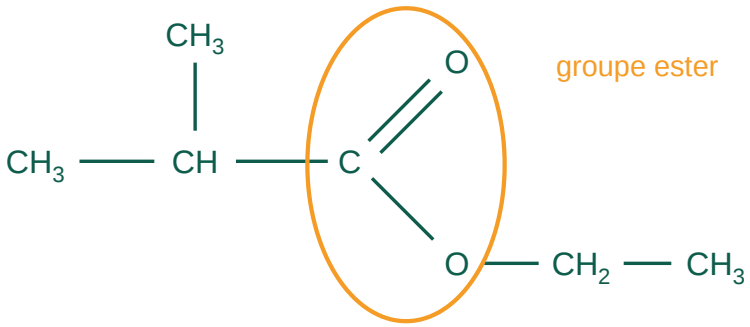
Le parfum de la fraise

Bac S 2011 Asie (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Recopier la formule semi-développée du méthylpropanoate d'éthyle et entourer le groupe ester.

Le groupe ester est l'ensemble $-CO-O^-$: l'atome de carbone, l'oxygène de la double liaison et l'oxygène relié au groupe éthyle (voir la formule).

PIÈGE
N'entourer que $C{=}O$: ce serait un groupe carbonyle. Le second atome d'oxygène fait partie du groupe ester.



1.1 · Le groupe ester : le carbone, l'oxygène doublement lié et l'oxygène simplement lié

1.2 L'ester est obtenu à partir de l'acide méthylpropanoïque et d'un alcool. Donner le nom et la formule semi-développée de cet alcool.

Le nom de l'ester se termine par « d'éthyle » : la chaîne liée à l'oxygène, apportée par l'alcool, compte deux atomes de carbone.

L'alcool est l'éthanol, de formule CH_3-CH_2-OH.

MÉTHODE
Dans « alcanoate d'alkyle », la première partie vient de l'acide carboxylique, la seconde (alkyle) vient de l'alcool.

1.3 Citer deux caractéristiques de la réaction d'estérification.

L'estérification est une réaction **lente** et **limitée** (non totale, car l'hydrolyse de l'ester se produit en sens inverse).

COMPRENDRE
On peut aussi citer son caractère athermique. Les deux premières caractéristiques se retrouvent sur le document 2 : plusieurs jours de chauffage, et un palier à 0,67 mol au lieu de 1,0 mol.

2.1.1 Quel est le volume d'alcool versé dans le ballon ?

Données utiles $n_{C0} = 1{,}0$ mol ; $M_C = 46\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\rho_C = 0{,}80\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

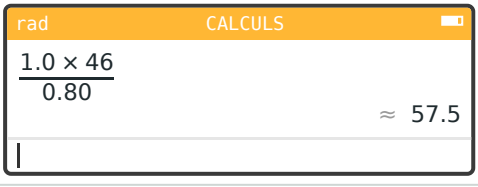
La masse d'alcool est $m_C = n_{C0}\,M_C$ et son volume $V_C = \dfrac{m_C}{\rho_C}$, donc :

$$V_C = \frac{n_{C0}\,M_C}{\rho_C} = \frac{1{,}0 \times 46}{0{,}80} = 57{,}5\ \text{mL}$$

$V_C \approx 58$ mL

COMPRENDRE
Les données ont deux chiffres significatifs : le résultat aussi. Avec ρ_C en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ et la masse en g, le volume sort directement en mL.

À LA CALCULATRICE



2.1.2 Indiquer le sens de circulation de l'eau dans le réfrigérant.

L'eau froide entre par le bas du réfrigérant et ressort par le haut.

COMPRENDRE
Ainsi le manchon reste entièrement rempli d'eau : les vapeurs se condensent sur toute la hauteur et retombent dans le ballon.

2.1.3 Compléter le schéma du document 3 en ajoutant les éléments nécessaires à l'utilisation du chauffage à reflux en toute sécurité.

