Fleur des fleurs

Bac S 2010 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Écrire les formules semi-développées du géraniol (B) et de l'éthanoate de géranyle (E). Entourer et nommer les groupes caractéristiques présents.

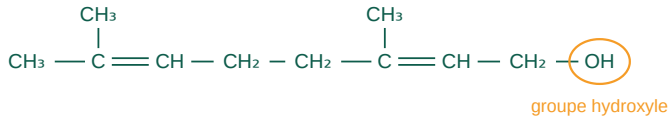
Chaque sommet ou extrémité de la formule topologique est un atome de carbone, complété par des H jusqu'à quatre liaisons (voir figure).

B porte un groupe **hydroxyle** $-\mathrm{OH}$; E porte un groupe **ester** $-\mathrm{CO}-\mathrm{O}^-$.

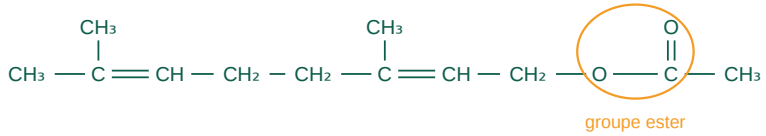
PIÈGE
« Alcool » et « ester » sont des noms de familles. Le groupe de l'alcool s'appelle hydroxyle. Pour l'ester, entourer le carbone et ses deux oxygènes, pas seulement $\mathrm{C}=\mathrm{O}$.

MÉTHODE
Vérifier la formule semi-développée en recomptant les atomes : on doit retrouver $\mathrm{C_{10}H_{18}O}$ pour B et $\mathrm{C_{12}H_{20}O_2}$ pour E.

Géraniol (B)



Éthanoate de géranyle (E)



1.1 · Formules semi-développées et groupes caractéristiques

1.2 Donner le nom et la formule semi-développée de l'acide carboxylique AH utilisé pour la synthèse.

Le nom de l'ester commence par « éthanoate » : cette partie vient de l'acide, qui possède donc deux atomes de carbone.

AH est l'**acide éthanoïque**, de formule $\mathrm{CH_3-COOH}$.

MÉTHODE
Dans « alcanoate d'alkyle », le premier mot désigne la chaîne de l'acide carboxylique, le second celle de l'alcool (ici le géraniol).

1.3 À l'aide des notations simplifiées du tableau, écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'éthanoate de géranyle.

L'alcool B réagit avec l'acide AH pour donner l'ester E et de l'eau :

$$\mathrm{C_{10}H_{17}OH + CH_3-CO-OH \rightleftharpoons C_9H_{15}CH_2-O-CO-CH_3 + H_2O}$$

COMPRENDRE
$\mathrm{C_{10}H_{17}OH}$ et $\mathrm{C_9H_{15}CH_2-OH}$ désignent la même molécule. Le H de l'alcool et le groupe OH de l'acide forment la molécule d'eau.

1.4 Comment se nomme ce type de réaction ?

Un acide carboxylique et un alcool donnent un ester et de l'eau.

C'est une **estérification**.

1.5 Que peut-on dire de la cinétique de la transformation associée à cette réaction ?

La transformation est **lente** : sans chauffage ni catalyseur, elle demande plusieurs semaines à température ambiante.

PIÈGE
La question porte sur la cinétique : répondre « limitée » décrit l'état final, pas la vitesse. Ici, même chauffé, le mélange a besoin de 55 minutes.

1.6 Quel est l'intérêt d'un chauffage à reflux ?

Chauffer élève la température, facteur cinétique : la transformation est accélérée. Les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon.

