La chimie au service de la parfumerie

Bac S 2006 Centres étrangers (ancien programme) · Exercice 3 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1.1 Nommer l'ester E.

La chaîne qui porte le groupe $C{=}O$ compte quatre atomes de carbone (butanoate) ; le groupe lié à l'atome d'oxygène en compte un seul (méthyle).

E est le **butanoate de méthyle**.

PIÈGE
Inverser les deux chaînes et répondre « méthanoate de butyle » : le carbone doublement lié à l'oxygène appartient toujours à la partie « -oate ».

MÉTHODE
Nom d'un ester : la partie en « -oate » vient de l'acide (chaîne contenant le carbone du $C{=}O$, que l'on compte), la partie en « -yle » vient de l'alcool (chaîne liée à l'oxygène).

1.2 Écrire les formules semi-développées de l'acide carboxylique et de l'alcool qui permettent la synthèse de cet ester.

On coupe l'ester entre le carbone du groupe $C{=}O$ et l'oxygène de la chaîne.

Acide butanoïque : $CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$

Méthanol : CH_3-OH

Acide butanoïque $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ et méthanol CH_3-OH.

1.3 Écrire l'équation associée à la réaction d'estérification.

Acide carboxylique + alcool = ester + eau :

$$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH + CH_3-OH =$$
$$CH_3-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3 + H_2O$$

PIÈGE
Oublier la molécule d'eau parmi les produits, ou écrire une flèche simple : la transformation est limitée, on écrit le signe « = » (ou une double flèche).

1.4 Parmi les formules proposées, identifier et recopier celle de l'ester B, l'éthanoate de butyle.

Éthanoate : deux atomes de carbone du côté du groupe $C{=}O$. Butyle : quatre atomes de carbone liés à l'oxygène. C'est la quatrième formule proposée.

B : $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$

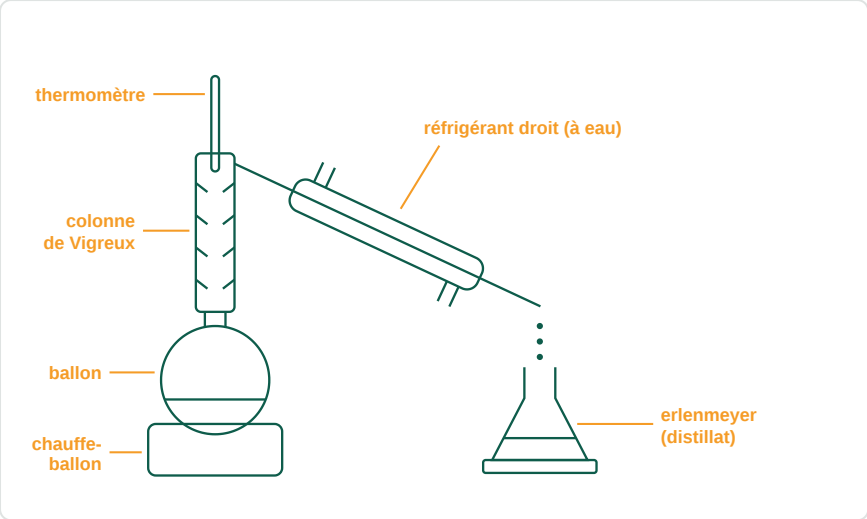
COMPRENDRE
Les trois autres formules sont celles d'un alcool (butan-1-ol), d'un acide carboxylique (acide propanoïque) et d'un anhydride d'acide : aucune ne contient le groupe ester $-COO-C$.

1.5 Légender le montage de distillation fractionnée donné en annexe.

De bas en haut puis vers la droite : chauffe-ballon, ballon, colonne de Vigreux, thermomètre (en tête de colonne), réfrigérant droit à eau, erlenmeyer recueillant le distillat.

Montage légendé : voir l'annexe complétée.

COMPRENDRE
Le thermomètre mesure la température des vapeurs en tête de colonne : tant qu'elle reste constante, une seule espèce distille. C'est ce qui permet de recueillir l'ester E seul.



1.5 · Annexe complétée : montage de distillation fractionnée

2.1.1 Calculer la quantité de matière d'ester formée aux dates des prélèvements, compléter le tableau de l'annexe et justifier à l'aide du tableau d'évolution.

Données utiles $(n_A)_i = 1{,}00$ mol ; valeurs de n_A du tableau de mesures

D'après le tableau d'évolution, à la date t : $n_{\text{ester}} = x$ et $n_A = (n_A)_i - x$.

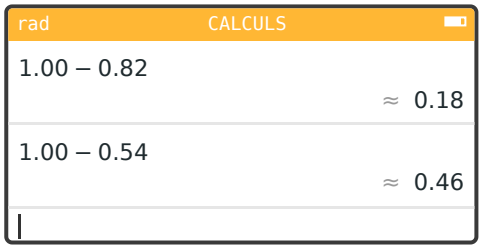
Donc $n_{\text{ester}} = (n_A)_i - n_A = 1{,}00 - n_A$.

