Préparation d'une phéromone

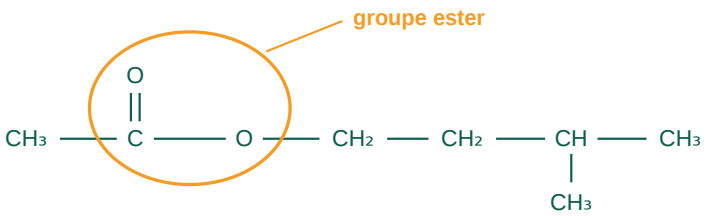
Bac S 2009 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 4 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1.1 Sur la formule semi-développée de la molécule P, entourer le groupement fonctionnel présent et le nommer.

Le groupe entouré est l'enchaînement $-CO-O^-$ lié à un carbone de chaque côté (voir la figure).

La molécule P possède un groupe **ester**.

PIÈGE
Entourer seulement $C{=}O$: c'est un groupe carbonyle, pas le groupe ester. Il faut prendre aussi l'atome d'oxygène lié à la chaîne carbonée.



1.1.1 · Molécule P : groupe caractéristique entouré (en orange)

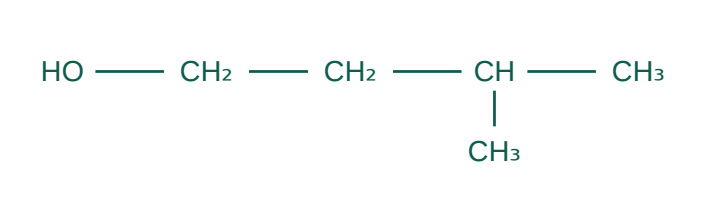
1.1.2 Donner la formule semi-développée et le nom de l'alcool B.

Dans l'ester, la chaîne portée par l'atome d'oxygène provient de l'alcool : on remplace le groupe CH_3-CO^- par un atome H.

Chaîne principale de 4 carbones, groupe hydroxyle sur le carbone 1, ramification méthyle sur le carbone 3.

B est le **3-méthylbutan-1-ol**, $HO-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$.

COMPRENDRE
Vérification avec le tableau 1 : B a pour formule brute $C_5H_{12}O$, soit $M = 5 \times 12{,}0 + 12 \times 1{,}0 + 16{,}0 = 88{,}0\ g \cdot mol^{-1}$.



1.1.2 · Formule semi-développée de l'alcool B

1.1.3 Écrire l'équation de la réaction de synthèse de la phéromone P.

Un acide carboxylique réagit avec un alcool pour donner un ester et de l'eau : A + B = P + H_2O, soit

$CH_3-COOH + HO-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$

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

PIÈGE
Oublier la molécule d'eau parmi les produits. Vérifier le compte des atomes : $C_2H_4O_2 + C_5H_{12}O$ donne bien $C_7H_{14}O_2 + H_2O$.

1.1.4 Préciser les deux caractéristiques principales de cette transformation.

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

1.2.1 Pourquoi chauffe-t-on le mélange ? Quel est l'intérêt d'un dispositif à reflux ?

La température est un facteur cinétique : en chauffant, on accélère la transformation, qui est lente.

Le réfrigérant condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon.

On chauffe pour atteindre plus vite l'état final ; le reflux permet de chauffer sans perte de matière.

PIÈGE
Écrire que le chauffage augmente le rendement. Il ne change ici que la durée nécessaire pour atteindre l'état final.

1.2.2 Quel matériel de la verrerie disponible utiliser pour mesurer le volume V_A d'acide éthanoïque ?

Données utiles $V_A = 14{,}3$ mL

Le volume est donné au dixième de millilitre et dépasse 10 mL : aucune pipette ne convient en un seul prélèvement, et une éprouvette n'est pas assez précise.

On utilise la **burette graduée de 25 mL**, graduée au dixième de millilitre.