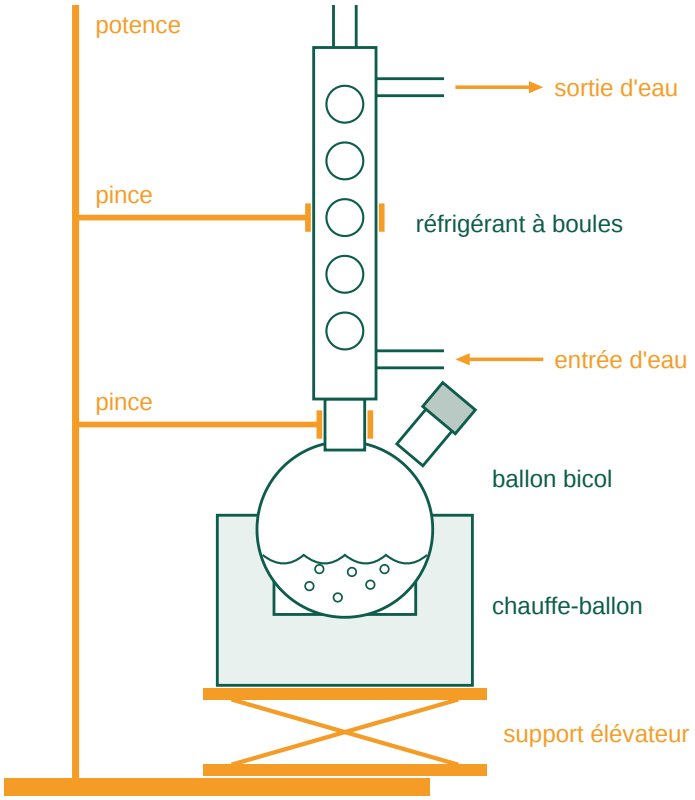
Il manque sur le schéma :

- une **potence** et des **pinces** qui maintiennent le col du ballon et le réfrigérant ;
- un **support élévateur** sous le chauffe-ballon.

Le montage est fixé à une potence et le chauffe-ballon repose sur un support élévateur (voir le schéma complété).

PIÈGE
Boucher le haut du réfrigérant : la pression augmenterait dans le montage. Il reste ouvert à l'air libre.

COMPRENDRE
Le ballon tient par la pince, pas par le chauffe-ballon : en abaissant le support, on écarte la source de chaleur en quelques secondes si la réaction s'emballe.



2.1.3 · Document 3 complété : fixation à une potence et support élévateur sous le chauffe-ballon

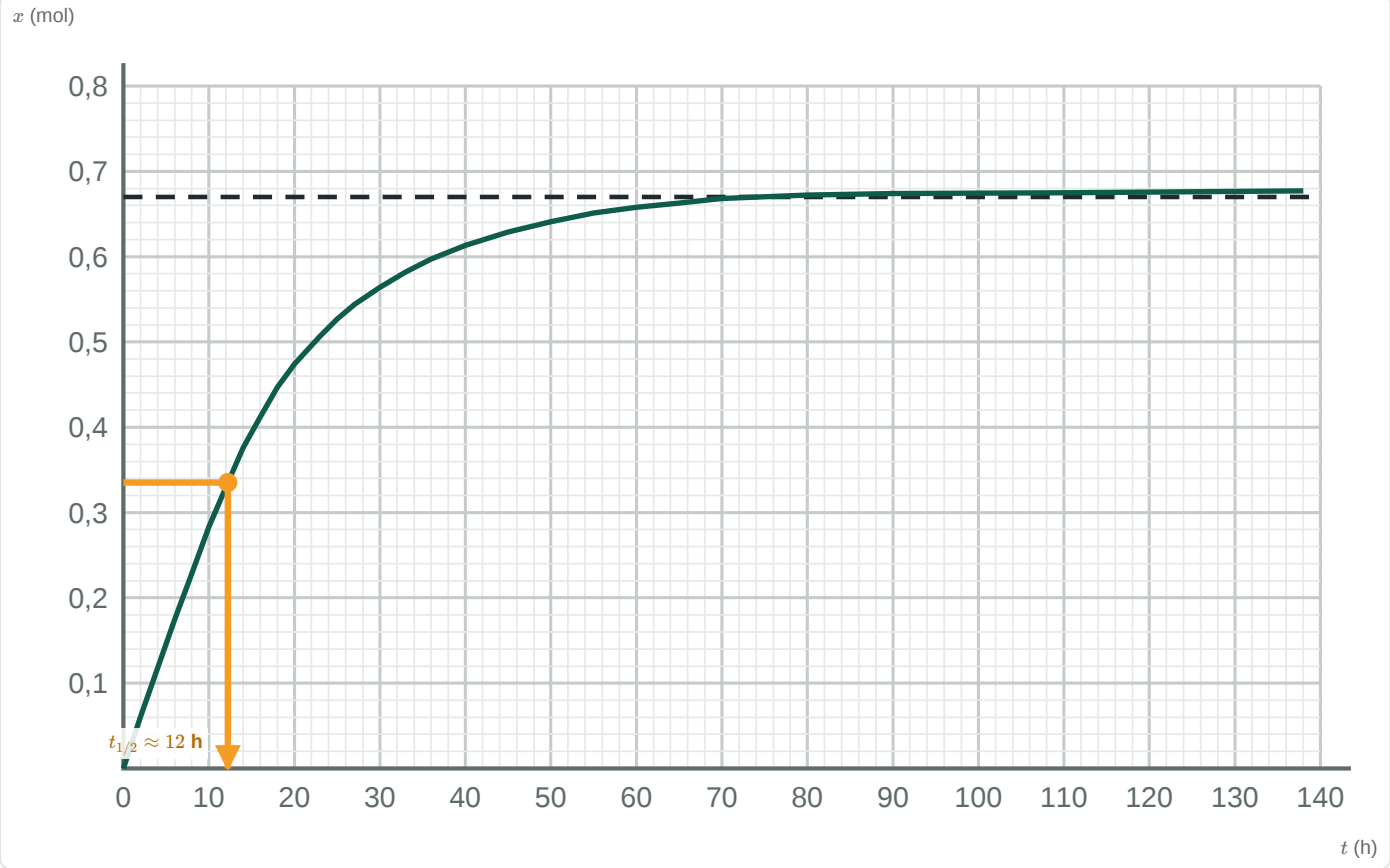
2.1.4 Quel est l'intérêt du ballon bicol ?

