Des esters dans nos cosmétiques

Bac S 2007 Asie (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Nommer les groupes caractéristiques (a) et (b) encadrés dans la molécule de propylparaben.

(a) : groupe $-OH$, c'est le groupe **hydroxyle**.

(b) : groupe $-COO-$ lié à deux chaînes carbonées, c'est le groupe **ester**.

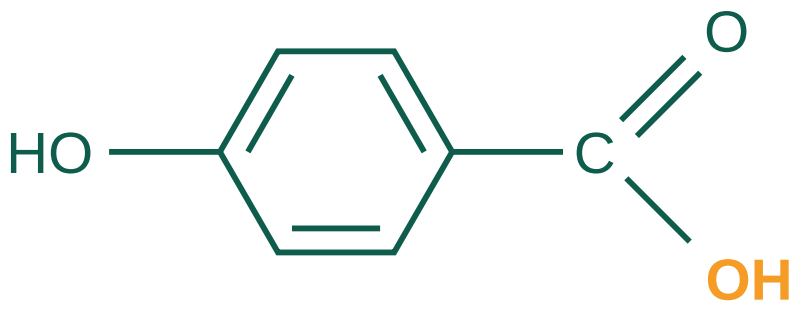
(a) : hydroxyle ; (b) : ester.

PIÈGE
Répondre « alcool » ou « carboxyle ». On demande le nom du groupe, pas celui de la famille ; et dans (b) le carbone est lié à $O-CH_2$, pas à $O-H$.

1.2 Le réactif n°1 est l'acide para-hydroxybenzoïque. Écrire sa formule semi-développée.

Le réactif n°1 apporte la partie de l'ester qui porte le cycle. On garde le cycle et le groupe hydroxyle en position para, et le groupe ester devient un groupe carboxyle $-COOH$.

$HO-C_6H_4-COOH$, les deux groupes étant en position para (voir le schéma).



1.2 · Acide para-hydroxybenzoïque : le groupe carboxyle remplace le groupe ester du propylparaben

1.3 Donner le nom du réactif n°2 et écrire sa formule semi-développée.

Un ester se prépare à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool. L'alcool apporte la chaîne propyle $-CH_2-CH_2-CH_3$ liée à l'oxygène, avec le groupe hydroxyle en bout de chaîne.

Réactif n°2 : propan-1-ol, $CH_3-CH_2-CH_2-OH$.

PIÈGE
Écrire « propanol » sans indice de position : le propan-2-ol donnerait un autre ester, avec une chaîne ramifiée.

1.4 Parmi les quatre molécules a, b, c, d, identifier le méthylparaben.

Le méthylparaben a la même structure que le propylparaben, la chaîne propyle étant remplacée par un groupe méthyle $-CH_3$: un groupe hydroxyle en para et un groupe ester $-COO-CH_3$.

La molécule a est un acide carboxylique ; dans b, le groupe hydroxyle n'est pas en para ; d porte un groupe éthyle (éthylparaben).

Le méthylparaben est la molécule c.

2.1.1 Écrire l'équation de la réaction support du dosage.

L'acide carboxylique réagit avec les ions hydroxyde de la solution titrante :

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

COMPRENDRE
Une réaction support de titrage doit être totale et rapide : on l'écrit avec une flèche simple. Les ions $\mathrm{Na^+}$ sont spectateurs, ils n'apparaissent pas.

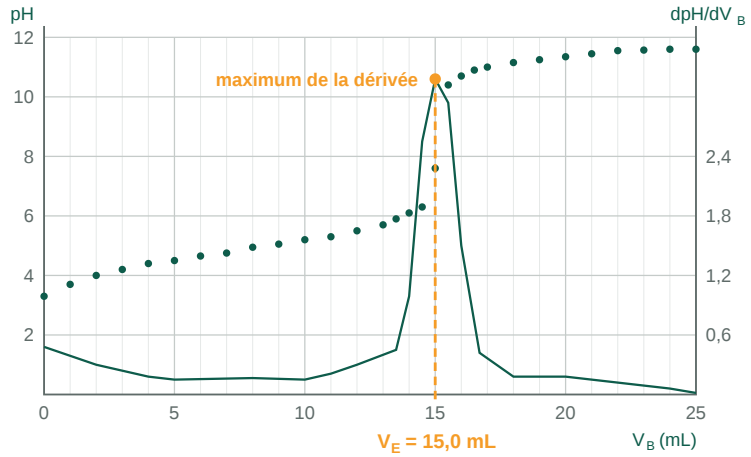
2.1.2 Déterminer le volume équivalent V_E de ce dosage en expliquant la méthode.