Exemple à $t = 1$ h : $n_{\text{ester}} = 1{,}00 - 0{,}82 = 0{,}18$ mol. Les autres valeurs se calculent de la même façon (annexe).

$n_{\text{ester}} = 1{,}00 - n_A$; valeurs : 0,18 ; 0,46 ; 0,54 ; 0,59 ; 0,62 ; 0,66 mol.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : dans une soustraction, on garde autant de décimales que la donnée la moins précise. Les n_A sont donnés au centième de mole, les n_{ester} aussi.

À LA CALCULATRICE



t (en h)	0	1	2	4	6	8	10	15	20	25
n_A (en mol)	1,00	0,82	0,70	0,54	0,46	0,41	0,38	0,35	0,34	0,34
n_{ester} (en mol)	0	0,18	0,30	0,46	0,54	0,59	0,62	0,65	0,66	0,66

2.1.1 · Annexe complétée : tableau de mesures

2.1.2 En utilisant le tableau d'évolution, déterminer l'avancement x_f à l'état final. Justifier.

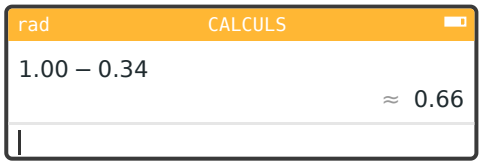
Données utiles n_{ester} à 20 h et 25 h (2.1.1)

Entre 20 h et 25 h, n_A reste égale à 0,34 mol : le système n'évolue plus, l'état final est atteint.

D'après le tableau d'évolution, $x_f = (n_{\text{ester}})_f = (n_A)_i - (n_A)_f = 1{,}00 - 0{,}34$.

$x_f = 0{,}66$ mol

À LA CALCULATRICE



2.1.3 Définir le taux d'avancement final τ de la transformation, puis le calculer.

Données utiles $x_{max} = 1{,}00$ mol ; $x_f = 0{,}66$ mol (2.1.2)

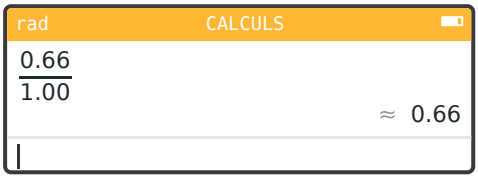
Le taux d'avancement final est le quotient de l'avancement final par l'avancement maximal : $\tau = \dfrac{x_f}{x_{max}}$.

$\tau = \dfrac{0{,}66}{1{,}00} = 0{,}66$

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

COMPRENDRE
τ est un nombre sans unité compris entre 0 et 1. Ici les réactifs sont en proportions stœchiométriques : τ est aussi le rendement de la synthèse.

À LA CALCULATRICE



2.1.4 Cette transformation est-elle totale ? Justifier.

Données utiles $\tau = 0{,}66$ (2.1.3)

$\tau < 1$, c'est-à-dire $x_f < x_{max}$: à l'état final, il reste 0,34 mol de chaque réactif alors que le système n'évolue plus.

La transformation n'est pas totale : elle est limitée (état d'équilibre).

2.1.5 Comment augmenter la valeur du taux d'avancement final pour cette réaction ? Deux réponses sont demandées.

- Introduire l'un des deux réactifs en excès (par exemple l'acide éthanoïque).
- Éliminer l'un des produits au fur et à mesure de sa formation (retirer l'eau, ou distiller l'ester) : la réaction inverse d'hydrolyse ne peut plus se faire.

Mettre un réactif en excès ; éliminer un produit au cours de la synthèse.

PIÈGE
Proposer de chauffer ou d'ajouter un catalyseur. Ces deux moyens font atteindre l'état final plus vite, mais ne changent pas le taux d'avancement final d'une estérification.

2.2.1 À l'aide de la courbe $n_{ester} = f(t)$, interpréter qualitativement la variation de la vitesse de réaction au cours du temps. Quel facteur cinétique explique cette évolution ?

La vitesse volumique de réaction s'écrit $v = \dfrac{1}{V}\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ avec $x = n_{ester}$: à volume V constant, elle est proportionnelle au coefficient directeur de la tangente à la courbe.

La tangente est de moins en moins inclinée au cours du temps, jusqu'à devenir horizontale : la vitesse diminue puis s'annule.

Les réactifs sont consommés, leur concentration diminue.

La vitesse diminue au cours du temps ; facteur cinétique : la concentration des réactifs.

MÉTHODE
Pour comparer des vitesses sur une courbe $n = f(t)$, comparer les pentes des tangentes à deux dates, sans calcul : pente forte, réaction rapide ; tangente horizontale, vitesse nulle.

2.2.2 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

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

PIÈGE
Écrire « la moitié du temps de la réaction », ou utiliser x_{max} à la place de x_f : la transformation étant limitée, les deux valeurs diffèrent.