Le second col, fermé par un bouchon, permet de prélever un échantillon du mélange sans démonter le réfrigérant, donc sans interrompre le chauffage à reflux.

2.2.1 À l'aide du document 2, déterminer l'avancement final de la transformation.

Aux temps longs, la courbe présente un palier horizontal : l'avancement ne varie plus.

$x_F = 0{,}67$ mol



2.2.1 · Document 2 : lecture de x_F puis de $t_{1/2}$ à l'ordonnée $x_F/2 = 0{,}335$ mol

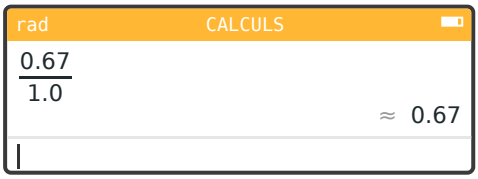
2.2.2 Calculer le taux d'avancement final.

Données utiles $x_M = 1{,}0$ mol ; $x_F = 0{,}67$ mol (2.2.1)

$$\tau = \frac{x_F}{x_M} = \frac{0{,}67}{1{,}0} = 0{,}67$$

$\tau = 0{,}67$, soit 67 % : la transformation est limitée.

À LA CALCULATRICE



2.2.3 Déterminer le temps de demi-réaction, en faisant figurer les constructions sur le document 2.

Données utiles $x_F = 0{,}67$ mol (2.2.1)

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée au bout de laquelle l'avancement vaut la moitié de l'avancement final :

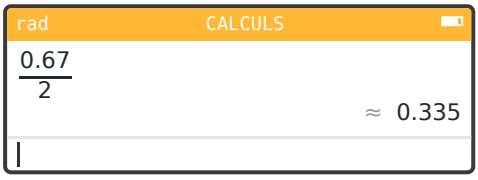
$$x(t_{1/2}) = \frac{x_F}{2} = \frac{0{,}67}{2} \approx 0{,}34 \text{ mol}$$

On reporte cette ordonnée sur la courbe et on lit l'abscisse du point correspondant.

$t_{1/2} \approx 12$ h

PIÈGE
Prendre la moitié de $x_M = 1{,}0$ mol : la transformation n'étant pas totale, c'est x_F qu'il faut diviser par deux. Ne pas confondre non plus avec la moitié de la durée totale.