À l'équivalence, le pH augmente brusquement : la pente de la courbe $\mathrm{pH} = f(V_B)$ est maximale. Le volume équivalent est donc l'abscisse du maximum de la courbe dérivée $\dfrac{\mathrm{d\,pH}}{\mathrm{d}V_B}$, tracée sur l'annexe.

Le pic se trouve à la verticale de la graduation 15 mL.

$$V_E = 15{,}0\ \mathrm{mL}$$

MÉTHODE
Sans courbe dérivée, on utilise la méthode des tangentes parallèles : deux tangentes parallèles de part et d'autre du saut, puis la parallèle équidistante, qui coupe la courbe au point d'équivalence.



2.1.2 · Annexe complétée : le pic de la courbe dérivée repère l'équivalence

2.1.3 Calculer la concentration molaire en soluté apporté C_A de la solution S.

Données utiles $V_A = 10{,}0\ \mathrm{mL}$; $C_B = 1{,}0 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$; $V_E = 15{,}0\ \mathrm{mL}$ (2.1.2)

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques : $n(\mathrm{RCOOH})_{\text{initial}} = n(\mathrm{HO^-})_{\text{versé}}$, soit $C_A\,V_A = C_B\,V_E$.

$$C_A = \frac{C_B\,V_E}{V_A} = \frac{1{,}0 \times 10^{-2} \times 15{,}0}{10{,}0}$$

$$C_A = 1{,}5 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme C_B, la donnée la moins précise. Les deux volumes peuvent rester en mL : leurs unités se simplifient dans le rapport.

2.1.4 Calculer la masse molaire de l'acide carboxylique utilisé pour réaliser la solution S et en déduire le nom de l'acide A.

Données utiles $m = 0{,}90$ g dissous dans $V_S = 1000\ \text{mL} = 1{,}000\ \text{L}$; $C_A = 1{,}5 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2.1.3)

Quantité d'acide dissous : $n = C_A\,V_S = \dfrac{m}{M}$, donc

$$M = \frac{m}{C_A\,V_S} = \frac{0{,}90}{1{,}5 \times 10^{-2} \times 1{,}000} = \frac{90}{15} \times 10 = 60\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

D'après le tableau de données, cette masse molaire est celle de l'acide éthanoïque.

$M = 60\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: l'acide A est l'acide éthanoïque CH_3-COOH.

PIÈGE
Prendre $V_A = 10{,}0\ \text{mL}$ au lieu du volume de la fiole : la masse m a été dissoute dans un litre de solution.

MÉTHODE
Calculatrice interdite : faire apparaître un quotient de l'aide au calcul. Ici $\dfrac{0{,}90}{1{,}5 \times 10^{-2}} = \dfrac{90 \times 10^{-2}}{15 \times 10^{-3}} = 6{,}0 \times 10$.

2.2.1 Écrire, avec les formules semi-développées, l'équation de la réaction correspondant à la préparation de l'ester.

L'acide éthanoïque réagit avec l'alcool benzylique pour donner un ester et de l'eau :

$$CH_3-COOH + C_6H_5-CH_2-OH \rightleftharpoons CH_3-COO-CH_2-C_6H_5 + H_2O$$

COMPRENDRE
La double flèche traduit une transformation non totale. L'ester obtenu est l'éthanoate de benzyle : le groupe CH_3-CO vient de l'acide, le groupe $O-CH_2-C_6H_5$ de l'alcool.

2.2.2 Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

L'estérification est une réaction lente et limitée (non totale) : elle conduit à un état d'équilibre, car l'ester et l'eau formés réagissent en sens inverse (hydrolyse). Elle est aussi athermique.

2.2.3 Pourquoi ajoute-t-on de l'acide sulfurique concentré dans le milieu réactionnel ?

L'acide sulfurique est un catalyseur : il augmente la vitesse de la réaction, sans apparaître dans l'équation.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur augmente le rendement. Il permet d'atteindre plus vite l'état final, mais ne modifie pas cet état.

2.2.4 Comment se nomme le montage utilisé ? Quel est son rôle ?

C'est un montage de chauffage à reflux.

Le chauffage augmente la température, facteur cinétique : la réaction est plus rapide. Les vapeurs formées se condensent dans le réfrigérant à boules et retombent dans le ballon.

Chauffage à reflux : il accélère la réaction sans perte de matière.