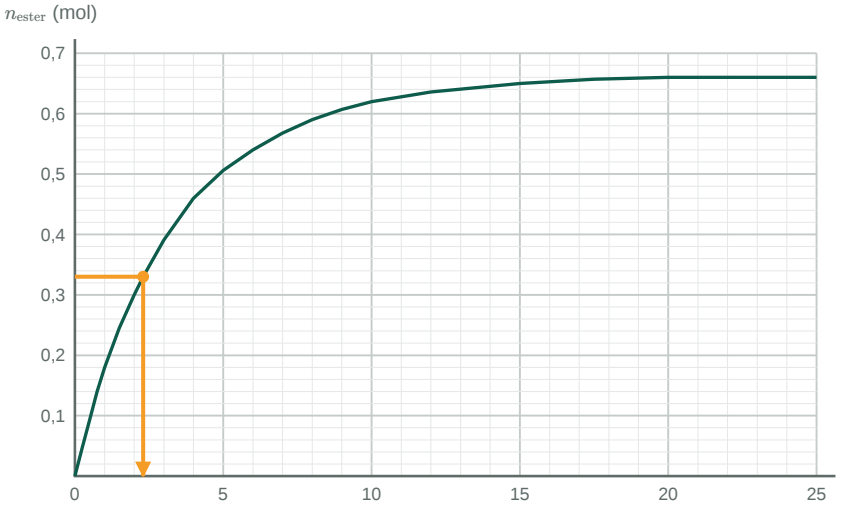
2.2.3 Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction de cette synthèse en faisant apparaître la construction.

Données utiles $x_f = 0{,}66$ mol (2.1.2)

À $t_{1/2}$: $n_{\text{ester}} = \dfrac{x_f}{2} = \dfrac{0{,}66}{2} = 0{,}33$ mol.

On trace l'horizontale d'ordonnée 0,33 mol jusqu'à la courbe, puis la verticale jusqu'à l'axe des temps.

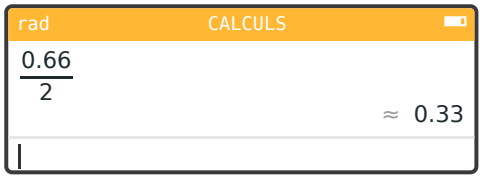
$t_{1/2} \approx 2{,}3$ h



2.2.3 · Annexe : $n_{ester} = x_f/2 = 0{,}33$ mol est atteint à $t_{1/2} \approx 2{,}3$ h

COMPRENDRE
La lecture est faite à une demi-graduation près : toute valeur entre 2,2 h et 2,5 h est acceptable. Le tableau le confirme : 0,30 mol à 2 h, 0,46 mol à 4 h.

À LA CALCULATRICE



2.2.4 Quel est le but du refroidissement brutal effectué avant chaque dosage ?

La température est un facteur cinétique : en refroidissant brutalement l'échantillon (trempe), on ralentit très fortement l'estérification, qui est pratiquement stoppée.

La composition de l'échantillon reste celle de la date t du prélèvement pendant toute la durée du dosage.

COMPRENDRE
À froid, la réaction parasite entre l'ester et les ions hydroxyde versés est elle aussi très lente : la solution d'hydroxyde de sodium ne réagit qu'avec l'acide restant.

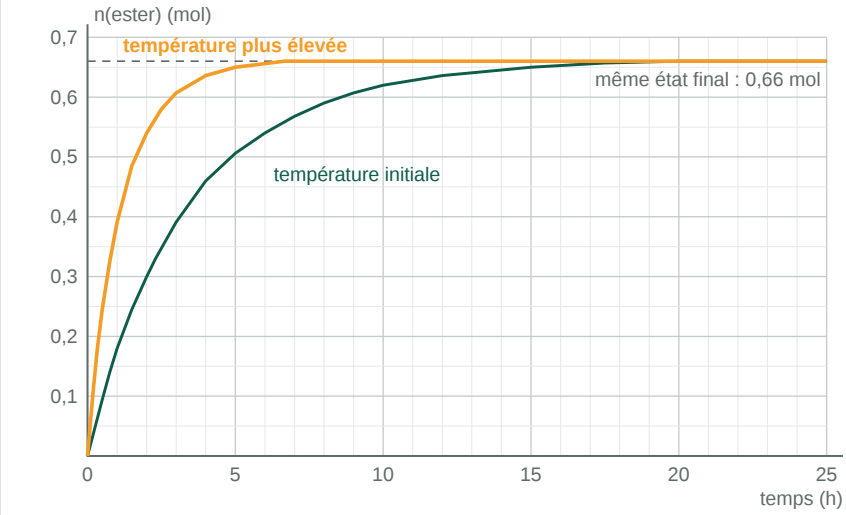
2.2.5 L'expérience est refaite à une température plus élevée. Représenter, sur le même graphique, l'allure de la courbe obtenue.

À température plus élevée, la réaction est plus rapide : la nouvelle courbe part de l'origine avec une tangente plus inclinée et reste au-dessus de la première.

L'état final n'est pas modifié : même palier à $n_{\text{ester}} = 0{,}66$ mol, atteint plus tôt.

Courbe au-dessus de la première, même asymptote horizontale à 0,66 mol (annexe).

PIÈGE
Tracer un palier plus haut que 0,66 mol. La température modifie la durée de l'estérification, pas son état final.



2.2.5 · Annexe complétée : allure de la courbe à température plus élevée