Des molécules témoins du mûrissement des pommes

Bac S 2013 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 2 **10 points** **Durée conseillée 1 h 40**

1.1 Partie A. Donner le nom de la fonction chimique présente dans les deux molécules A et B.

Les deux molécules contiennent l'enchaînement $-COO-$: un carbone lié à un oxygène par une double liaison et à un second oxygène lui-même lié à un carbone.

Fonction **ester**.

PIÈGE
Ne pas confondre avec un acide carboxylique : dans un ester, le second oxygène porte une chaîne carbonée et non un atome d'hydrogène.

1.2 L'une des molécules se nomme éthanoate de 3-méthylbutyle. Laquelle ? Justifier.

« Éthanoate » : la partie issue de l'acide compte 2 carbones, CH_3-CO-O^- : c'est le cas de A (carbones 1 et 2).

« 3-méthylbutyle » : la chaîne liée à l'oxygène compte 4 carbones (1' à 4') avec un méthyle sur le carbone 3' : c'est encore A.

Pour B, la partie acide compte 4 carbones et la chaîne liée à l'oxygène 2 (2-méthylbutanoate d'éthyle).

La molécule **A** est l'éthanoate de 3-méthylbutyle.

MÉTHODE
Pour nommer un ester, couper la liaison entre l'oxygène simple et la chaîne : le côté $C=O$ donne « …oate », l'autre côté donne « …yle ».

1.3 Préciser la formule brute des composés A et B, puis la relation qui les lie.

A : 7 carbones, $3+2+2+1+3+3=14$ hydrogènes, 2 oxygènes. B : 7 carbones, $3+2+1+3+2+3=14$ hydrogènes, 2 oxygènes.

A et B ont la même formule brute mais des formules semi-développées différentes.

Formule brute $C_7H_{14}O_2$ pour les deux : A et B sont **isomères** (de constitution).

1.4 La molécule A possède-t-elle un ou des carbones asymétriques ? Si oui, les repérer par un astérisque.

Un carbone asymétrique est lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

Dans A : les carbones des groupes CH_3 et CH_2 portent au moins deux hydrogènes ; le carbone 1 n'est lié qu'à trois atomes ; le carbone 3' porte deux groupes CH_3 identiques.

A ne possède **aucun carbone asymétrique** : pas d'astérisque à placer.

COMPRENDRE
La chiralité, le carbone asymétrique et les énantiomères (Q1.5) ne figurent plus au programme actuel de spécialité.

1.5 Donner le type de stéréoisomérie de configuration qui lie B1 et B2. Justifier.

Le carbone 2 de B est asymétrique : il porte H, CH_3, C_2H_5 et $COOC_2H_5$.

B1 et B2 ne diffèrent que par l'échange des positions de H et de CH_3 autour de ce carbone : chacun est l'image de l'autre dans un miroir plan, et les deux ne sont pas superposables.

B1 et B2 sont des **énantiomères**.

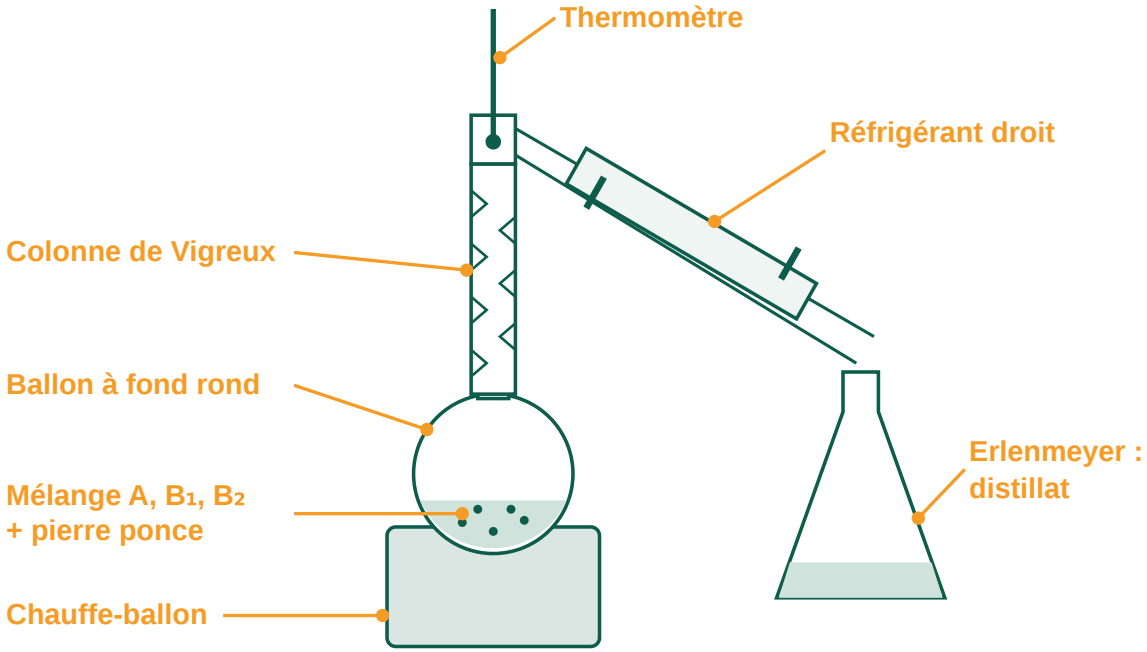
PIÈGE
Ne pas répondre « diastéréoisomères » : avec un seul carbone asymétrique, deux stéréoisomères de configuration sont forcément énantiomères.