2.3.1 Dans quelle phase se situe l'ester ? Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter en justifiant la position des phases.

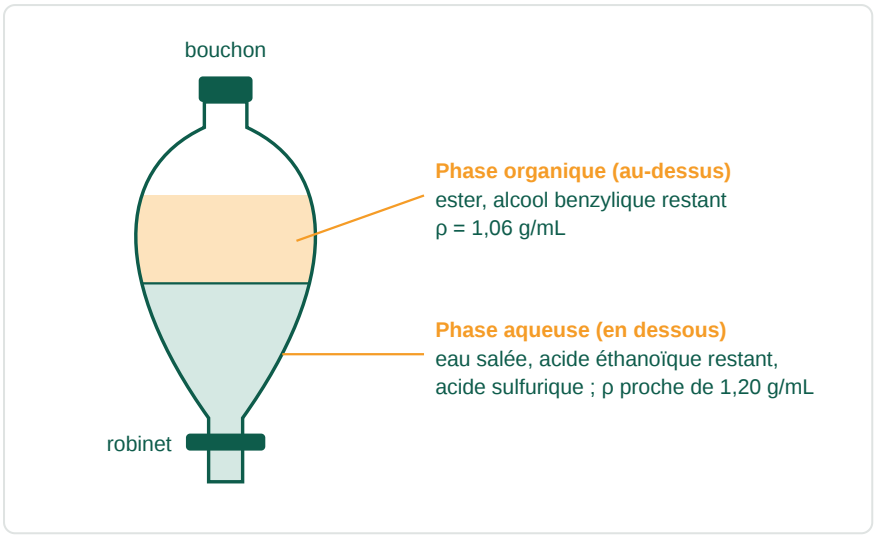
Données utiles masses volumiques : ester $1{,}06\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; eau salée $1{,}20\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; ester très peu soluble dans l'eau salée

L'ester est très peu soluble dans l'eau salée : il forme, avec l'alcool benzylique restant, une phase organique distincte de la phase aqueuse.

La phase aqueuse, essentiellement de l'eau salée, a une masse volumique proche de $1{,}20\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, supérieure à celle de l'ester ($1{,}06\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) : elle occupe le bas de l'ampoule.

L'ester se trouve dans la phase organique, au-dessus de la phase aqueuse.

COMPRENDRE
L'eau salée a deux rôles : l'ester y est encore moins soluble que dans l'eau, et sa masse volumique élevée sépare nettement les phases. Avec de l'eau pure ($1{,}00\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), l'ester serait en dessous.



2.3.1 · Ampoule à décanter après décantation

2.3.2 On obtient $1{,}3 \times 10^{-1}$ mol d'ester. Calculer le rendement de cette synthèse.

Données utiles $n_{\text{alcool}} = 2{,}0 \times 10^{-1}$ mol ; mélange stœchiométrique ; $n_{\text{obtenu}} = 1{,}3 \times 10^{-1}$ mol

Le mélange est stœchiométrique et les nombres stœchiométriques valent tous 1 : si la transformation était totale, on obtiendrait $n_{\max} = n_{\text{alcool}} = 2{,}0 \times 10^{-1}$ mol d'ester.

$$r = \frac{n_{\text{obtenu}}}{n_{\max}} = \frac{1{,}3 \times 10^{-1}}{2{,}0 \times 10^{-1}} = \frac{13}{2{,}0} \times 10^{-1} = 0{,}65$$

$r = 0{,}65$, soit $65\ \%$.

COMPRENDRE
Avec $\rho = 1{,}04\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ et $M = 108\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 28,4 mL d'alcool font plutôt 0,27 mol. L'acide (11,4 mL, soit 0,20 mol) serait alors limitant : $n_{\max}$ et le rendement restent les mêmes.

2.3.3 Comment améliorer le rendement, sans changer la nature des réactifs ?

On introduit l'un des deux réactifs en excès (l'acide ou l'alcool). On peut aussi éliminer l'un des produits au cours de la transformation : dans les deux cas, l'équilibre est déplacé dans le sens de la formation de l'ester.

PIÈGE
Proposer de chauffer davantage ou d'ajouter du catalyseur : on gagne en vitesse, pas en rendement.

2.3.4 Comment améliorer le rendement, en changeant l'un des réactifs ?

On remplace l'acide éthanoïque par l'anhydride éthanoïque : la transformation devient totale (et rapide), car elle ne produit plus d'eau et l'hydrolyse de l'ester n'a pas lieu.