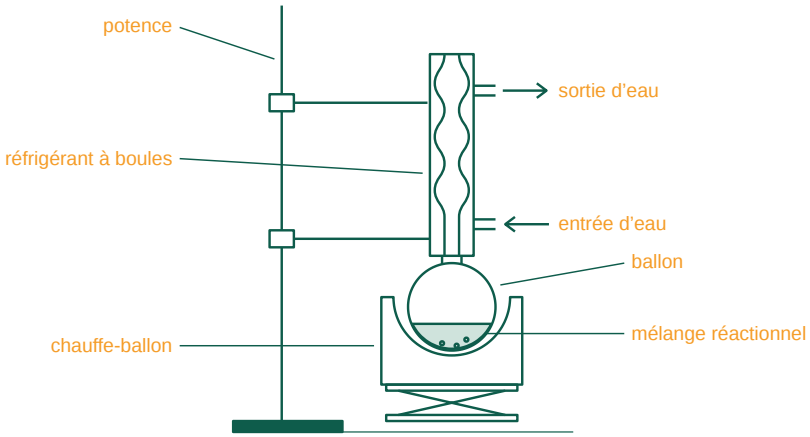
Le chauffage à reflux accélère la transformation **sans perte de matière**.

PIÈGE
Deux idées sont attendues : « chauffage » (accélérer) et « reflux » (ne rien perdre). Une seule ne rapporte que la moitié des points.

1.7 Compléter le montage joint en annexe.

Légendes : potence, réfrigérant à boules, sortie d'eau (en haut), entrée d'eau (en bas), ballon, mélange réactionnel, chauffe-ballon.

COMPRENDRE
L'eau entre par le bas du réfrigérant pour qu'il reste entièrement rempli. Le support élévateur, sous le chauffe-ballon, permet d'arrêter le chauffage rapidement.



1.7 · Annexe complétée : montage de chauffage à reflux

1.8 Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans le protocole de cette synthèse ?

L'acide sulfurique est un **catalyseur** : il accélère la réaction sans figurer dans son équation.

PIÈGE
Un catalyseur ne change pas l'état final : il ne modifie ni le taux d'avancement ni le rendement. Cette idée sert à la question 3.8.

2.1.1 Écrire l'équation de la réaction entre l'acide carboxylique AH(aq) et l'eau.

L'acide AH cède un ion $\mathrm{H^+}$ à l'eau, base du couple $\mathrm{H_3O^+}$ / $\mathrm{H_2O}$:

$$\mathrm{AH\,(aq) + H_2O\,(l) \rightleftharpoons A^-\,(aq) + H_3O^+\,(aq)}$$

2.1.2 En déduire l'expression de la constante d'acidité K_a du couple $\mathrm{AH\,(aq)}$ / $\mathrm{A^-\,(aq)}$ à l'équilibre.

$$K_a = \frac{[\mathrm{A^-}]_{\text{éq}} \times [\mathrm{H_3O^+}]_{\text{éq}}}{[\mathrm{AH}]_{\text{éq}}}$$

COMPRENDRE
L'eau, solvant, n'apparaît pas dans l'expression. Les concentrations sont celles de l'équilibre, exprimées en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; K_a est sans unité.

2.1.3 Donner l'expression du $\mathrm{p}K_a$ en fonction de K_a.

$$\mathrm{p}K_a = -\log K_a$$

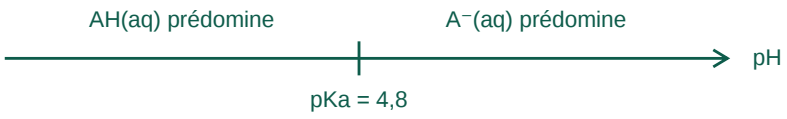
COMPRENDRE
Relation réciproque : $K_a = 10^{-\mathrm{p}K_a}$. Ici $K_a = 10^{-4{,}8}$.

2.1.4 Sachant que $\mathrm{p}K_a = 4{,}8$, tracer le diagramme de prédominance du couple $\mathrm{AH\,(aq)\ /\ A^-\,(aq)}$.

Pour $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_a$, l'acide AH prédomine ; pour $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_a$, c'est la base $\mathrm{A^-}$.

Axe gradué en pH, frontière à $\mathrm{pH} = 4{,}8$: AH à gauche, $\mathrm{A^-}$ à droite.

