Le parfum de pomme

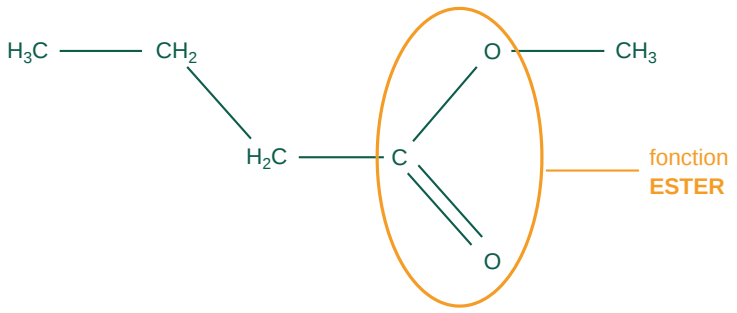
Bac S 2009 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 1 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Sur la figure 1 de l'annexe, entourer puis nommer la fonction chimique présente dans la molécule de butanoate de méthyle.

On entoure le groupe d'atomes $-CO-O^-$: le carbone, l'oxygène doublement lié et l'oxygène relié au groupe CH_3.

Le groupe entouré est caractéristique de la fonction **ester**.

PIÈGE
N'entourer que $C=O$: ce serait un groupe carbonyle. Le groupe ester comprend aussi l'oxygène simplement lié au carbone.



1.1 · Figure 1 de l'annexe complétée (en orange, ce que l'on trace)

1.2 Le butanoate de méthyle est obtenu à partir de deux réactifs A et B, B étant un acide carboxylique. Quelle est la famille organique de A ?

Un ester se forme par réaction entre un acide carboxylique et un alcool.

Le réactif A appartient à la famille des **alcools**.

1.3 Donner les formules semi-développées et les noms des réactifs A et B.

Dans le nom « butanoate de méthyle », la partie *butanoate* vient de l'acide (chaîne à 4 carbones) et la partie *méthyle* vient de l'alcool (1 carbone).

- A : CH_3-OH, le **méthanol** ;
- B : $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$, l'**acide butanoïque**.

A est le méthanol CH_3-OH ; B est l'acide butanoïque $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$.

MÉTHODE
Pour retrouver les réactifs d'un ester $R-COO-R'$, couper la liaison $C-O$ simple : $R-CO$ redonne l'acide $R-COOH$, $O-R'$ redonne l'alcool $R'-OH$.

1.4 En déduire l'équation de la réaction modélisant cette synthèse.

Le méthanol et l'acide butanoïque donnent l'ester et de l'eau (avec $C_3H_7^-$ pour $CH_3-CH_2-CH_2^-$) :

$$CH_3OH_{(\ell)} + C_3H_7COOH_{(\ell)} = C_3H_7COOCH_{3(\ell)} + H_2O_{(\ell)}$$

COMPRENDRE
Le signe « = » est la notation de ce sujet. La transformation étant limitée, on écrit aujourd'hui la double flèche $\rightleftharpoons$. Vérifier la conservation : 5 C, 12 H et 3 O de chaque côté.

1.5 Quel est le nom de cette synthèse chimique ?

Cette synthèse est une **estérification**.

2.1.1 Compléter le tableau d'avancement 1 de l'annexe avec les notations de l'énoncé.

Données utiles $A_{(\ell)} + B_{(\ell)} = C_{(\ell)} + H_2O_{(\ell)}$

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

État intermédiaire : $n_{0,A} - x$; $n_{0,B} - x$; x ; x. État final : mêmes expressions avec x_f.

PIÈGE
Le sujet impose les notations : laisser $n_{0,A}$ et $n_{0,B}$ dans le tableau, sans les remplacer par 1,0 mol.

Équation de la réaction		A(ℓ) +	B(ℓ) =	C(ℓ) +	H_2O(ℓ)
État	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)			
État initial	x = 0	$n_{0,A}$	$n_{0,B}$	0	0
État intermédiaire	x	$n_{0,A} - x$	$n_{0,B} - x$	x	x
État final	x_f	$n_{0,A} - x_f$	$n_{0,B} - x_f$	x_f	x_f

2.1.1 · Tableau d'avancement 1 complété (en orange, ce que l'on écrit)

2.1.2 Établir la relation entre n_C, n_B (dans un état intermédiaire quelconque) et la quantité initiale $n_{0,B}$.

