïque.

Il se forme de l'**acide butanoïque** (et non de l'eau).

5.2.3 Donner les caractéristiques de cette réaction.

La réaction de l'anhydride avec l'alcool est **totale** et **plus rapide** que l'estérification par l'acide.

COMPRENDRE
Aucune eau formée, donc pas d'hydrolyse de l'ester.