MÉTHODE
L'acide prédomine toujours du côté des pH faibles (milieu acide). À $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$, les deux espèces ont la même concentration.



2.1.4 · Diagramme de prédominance du couple AH/A⁻

2.1.5 Le pH d'une solution aqueuse d'acide carboxylique AH vaut 5,9. Quelle est l'espèce prédominante du couple à cette valeur de pH ?

Données utiles $\mathrm{p}K_a = 4{,}8$

$\mathrm{pH} = 5{,}9 > \mathrm{p}K_a = 4{,}8$.

L'espèce prédominante est la base $\mathrm{A^-\,(aq)}$.

2.2.1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage.

L'acide AH réagit avec les ions hydroxyde, base du couple $\mathrm{H_2O\ /\ HO^-}$:

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

COMPRENDRE
Une réaction de titrage est totale et rapide, d'où la flèche simple. Les ions $\mathrm{Na^+}$, spectateurs, ne s'écrivent pas.

2.2.2 Montrer que la quantité de matière d'acide carboxylique dans le mélange à titrer vaut $n_{AH_t} = 1{,}7 \times 10^{-2}$ mol.

Données utiles $C_S = 1{,}0\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_{\text{Éq}} = 17{,}0\ \mathrm{mL}$

À l'équivalence, l'acide et les ions hydroxyde ont été apportés en proportions stœchiométriques (un pour un) :

$n_{AH_t} = n_{\mathrm{HO^-\ versé}} = C_S \times V_{\text{Éq}}$

$n_{AH_t} = 1{,}0 \times 17{,}0 \times 10^{-3} = 1{,}7 \times 10^{-2}$ mol

$n_{AH_t} = 1{,}7 \times 10^{-2}$ mol, valeur attendue.

PIÈGE
Laisser $V_{\text{Éq}}$ en mL donne 17 mol. Convertir : $17{,}0\ \mathrm{mL} = 17{,}0 \times 10^{-3}$ L.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : C_S n'en a que deux, le résultat aussi. La soude dose aussi les quelques gouttes d'acide sulfurique : leur quantité est négligée.

3.1 Calculer la quantité de matière initiale n_{B0} du réactif B.

Données utiles $m_B = 7{,}7$ g ; B : $\mathrm{C_{10}H_{18}O}$; $M(\mathrm{H}) = 1{,}0$, $M(\mathrm{C}) = 12{,}0$, $M(\mathrm{O}) = 16{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; aide au calcul : $\dfrac{7{,}7}{154} = 0{,}05$

$M(B) = 10 \times 12{,}0 + 18 \times 1{,}0 + 16{,}0 = 154{,}0\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

$$n_{B0} = \frac{m_B}{M(B)} = \frac{7{,}7}{154{,}0}$$

$n_{B0} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol

MÉTHODE
Sans calculatrice, chercher le quotient dans l'aide au calcul. Sinon : $154 = 7{,}7 \times 20$, donc $\dfrac{7{,}7}{154} = \dfrac{1}{20}$.

3.2 Comparer n_{AH0} et n_{B0}. Que peut-on en déduire ?

Données utiles $n_{AH0} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol ; $n_{B0} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol (3.1)

$n_{AH0} = n_{B0}$, et l'équation fait réagir une mole de AH avec une mole de B.

Le mélange initial est **stœchiométrique** (équimolaire) : aucun réactif n'est en excès.

3.3 Compléter littéralement le tableau d'avancement correspondant à la synthèse de E.

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : chaque réactif perd x mol, chaque produit en gagne x (voir tableau).

État final : $n_{AH0} - x_f$; $n_{B0} - x_f$; x_f ; x_f.

PIÈGE
« Littéralement » : aucune valeur numérique dans le tableau. L'eau est un produit et non le solvant : sa colonne se remplit comme celle de l'ester.