D'après le tableau d'avancement, dans un état intermédiaire : $n_C = x$ et $n_B = n_{0,B} - x$.

En remplaçant x par n_C : $n_B = n_{0,B} - n_C$.

$n_C = n_{0,B} - n_B$

2.1.3 À l'aide de la relation précédente, compléter le tableau 2 de l'annexe en calculant n_C pour les valeurs de n_B données.

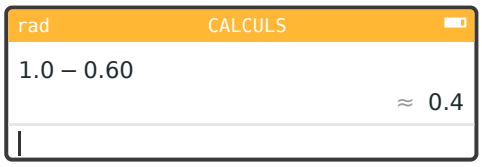
Données utiles $n_{0,B} = 1{,}0$ mol ; $n_C = n_{0,B} - n_B$ (2.1.2)

- $n_B = 0{,}60$ mol : $n_C = 1{,}0 - 0{,}60 = 0{,}4$ mol ;
- $n_B = 0{,}50$ mol : $n_C = 1{,}0 - 0{,}50 = 0{,}5$ mol ;
- $n_B = 0{,}40$ mol : $n_C = 1{,}0 - 0{,}40 = 0{,}6$ mol.

$n_C = 0{,}4$ mol ; 0,5 mol ; 0,6 mol

COMPRENDRE
Pour une soustraction, le résultat garde autant de décimales que la donnée la moins précise : $n_{0,B} = 1{,}0$ mol est connue au dixième, donc n_C aussi.

À LA CALCULATRICE



n_B (mol)	0,60	0,50	0,40
n_C (mol)	0,4	0,5	0,6

2.1.3 · Tableau 2 complété

2.1.4 Sur la figure 2, identifier en justifiant la courbe donnant la quantité d'acide carboxylique et celle donnant la quantité de butanoate de méthyle au cours du temps.

L'acide carboxylique B est un réactif : sa quantité vaut $n_{0,B} = 1{,}0$ mol à $t = 0$, puis elle diminue. C'est la courbe 2.

Le butanoate de méthyle C est un produit : sa quantité est nulle à $t = 0$, puis elle augmente. C'est la courbe 1.

Courbe 2 : acide carboxylique B. Courbe 1 : butanoate de méthyle C.

COMPRENDRE
Contrôle avec le tableau 2 : à chaque date la somme des deux ordonnées vaut 1,0 mol, et les courbes se croisent à 0,50 mol.

2.2 Donner l'expression du taux d'avancement final de la réaction, puis calculer sa valeur.

Données utiles $n_{0,A} = n_{0,B} = 1{,}0$ mol ; palier de la courbe 1 (figure 2)

Le taux d'avancement final est $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}}$.

Avancement final : $x_f = n_{C,f}$. Le palier de la courbe 1 se lit à $x_f \approx 0{,}67$ mol.

Avancement maximal : si la réaction était totale, les réactifs, en quantités égales, seraient entièrement consommés : $n_{0,B} - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 1{,}0$ mol.

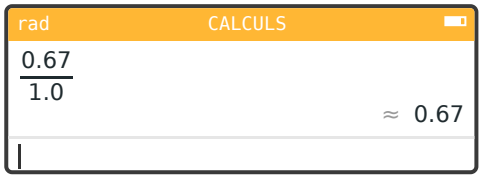
$$\tau = \frac{0{,}67}{1{,}0} = 0{,}67$$

$\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}} = 0{,}67$, soit 67 %

COMPRENDRE

$\tau < 1$: la transformation est limitée. Dans l'état final, les quatre espèces coexistent et les quantités ne varient plus : c'est un état d'équilibre.

À LA CALCULATRICE



2.3.1 La vitesse volumique de réaction est $v = \dfrac{1}{V_{tot}} \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$. Établir l'expression de v en fonction de V_{tot} et n_C.

D'après le tableau d'avancement, $n_C = x$ à chaque instant, donc $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = \dfrac{\mathrm{d}n_C}{\mathrm{d}t}$.