2.1 Annoter le schéma de distillation fractionnée de l'annexe 1.

Les sept légendes de l'annexe 1 :

- thermomètre (réservoir à la hauteur de la sortie des vapeurs) ;
- réfrigérant droit, parcouru par l'eau froide ;
- colonne de Vigreux ;
- ballon à fond rond ;
- chauffe-ballon ;
- erlenmeyer recueillant le distillat ;
- mélange de A, B1 et B2 avec la pierre ponce.

Schéma annoté ci-contre.



2.1 · Annexe 1 complétée : montage de distillation fractionnée

2.2 À l'aide des données, dire si une séparation est possible et, si oui, l'ordre de recueil des composés dans le distillat.

Données utiles $\theta_{éb}$ (sous 1 bar) : A : 142 °C ; B1 : 133 °C ; B2 : 133 °C

La distillation fractionnée sépare des espèces de températures d'ébullition différentes.

B1 et B2 ont la même température d'ébullition : on ne peut pas les séparer l'un de l'autre.

A bout à 142 °C, plus haut que B1 et B2 : on peut séparer A du mélange B1 + B2.

Le composé le plus volatil passe en premier : le mélange B1 + B2 est recueilli à 133 °C, puis A quand la température en tête de colonne atteint 142 °C.

Séparation possible de A d'un côté, du mélange **B1 + B2** de l'autre ; B1 + B2 sont recueillis **en premier**, puis A.

PIÈGE
Un écart de 9 °C seulement impose une colonne efficace et un chauffage lent, sinon le premier distillat contient aussi un peu de A.

COMPRENDRE
Deux énantiomères ont les mêmes propriétés physiques usuelles : aucune distillation ne peut les séparer.

3.1 Noter dans l'annexe 3 la multiplicité des hydrogènes HA, HB (molécule A) et HC, HD (molécule B).

Un groupe d'hydrogènes équivalents ayant n hydrogènes voisins (portés par les carbones adjacents) donne un signal à $n+1$ pics.

- HA (CH_3 lié au carbone 1, qui ne porte pas d'hydrogène) : $n=0$, **singulet** ;
- HB (CH_2 voisin d'un CH_2) : $n=2$, **triplet** ;
- HC (CH voisin d'un CH_3 et d'un CH_2) : $n=3+2=5$, **sextuplet** ;
- HD (CH_2 voisin d'un CH_3) : $n=3$, **quadruplet**.

HA : singulet ; HB : triplet ; HC : sextuplet ; HD : quadruplet.

PIÈGE
L'oxygène et le carbone du groupe $-COO-$ ne portent pas d'hydrogène : ils coupent le couplage. Seuls comptent les hydrogènes des carbones directement voisins.

COMPRENDRE
La spectroscopie RMN ne figure plus au programme actuel de spécialité.

3.2 Associer les spectres 1 et 2 aux molécules A et B.

Le spectre 1 présente un singulet ($\delta \approx 2{,}0$ ppm) : seule A en possède un (HA). Son triplet vers $\delta \approx 4{,}1$ ppm correspond à HB, en accord avec $-CH_2-OCOR$ (4,0 à 4,5 ppm).

Le spectre 2 présente un quadruplet vers $\delta \approx 4{,}1$ ppm ($-CH_2-OCOR$, HD) et un sextuplet vers $\delta \approx 2{,}4$ ppm ($-CH-COOR$, HC) : c'est B.

Spectre 1 : molécule **A** ; spectre 2 : molécule **B**.

MÉTHODE
Associer un spectre à une molécule : chercher un signal que seule l'une des deux peut donner (ici le singulet), puis confirmer avec les déplacements chimiques tabulés.

1.1 Partie B. Donner le nom et la formule du produit manquant dans l'équation d'estérification.

Conservation des éléments, en formules brutes : $C_2H_4O_2 + C_5H_{12}O \rightleftharpoons C_7H_{14}O_2 + ?$

Il manque 0 carbone, $4+12-14=2$ hydrogènes et $2+1-2=1$ oxygène.