1.3.1 Calculer les quantités de matière initiales $n_A(0)$ et $n_B(0)$ de chacun des réactifs.

Données utiles $V_A = 14{,}3$ mL ; $\rho_A = 1{,}05$ g · mL^{-1} ; $M_A = 60{,}0$ g · mol^{-1} ; $m_B = 22{,}0$ g ; $M_B = 88{,}0$ g · mol^{-1}

Acide A (liquide) : $n_A(0) = \dfrac{m_A}{M_A} = \dfrac{\rho_A V_A}{M_A} = \dfrac{1{,}05 \times 14{,}3}{60{,}0} = 0{,}250$ mol

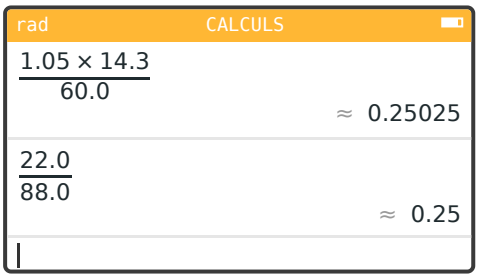
Alcool B : $n_B(0) = \dfrac{m_B}{M_B} = \dfrac{22{,}0}{88{,}0} = 0{,}250$ mol

$n_A(0) = n_B(0) = 0{,}250$ mol

PIÈGE
Utiliser la masse volumique de B ($8{,}10 \times 10^{-1}$ g · mL^{-1}) : elle est inutile, puisque c'est la masse de B qui est donnée.

COMPRENDRE
Les données ont trois chiffres significatifs : les résultats aussi, d'où $0{,}250$ mol et non $0{,}25$ mol.

À LA CALCULATRICE



1.3.2 Compléter les lignes 3 et 4 du tableau d'avancement (tableau 2 de l'annexe).

Données utiles $n_A(0) = n_B(0) = 0{,}250$ mol (1.3.1)

État initial : les produits P et E (eau) sont absents.

Tous les nombres stœchiométriques valent 1 : pour un avancement x, il disparaît x mol de chaque réactif et il se forme x mol de chaque produit.

Ligne 4 : $n_A = 0{,}250 - x$; $n_B = 0{,}250 - x$; $n_P = x$; $n_E = x$ (en mol).

Équation de la réaction		CH_3COOH	+	B	=	P	+	E
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)						
initial	0	0,250		0,250		0		0
intermédiaire	x	0,250 − x		0,250 − x		x		x
final réel	x_f							

1.3.2 · Tableau 2 de l'annexe : lignes 3 et 4 complétées (en orange)

1.3.3 Calculer l'avancement maximal x_M.

Si la transformation était totale, un réactif au moins serait entièrement consommé : $0{,}250 - x_M = 0$. La condition est la même pour A et pour B (mélange stœchiométrique).

$x_M = 0{,}250 \text{ mol}$

1.3.4 a. Donner la relation liant la quantité n_P de phéromone formée dans l'état final et l'avancement final x_f ; en déduire x_f et compléter la ligne 5 du tableau. b. Exprimer et calculer le taux d'avancement τ (ou rendement) de cette réaction.

Données utiles $m_P = 21{,}7 \text{ g}$; $M_P = 130 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $x_M = 0{,}250 \text{ mol}$ (1.3.3)

a. D'après le tableau d'avancement : $n_P = x_f$.

$$x_f = n_P = \frac{m_P}{M_P} = \frac{21{,}7}{130} = 0{,}167 \text{ mol}$$

Réactifs restants : $n_A = n_B = 0{,}250 - 0{,}167 = 0{,}083 \text{ mol}$; produits : $n_P = n_E = 0{,}167 \text{ mol}$.