À LA CALCULATRICE

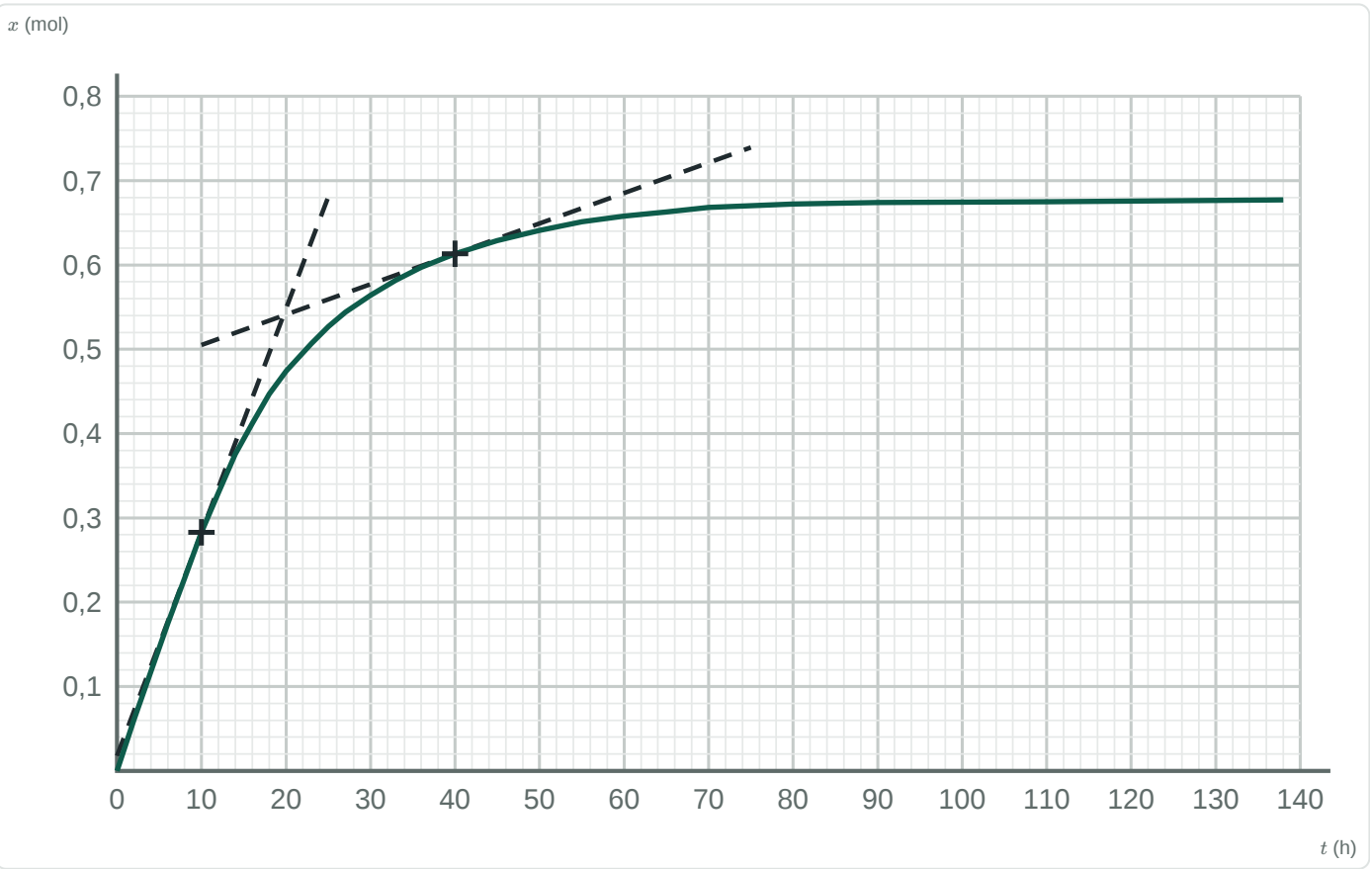


2.2.4 En traçant les tangentes à la courbe en deux instants différents, indiquer sans calcul comment évolue la vitesse volumique de la réaction.

La vitesse volumique de réaction est $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$: à volume constant, elle est proportionnelle au coefficient directeur de la tangente à la courbe $x = f(t)$.

La tangente tracée à $t = 40$ h est moins inclinée que celle tracée à $t = 10$ h.