Le produit manquant est l'**eau**, H_2O.

1.2 L'acide sulfurique rend la réaction plus rapide sans intervenir dans le bilan. En déduire son rôle.

Une espèce qui accélère une réaction sans apparaître dans son équation est un catalyseur.

L'acide sulfurique (ions H^+) joue le rôle de **catalyseur**.

COMPRENDRE
Le catalyseur réduit la durée de la transformation mais ne modifie pas l'état final : le rendement n'augmente pas grâce à lui.

1.3 Expliquer pourquoi on ajoute de l'eau salée et non de l'eau, et pourquoi elle doit être froide.

Données utiles solubilité de A : eau à 20 °C : ≈ 2 g/L ; eau salée saturée à 20 °C : ≈ 0,5 g/L ; eau à 0 °C : ≈ 1,0 g/L

La solubilité de A est divisée par quatre dans l'eau salée (0,5 g/L au lieu de 2 g/L) et par deux dans l'eau à 0 °C (1,0 g/L au lieu de 2 g/L).

L'eau salée et froide dissout **le moins possible de A** : presque tout l'ester reste dans la phase organique et on en perd moins avec la phase aqueuse.

COMPRENDRE
L'eau salée est aussi plus dense (1,20) : elle facilite la décantation. Ce procédé s'appelle le relargage.

1.4 Dans quelle phase se trouvent A, l'eau, les ions, le 3-méthylbutan-1-ol et l'acide éthanoïque lors de la première décantation ? Quelle phase est au-dessus ? Justifier.

Données utiles densités : A : 0,87 ; 3-méthylbutan-1-ol : 0,81 ; acide éthanoïque : 1,05 ; eau salée saturée : 1,20

- A, très peu soluble dans l'eau salée : phase **organique** ;
- 3-méthylbutan-1-ol, très peu soluble dans l'eau salée : phase **organique** ;
- eau et ions : phase **aqueuse** ;
- acide éthanoïque, très soluble dans l'eau salée : phase **aqueuse**.

La phase organique contient A ($d = 0{,}87$) et l'alcool ($d = 0{,}81$), moins denses que l'eau salée ($d = 1{,}20$).

La phase **organique** est au-dessus, car elle est la moins dense.

PIÈGE
Justifier par les densités, et pas seulement par « l'organique est toujours au-dessus » : le dichlorométhane, par exemple, est plus dense que l'eau.

1.5 Préciser la nature de l'effervescence lors de l'ajout d'hydrogénocarbonate de sodium et écrire l'équation de la réaction acido-basique.

Données utiles $\mathrm{p}K_\mathrm{a}(\mathrm{CO_2, H_2O/HCO_3^-}) = 6{,}4$; $\mathrm{p}K_\mathrm{a}(\mathrm{CH_3COOH/CH_3COO^-}) = 4{,}8$

Les ions $\mathrm{HCO_3^-}$ (base) réagissent avec l'acide éthanoïque restant dans la phase organique : l'acide le plus fort ($\mathrm{p}K_\mathrm{a} = 4{,}8$) réagit avec la base du couple de $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$ le plus élevé (6,4).

$$\mathrm{CH_3COOH\,(aq) + HCO_3^-\,(aq) \longrightarrow CH_3COO^-\,(aq) + CO_2\,(g), H_2O\,(l)}$$

L'effervescence est un dégagement de **dioxyde de carbone** $\mathrm{CO_2\,(g)}$.

COMPRENDRE
La fin de l'effervescence signale que l'acide restant (éthanoïque et sulfurique) est éliminé.

MÉTHODE
Pour écrire une réaction acido-basique, prendre l'acide d'un couple et la base de l'autre ; elle est favorisée quand l'acide a le plus petit $\mathrm{p}K_\mathrm{a}$.

2.1 Calculer les quantités de matière de 3-méthylbutan-1-ol et d'acide éthanoïque introduites.

Données utiles $V_1 = 20{,}0$ mL, $d_1 = 0{,}81$, $M_1 = 88\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $V_2 = 30{,}0$ mL, $d_2 = 1{,}05$, $M_2 = 60\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $\rho_\mathrm{eau} = 1{,}00\ \mathrm{g \cdot mL^{-1}}$

$\rho = d \times \rho_\mathrm{eau}$ et $m = \rho V$, donc $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{d\,\rho_\mathrm{eau}\,V}{M}$