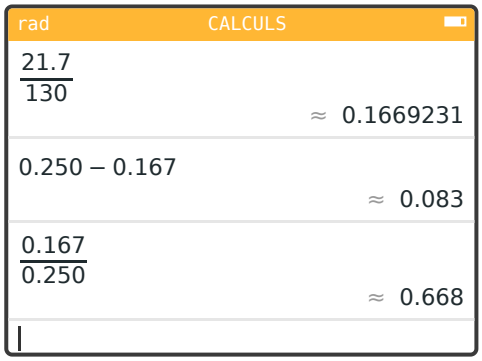
b. $\tau = \dfrac{x_f}{x_M} = \dfrac{0{,}167}{0{,}250} = 0{,}668$

a. $x_f = 0{,}167 \text{ mol}$; b. $\tau = 0{,}668$, soit un rendement de $66{,}8\ \%$.

COMPRENDRE

$\tau < 1$: la transformation est bien limitée. Pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire, on trouve toujours un rendement proche de $67\ \%$.

À LA CALCULATRICE



Équation de la réaction		CH_3COOH	+	B	=	P	+	E
État du système	Avancement	Quantité de matière (mol)						
initial	0	0,250		0,250		0		0
intermédiaire	x	0,250 − x		0,250 − x		x		x
final réel	x_f	0,083		0,083		0,167		0,167

1.3.4 · Tableau 2 de l'annexe : ligne 5 complétée (en orange)

1.3.5 a. Définir la constante d'équilibre K associée à cette réaction de synthèse. b. L'exprimer en fonction de x_f, $n_A(0)$ et $n_B(0)$. c. Montrer que $K = 4{,}0$.

Données utiles $x_f = 0{,}167$ mol ; $n_A(0) - x_f = n_B(0) - x_f = 0{,}083$ mol (1.3.4)

a. K est la valeur prise par le quotient de réaction lorsque le système est à l'équilibre :

$$K = Q_{r,\text{éq}} = \frac{[\text{P}]_{\text{éq}}\,[\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}}{[\text{A}]_{\text{éq}}\,[\text{B}]_{\text{éq}}}$$

b. Toutes les espèces sont dans le même mélange, de volume V : chaque concentration s'écrit $\frac{n}{V}$, et V se simplifie.

$$K = \frac{\frac{x_f}{V} \times \frac{x_f}{V}}{\frac{n_A(0) - x_f}{V} \times \frac{n_B(0) - x_f}{V}} = \frac{x_f^2}{\left(n_A(0) - x_f\right)\left(n_B(0) - x_f\right)}$$

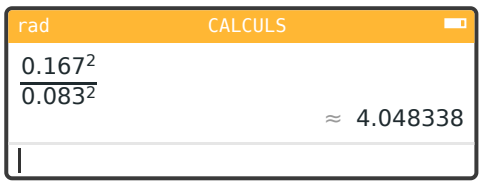
c. $K = \dfrac{0{,}167^2}{0{,}083 \times 0{,}083} = 4{,}05$

$K = \dfrac{x_f^2}{\left(n_A(0) - x_f\right)\left(n_B(0) - x_f\right)} \approx 4{,}0$ avec deux chiffres significatifs : c'est la valeur attendue.

COMPRENDRE
L'eau figure dans l'expression de K : ici elle n'est pas le solvant, mais un produit présent en quantité comparable aux autres espèces.

COMPRENDRE
La différence $0{,}250 - 0{,}167 = 0{,}083$ n'a plus que deux chiffres significatifs : K ne peut pas être donné avec plus de précision.

À LA CALCULATRICE



1.3.6 Dans les mêmes conditions, on mélange $n'_A(0) = 2{,}5 \times 10^{-1}$ mol d'acide A et $n'_B(0) = 5{,}0 \times 10^{-1}$ mol d'alcool B, puis on chauffe à reflux. a. Que dire du quotient de réaction $Q_{r,f}$ dans l'état final ? Calculer l'avancement final x'_f. b. Calculer le taux d'avancement final τ', le comparer à τ et en déduire une façon assez générale d'améliorer le rendement.

Données utiles $K = 4{,}0$ et son expression (1.3.5) ; $\tau = 0{,}668$ (1.3.4)

a. L'état final est un état d'équilibre, et K ne dépend pas de la composition initiale : $Q_{r,f} = K = 4{,}0$.

$$\frac{x'^2_f}{(0{,}25 - x'_f)(0{,}50 - x'_f)} = 4{,}0$$

$x'^2_f = 4{,}0\left(0{,}125 - 0{,}75\,x'_f + x'^2_f\right)$, soit $3{,}0\,x'^2_f - 3{,}0\,x'_f + 0{,}50 = 0$.