$v = \dfrac{1}{V_{tot}} \dfrac{\mathrm{d}n_C}{\mathrm{d}t}$

COMPRENDRE

À volume constant, cette expression s'écrit aussi $v = \dfrac{\mathrm{d}[C]}{\mathrm{d}t}$: c'est la vitesse volumique d'apparition de l'ester, forme utilisée dans le programme actuel.

2.3.2 À l'aide d'une des courbes de la figure 2, expliquer en justifiant comment évolue la vitesse volumique au cours du temps.

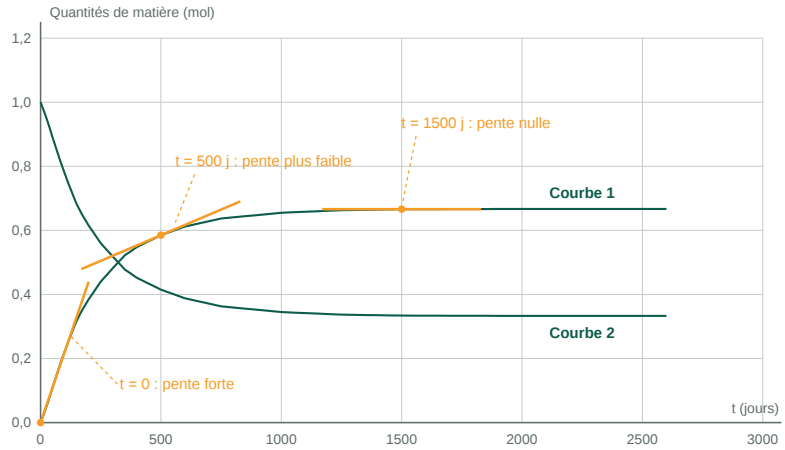
V_{tot} est constant, donc v est proportionnelle à $\dfrac{\mathrm{d}n_C}{\mathrm{d}t}$, c'est-à-dire au coefficient directeur de la tangente à la courbe 1 à la date considérée.

Les tangentes à la courbe 1 sont de moins en moins inclinées quand t augmente, puis horizontales sur le palier.

La vitesse volumique de réaction **diminue** au cours du temps, jusqu'à s'annuler dans l'état final.

COMPRENDRE

Explication microscopique : les réactifs sont consommés, leur concentration baisse (facteur cinétique), les chocs efficaces deviennent plus rares.



2.3.2 · Figure 2 : tangentes à la courbe 1 à trois dates

2.4 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$, puis déterminer sa valeur à l'aide d'une des courbes de la figure 2.

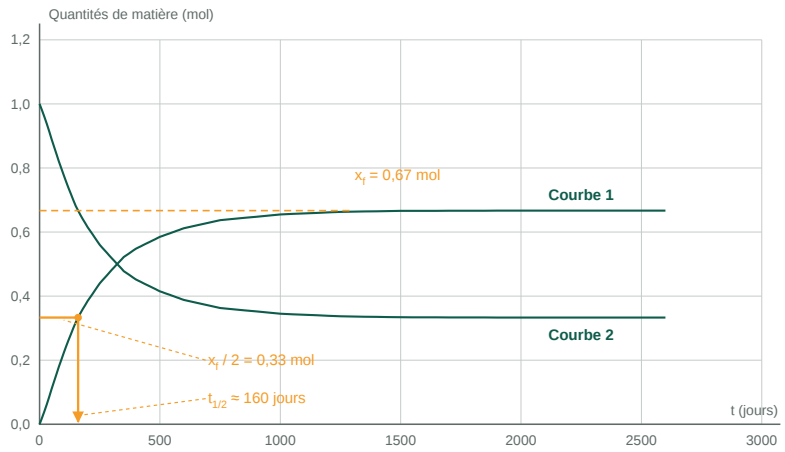
Données utiles $x_f = 0{,}67$ mol (2.2)

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

Ici $n_C = x$, donc à $t_{1/2}$: $n_C = \dfrac{0{,}67}{2} \approx 0{,}33$ mol.

Sur la courbe 1, l'ordonnée 0,33 mol correspond à une abscisse d'environ 160 jours.