Équation de la réaction		AH	+	B	=	E	+	H_2O
État du système	Avancement en mol	Quantités de matière en mol						
État initial	0	n_{AH0}		n_{B0}		0		0
État intermédiaire	x	$n_{AH0} - x$		$n_{B0} - x$		x		x
État final	x_f	$n_{AH0} - x_f$		$n_{B0} - x_f$		x_f		x_f

3.3 · Annexe complétée : tableau d'avancement

3.4 Déterminer l'avancement final x_f de cette réaction.

Données utiles $n_{AH0} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol ; acide restant $n_{AH_t} = 1{,}7 \times 10^{-2}$ mol (2.2.2)

L'acide titré est celui qui reste à l'état final : $n_{AH_t} = n_{AH0} - x_f$, donc

$x_f = n_{AH0} - n_{AH_t} = 5{,}0 \times 10^{-2} - 1{,}7 \times 10^{-2}$

$x_f = 3{,}3 \times 10^{-2}$ mol

COMPRENDRE
Le titrage mesure ce qui n'a pas réagi ; la différence avec la quantité initiale donne ce qui a été transformé, donc la quantité d'ester formé.

3.5 Déterminer l'avancement maximal x_{max} de cette réaction.

Données utiles $n_{AH0} = n_{B0} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol

Si la transformation était totale, les deux réactifs, en proportions stœchiométriques, seraient entièrement consommés : $n_{B0} - x_{max} = 0$.

$x_{max} = n_{B0} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol

3.6 Définir et calculer le taux d'avancement final τ de cette réaction.

Données utiles $x_f = 3{,}3 \times 10^{-2}$ mol (3.4) ; $x_{max} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol (3.5)

Le taux d'avancement final est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{3{,}3 \times 10^{-2}}{5{,}0 \times 10^{-2}} = \frac{6{,}6}{10}$$

$\tau = 0{,}66$, soit 66 %.

COMPRENDRE
$\tau < 1$: la transformation est limitée. On retrouve la valeur classique d'environ deux tiers pour un alcool primaire en mélange équimolaire.

MÉTHODE
Sans calculatrice, diviser par 5 revient à multiplier par 2 puis diviser par 10 : $3{,}3 \div 5{,}0 = 6{,}6 \div 10$.

3.7 Après l'avoir défini, déterminer le rendement de la synthèse.

Données utiles $x_f = 3{,}3 \times 10^{-2}$ mol (3.4) ; $x_{max} = 5{,}0 \times 10^{-2}$ mol (3.5)

Le rendement est le quotient de la quantité d'ester obtenue par la quantité maximale que donnerait une transformation totale :

$$\eta = \frac{n_{E,\text{obtenu}}}{n_{E,\text{max}}} = \frac{x_f}{x_{max}} = \tau$$

$\eta = 0{,}66$, soit 66 %.

COMPRENDRE
Rendement et taux d'avancement coïncident ici, car on suppose que tout l'ester formé est récupéré. En pratique, le traitement fait perdre un peu de produit.

3.8 Choisir, en justifiant, la ou les propositions qui permettraient d'obtenir un meilleur rendement : a. un réactif en excès ; b. davantage d'acide sulfurique ; c. l'anhydride d'acide à la place de AH ; d. ajouter de l'eau distillée.

- **a. Oui.** Un excès d'un réactif déplace l'équilibre dans le sens direct : le réactif limitant est davantage consommé.
- **b. Non.** Le catalyseur accélère la réaction mais ne modifie pas l'état final.
- **c. Oui.** Avec l'anhydride éthanoïque, il ne se forme pas d'eau : l'hydrolyse de l'ester est impossible, la transformation est totale.
- **d. Non.** L'eau est un produit : en ajouter favorise le sens inverse (hydrolyse de l'ester).

Propositions retenues : **a** et **c**.

MÉTHODE
Pour améliorer un rendement limité par un équilibre : mettre un réactif en excès, éliminer un produit au fur et à mesure, ou changer de réactif pour une transformation totale.