Discriminant : $\Delta = 3{,}0^2 - 4 \times 3{,}0 \times 0{,}50 = 3{,}0$.

Solutions : $\dfrac{3{,}0 + \sqrt{3{,}0}}{6{,}0} = 0{,}79$ mol et $\dfrac{3{,}0 - \sqrt{3{,}0}}{6{,}0} = 0{,}21$ mol.

La première dépasse la quantité initiale d'acide (0,25 mol) : elle est impossible. Donc $x'_f = 0{,}21$ mol (valeur non arrondie : 0,211 mol).

b. Le réactif limitant est l'acide A : $x'_M = n'_A(0) = 0{,}25$ mol.

$$\tau' = \frac{x'_f}{x'_M} = \frac{0{,}211}{0{,}25} = 0{,}85$$

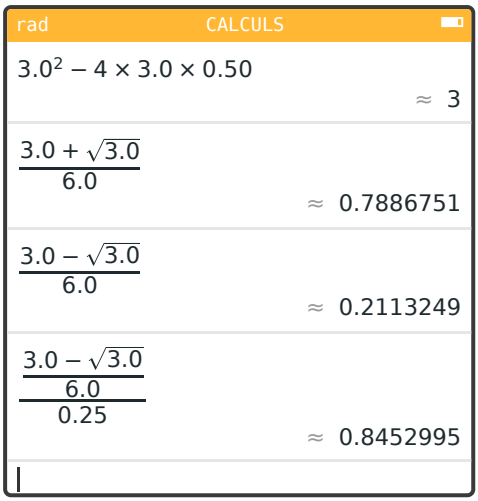
$\tau' > \tau$: le rendement passe de 67 % à 85 % quand l'alcool est en excès.

a. $Q_{r,f} = K$ et $x'_f = 0{,}21$ mol ; b. $\tau' = 0{,}85$ (85 %) : on améliore le rendement en introduisant **l'un des réactifs en excès**.

PIÈGE
Diviser par 0,50 mol : l'avancement maximal est fixé par le réactif limitant, ici l'acide. Autre erreur : repartir de 0,21 arrondi, ce qui donne 84 % au lieu de 85 %.

MÉTHODE
Composition à l'équilibre : écrire $Q_{r,f} = K$ avec les quantités du tableau d'avancement, résoudre l'équation du second degré, puis ne garder que la racine comprise entre 0 et x_{max}.

À LA CALCULATRICE



1.4 Pour chacune des trois propositions destinées à augmenter le rendement (plus d'acide sulfurique ; éliminer l'eau par distillation au fur et à mesure ; remplacer l'acide éthanoïque par l'anhydride éthanoïque), dire si l'on est en accord ou en désaccord, et pourquoi.

Données utiles températures d'ébullition : eau 100 °C ; A 118 °C ; B 128 °C ; P 143 °C

Plus d'acide sulfurique : désaccord. L'acide sulfurique est un catalyseur. Il rend la transformation plus rapide, mais ne modifie pas l'état d'équilibre : le rendement reste le même.

Élimination de l'eau : accord. En retirant un produit, on maintient $Q_r < K$: le système évolue sans cesse dans le sens direct, celui de la formation de l'ester. C'est réalisable, car l'eau est l'espèce la plus volatile du mélange.

Anhydride éthanoïque : accord. La réaction entre un anhydride d'acide et un alcool est totale (et rapide) : l'alcool est entièrement transformé en ester.

Désaccord avec la première proposition, accord avec les deux autres.

COMPRENDRE

Un catalyseur agit sur la vitesse, jamais sur la composition finale. Pour déplacer un équilibre, il faut agir sur Q_r : excès d'un réactif ou élimination d'un produit.