$t_{1/2} \approx 1{,}6 \times 10^2$ jours

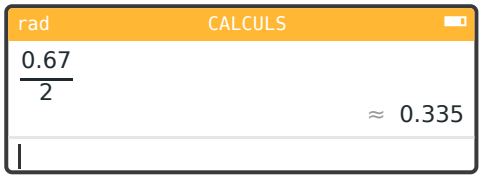


2.4 · Figure 2 : lecture du temps de demi-réaction sur la courbe 1

PIÈGE
Prendre la moitié de x_{max} (0,50 mol) : on lirait environ 320 jours. La réaction est limitée, c'est $x_f/2$ qu'il faut reporter.

MÉTHODE
Lecture graphique : tracer l'horizontale d'ordonnée $x_f/2$ jusqu'à la courbe, puis la verticale jusqu'à l'axe des temps. Laisser les traits de construction sur l'annexe.

À LA CALCULATRICE



2.5.1 Sans changer la nature des réactifs, proposer une méthode pour écourter la durée de cette synthèse.

La température est un facteur cinétique : plus elle est élevée, plus la transformation est rapide.

On **augmente la température** du milieu réactionnel (chauffage à reflux).

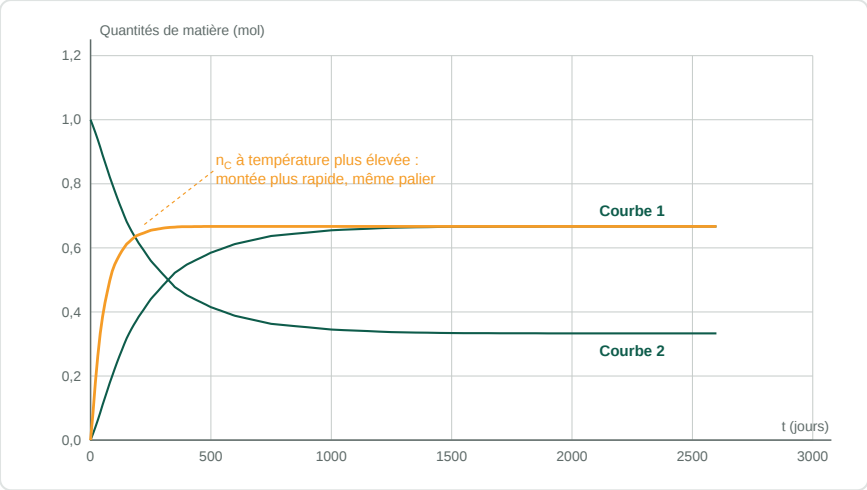
COMPRENDRE
Autre réponse acceptée : ajouter un catalyseur (quelques gouttes d'acide sulfurique). Les réactifs restent les mêmes dans les deux cas.

2.5.2 Sur la figure 2, tracer à la main l'allure de la courbe $n_C(t)$ qui sera alors obtenue.

La nouvelle courbe part aussi de l'origine, mais avec une tangente plus inclinée : elle passe au-dessus de la courbe 1 et rejoint plus tôt le même palier, $n_C \approx 0{,}67$ mol.

Courbe au-dessus de la courbe 1, plus raide au départ, de même palier final.

PIÈGE
Tracer un palier plus haut. Un facteur cinétique raccourcit la durée de la transformation ; pour une estérification, l'état final reste le même.



2.5.2 · Figure 2 complétée : allure de $n_C(t)$ à température plus élevée (en orange)

3.1 Écrire l'équation de la réaction qui a lieu lors du dosage de l'acide carboxylique AH par la solution d'hydroxyde de sodium.

L'acide AH cède un ion H^+ à la base HO^- :

$$AH_{(aq)} + HO^-_{(aq)} \longrightarrow A^-_{(aq)} + H_2O_{(\ell)}$$

COMPRENDRE
Les ions Na^+ sont spectateurs : ils n'apparaissent pas dans l'équation. Une réaction support de titrage doit être totale et rapide, d'où la flèche simple.

3.2 Définir la notion d'équivalence.

L'équivalence est l'état du titrage où le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits dans les **proportions stœchiométriques** : tous deux sont alors entièrement consommés.

COMPRENDRE
Autre formulation acceptée : à l'équivalence, il y a changement de réactif limitant (avant, c'est HO^- ; après, c'est AH).