La vitesse volumique de la réaction diminue au cours du temps (elle s'annule sur le palier).



2.2.4 · Document 2 : tangentes à $t = 10$ h et à $t = 40$ h, de moins en moins inclinées

2.2.5 Quel est le facteur cinétique responsable de cette évolution ?

La concentration des réactifs : l'acide et l'alcool sont consommés, leur concentration diminue, donc la vitesse diminue.

COMPRENDRE
La température, autre facteur cinétique, n'intervient pas ici : elle reste constante pendant le chauffage à reflux.

2.3.1 Définir un catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui augmente la vitesse d'une réaction sans figurer dans son équation : consommé puis régénéré, il ne modifie pas l'état final du système.

2.3.2 Citer un catalyseur des réactions d'estérification.

L'acide sulfurique, qui apporte des ions $\mathrm{H^+}$ (quelques gouttes d'acide concentré suffisent).

2.3.3 On ajoute un catalyseur dans le ballon. Laquelle des courbes (a) et (b) du document 4 est réellement obtenue ? Justifier.

Le catalyseur accélère la réaction mais ne change pas l'état final : l'avancement final reste $x_F = 0{,}67$ mol, atteint plus tôt.

C'est la courbe (b) : même palier à 0,67 mol que sans catalyseur, atteint en 25 h environ.

PIÈGE
Choisir (a) parce qu'elle monte plus vite. Son palier à 1,0 mol correspond à une transformation totale, ce qu'un catalyseur ne peut pas provoquer.

2.3.4 Comment peut-on obtenir l'autre courbe ?

La courbe (a) atteint $x_F = x_M = 1{,}0$ mol : la transformation y est totale (et rapide).

On l'obtient en remplaçant l'acide carboxylique par son anhydride d'acide, ou en éliminant l'eau au fur et à mesure de sa formation pour empêcher la réaction inverse.

COMPRENDRE
Mettre un réactif en excès augmente aussi le taux d'avancement, mais sans rendre la transformation totale.

3.1 Écrire l'équation de la réaction de titrage de l'acide AH par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium.

$$\mathrm{AH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow A^-\,(aq) + H_2O\,(l)}$$

COMPRENDRE
Les ions $\mathrm{Na^+}$ sont spectateurs. La trempe (refroidissement brutal) fige l'estérification, ce qui laisse le temps de titrer l'acide présent à l'instant du prélèvement.

3.2 Rappeler la définition de l'équivalence d'un titrage.

À l'équivalence, le réactif titré et le réactif titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage : ils sont tous deux entièrement consommés.

3.3 En déduire la relation entre la quantité $n_{Aéch}$ d'acide présent dans l'échantillon et le volume V_{BE} d'hydroxyde de sodium versé.

L'équation du titrage montre qu'une mole de AH réagit avec une mole de HO^-. À l'équivalence : $n_{Aéch} = n(HO^-)_{versé}$.

$$n_{Aéch} = c_B\, V_{BE}$$

3.4 À $t = 36$ h, calculer la quantité d'acide $n_{Aéch}$ présent dans l'échantillon prélevé.

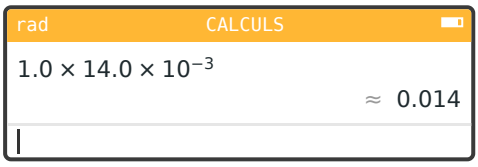
Données utiles $c_B = 1{,}0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_{BE} = 14{,}0$ mL

$$n_{Aéch} = c_B\, V_{BE} = 1{,}0 \times 14{,}0 \times 10^{-3}$$

$$n_{Aéch} = 1{,}4 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

PIÈGE
Laisser V_{BE} en mL : avec c_B en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, le volume doit être en litres.

À LA CALCULATRICE



3.5 Le volume initial du mélange réactionnel est $V_I = 148$ mL. En déduire la quantité n_A d'acide restant à cet instant.