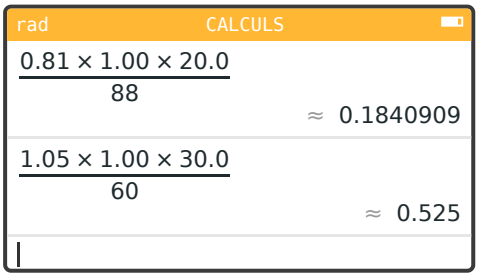
$$n_1 = \frac{0{,}81 \times 1{,}00 \times 20{,}0}{88} = 0{,}18\ \mathrm{mol}$$

$$n_2 = \frac{1{,}05 \times 1{,}00 \times 30{,}0}{60} = 0{,}53\ \mathrm{mol}$$

$n_1 = 0{,}18$ mol de 3-méthylbutan-1-ol ; $n_2 = 0{,}53$ mol d'acide éthanoïque

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la densité $0{,}81$ et la masse molaire 88 ou 60, les données les moins précises.

À LA CALCULATRICE



2.2 En déduire le rendement r de la synthèse.

Données utiles $V_A = 18{,}1$ mL, $d_A = 0{,}87$, $M_A = 130\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; n_1 et n_2 (Q2.1)

Quantité de A obtenue : $n_A = \dfrac{d_A\,\rho_{\text{eau}}\,V_A}{M_A} = \dfrac{0{,}87 \times 1{,}00 \times 18{,}1}{130} = 0{,}12\ \text{mol}$

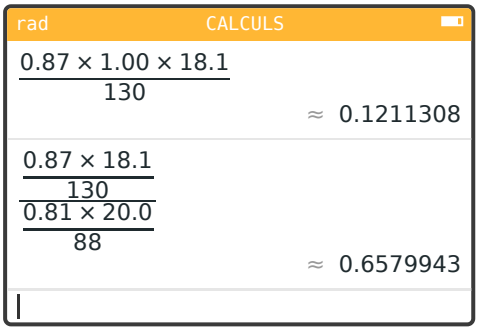
Alcool et acide réagissent mole à mole et $n_1 < n_2$: le **3-méthylbutan-1-ol est le réactif limitant**, $x_{\max} = n_1$.

$$r = \frac{n_A}{n_1} = \frac{0{,}121}{0{,}184} = 0{,}66$$

$r = 66\ \%$

PIÈGE
Diviser par les valeurs arrondies $0{,}12/0{,}18$ donne 67 % : garder les valeurs non arrondies en mémoire de la calculatrice.

À LA CALCULATRICE



3.1 Indiquer dans l'annexe 4 le type de réaction des étapes 2 et 4 du mécanisme.

Étape 2 : deux réactifs donnent un seul produit, la double liaison C=O devient simple.

Étape 4 : un réactif donne deux produits (dont H_2O), une double liaison C=O se forme.

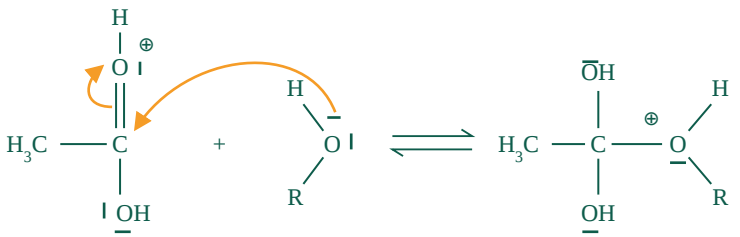
Étape 2 : **addition** ; étape 4 : **élimination**.

3.2 Recopier l'étape 2 et dessiner les flèches courbes des transferts électroniques.

- Une flèche part d'un doublet non liant de l'oxygène de R−OH (site donneur) et pointe vers le carbone central (site accepteur, déficitaire en électrons à cause de l'oxygène chargé positivement).
- Une flèche part de la double liaison C=O et pointe vers l'oxygène chargé positivement, qui récupère ce doublet et devient neutre.

Deux flèches courbes : doublet de O (alcool) vers C ; liaison C=O vers O^+.

MÉTHODE
Une flèche courbe va toujours d'un doublet (non liant ou de liaison) vers un atome déficitaire. Vérifier ensuite les charges : l'oxygène de l'alcool devient positif dans le produit.



3.2 · Étape 2 recopiée avec les flèches courbes (en orange)

3.3 Comment le cation H^+ intervient-il dans le mécanisme ? Cela confirme-t-il la réponse à la question B.1.2 ?

H^+ est consommé à l'étape 1 (il se fixe sur l'oxygène du groupe $C{=}O$ de l'acide) et il est régénéré à l'étape 5.

Il intervient dans le mécanisme mais n'apparaît pas dans le bilan.

Oui : H^+ est un **catalyseur**, ce qui confirme la réponse à la question B.1.2.

COMPRENDRE

En se fixant sur l'oxygène, H^+ rend le carbone plus déficitaire en électrons, donc plus facilement attaqué par l'alcool à l'étape 2.