3.3 Avec les notations de l'énoncé, compléter le tableau d'avancement 3 de l'annexe, correspondant à l'équivalence.

À l'équivalence, la quantité d'ions hydroxyde apportée est $C_b \cdot V_E$; la quantité d'acide initialement présente dans le prélèvement est $n_0(AH)$.

État maximal : $n_0(AH) - x_{max}$; $C_b \cdot V_E - x_{max}$; x_{max} ; eau : solvant (en excès).

Équation de la réaction		AH(aq) +	HO⁻(aq) →	A⁻(aq) +	H₂O(ℓ)
État	Avancement (en mol)	Quantités de matière (en mol)			
État initial	x = 0	n_0(AH)	C_b·V_E	0	solvant
État intermédiaire	x	n_0(AH) − x	C_b·V_E − x	x	solvant
État maximal	x_{max}	n_0(AH) − x_{max}	C_b·V_E − x_{max}	x_{max}	solvant

3.3 · Tableau d'avancement 3 complété, à l'équivalence

3.4 En déduire la quantité de matière $n_0(AH)$ d'acide carboxylique dosée.

Données utiles $C_b = 2{,}0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V_E = 17{,}0$ mL

À l'équivalence, les deux réactifs sont entièrement consommés dans l'état maximal :

$n_0(AH) - x_{max} = 0$ et $C_b \cdot V_E - x_{max} = 0$, donc $n_0(AH) = C_b \cdot V_E$.

$$n_0(AH) = 2{,}0 \times 17{,}0 \times 10^{-3} = 3{,}4 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$n_0(AH) = C_b \cdot V_E = 3{,}4 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Laisser V_E en millilitres : il faut $17{,}0 \times 10^{-3}$ L. Deux chiffres significatifs, comme C_b.

3.5 En déduire la quantité de matière totale d'acide carboxylique restant dans le milieu réactionnel à la fin de la réaction, avant le dosage.

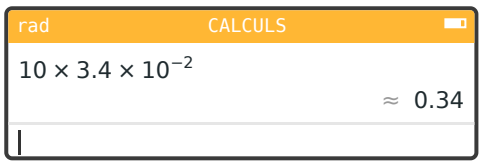
Données utiles $n_0(AH) = 3{,}4 \times 10^{-2}$ mol (3.4) ; prélèvement : un dixième du volume total

Le prélèvement représente un dixième du volume total : le milieu réactionnel contient dix fois plus d'acide.

$$n(AH) = 10 \times n_0(AH) = 10 \times 3{,}4 \times 10^{-2} = 0{,}34 \text{ mol}$$

$n(AH) = 0{,}34$ mol

À LA CALCULATRICE



3.6 Ce résultat est-il compatible avec les données de la courbe 2 ? Justifier.

Données utiles $n(AH) = 0{,}34$ mol (3.5)

La courbe 2 donne la quantité d'acide carboxylique. Dans l'état final, son palier se lit à environ 0,34 mol.

Le dosage donne 0,34 mol et la courbe 2 donne environ 0,34 mol : le résultat est **compatible**.

COMPRENDRE
Autre contrôle : $n_{B,f} = n_{0,B} - x_f = 1{,}0 - 0{,}67 = 0{,}33$ mol, en accord avec le dosage à la précision des lectures graphiques.

3.7 On désire rendre la réaction de synthèse totale. Cocher dans le tableau 4 de l'annexe la ou les propositions le permettant.

- Température plus élevée : plus rapide, même avancement final.
- Soude à la place de A : réaction acido-basique avec B, pas d'ester.
- Anhydride d'acide à la place de B : réaction totale.
- 3,0 mol de A et de B : mélange stœchiométrique, même taux final.

Une seule case à cocher : « remplacer le réactif B par un anhydride d'acide ».

COMPRENDRE
Ce qui déplacerait l'équilibre : un large excès d'un seul réactif, ou l'élimination d'un produit au fur et à mesure. Tripler les deux quantités ne fait ni l'un ni l'autre.

Pour rendre la synthèse totale, on peut :	Case à cocher
– augmenter la température du milieu réactionnel	
– remplacer le réactif A par de la soude	
– remplacer le réactif B par un anhydride d'acide	✓
– utiliser 3,0 mol de A et 3,0 mol de B	

3.7 · Tableau 4 complété