Données utiles $V = 5{,}0$ mL ; $V_I = 148$ mL ; $n_{Aéch} = 1{,}4 \times 10^{-2}$ mol (3.4)

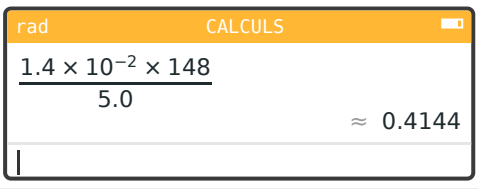
L'échantillon a la même composition que le mélange. Rapportée au mélange initial, de volume V_I supposé constant, la quantité d'acide est proportionnelle au volume :

$$n_A = n_{Aéch} \times \frac{V_I}{V} = 1{,}4 \times 10^{-2} \times \frac{148}{5{,}0} = 0{,}414\ \text{mol}$$

$$n_A \approx 0{,}41\ \text{mol}$$

COMPRENDRE
Les prélèvements retirent la même fraction de chaque espèce. Pour comparer à $n_{A0} = 1{,}0$ mol, on raisonne donc sur le volume initial V_I, comme si rien n'avait été prélevé.

À LA CALCULATRICE



4.1 Compléter le tableau d'avancement de la transformation (document 1 de l'annexe).

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : chaque réactif perd x mol, chaque produit gagne x mol.

$n_A = n_{A0} - x$; $n_C = n_{C0} - x$; $n_E = x$; $n_{eau} = x$ (mêmes expressions avec x_F à l'état final).

Équation de la réaction		AH(l) + C(l) = E(l) + H_2O(l)			
État	Avancement	Quantités de matière (mol)			
initial	x = 0	n_{A0} = 1,0	n_{C0} = 1,0	n_{E0} = 0	0
intermédiaire	x	$n_A = n_{A0} - x$	$n_C = n_{C0} - x$	$n_E = x$	$n_{eau} = x$
final	$x = x_F$	$n_{AF} = n_{A0} - x_F$	$n_{CF} = n_{C0} - x_F$	$n_{EF} = x_F$	$n_{eauF} = x_F$

4.1 · Document 1 complété

4.2 En déduire la relation à l'instant t entre les quantités n_A, n_{A0} et l'avancement x.

$n_A = n_{A0} - x$, soit $x = n_{A0} - n_A$

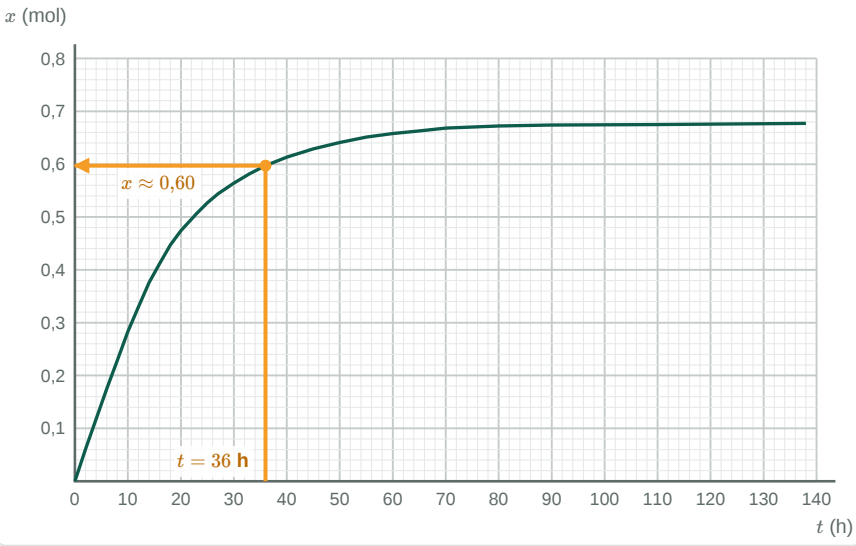
4.3 Calculer l'avancement x à l'instant $t = 36$ h et vérifier qu'il est conforme à celui donné par la courbe du document 2.

Données utiles $n_{A0} = 1{,}0$ mol ; $n_A = 0{,}41$ mol (3.5)

$$x = n_{A0} - n_A = 1{,}0 - 0{,}41 = 0{,}59 \text{ mol}$$

Sur le document 2, à $t = 36$ h, on lit $x \approx 0{,}60$ mol.

$x(36\text{ h}) = 0{,}59$ mol, en accord avec la courbe (lecture : 0,59 à 0,60 mol).



4.3 · Document 2 : lecture de l'avancement à $t = 36$ h

À LA CALCULATRICE

