L'arôme de banane

Bac S 2003 Métropole rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **6,5 points** **Durée conseillée 1 h 18**

1 Donner une des raisons qui peuvent conduire un industriel à préférer le composé artificiel.

Fabriquer l'acétate de butyle revient moins cher qu'extraire l'arôme du fruit.

Le composé artificiel a un **coût** plus faible que l'extrait naturel.

COMPRENDRE
Une seule raison est demandée. D'autres sont acceptables : production en grande quantité, indépendante des récoltes, composition constante d'un lot à l'autre.

2.1 À quelle famille de composés organiques appartient l'acétate de butyle ?

La molécule contient le groupe caractéristique $-CO-O-C$: un carbone doublement lié à un oxygène et simplement lié à un second oxygène, lui-même relié à une chaîne carbonée.

L'acétate de butyle appartient à la famille des **esters**.

PIÈGE
Confondre avec un acide carboxylique : dans un acide, le second oxygène porte un hydrogène ($-CO-OH$) ; ici, il porte un groupe butyle.

2.2 Reconnaître, parmi les composés proposés, l'acide carboxylique A et l'alcool B qui permettent la synthèse de l'ester E.

L'ester s'écrit $CH_3-CO-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$.

La partie CH_3-CO^- (deux atomes de carbone) provient de l'acide : A est l'acide éthanoïque CH_3-CO_2H.

La partie $-O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (quatre atomes de carbone) provient de l'alcool : B est le butan-1-ol $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$.

A : **acide éthanoïque** (acide acétique) ; B : **butan-1-ol**.

MÉTHODE
Dans le nom d'un ester, le premier mot (ici éthanoate) désigne l'acide d'origine, le second (butyle) désigne l'alcool. On coupe la molécule entre le carbone du groupe $C=O$ et l'oxygène voisin.

3.1 Indiquer pourquoi il faut placer initialement le becher dans un bain d'eau glacée.

La température est un facteur cinétique : à basse température, la transformation entre l'acide et l'alcool est extrêmement lente.

Le système n'évolue donc pratiquement pas pendant la préparation et la répartition du mélange.

Le froid **bloque la réaction** : elle ne démarre vraiment qu'à la date $t_0 = 0$ choisie par l'expérimentateur, lors du passage à 80 °C.

3.2 Justifier l'intérêt d'ajouter de l'acide sulfurique, sachant qu'il ne participe pas à la transformation étudiée.

L'acide sulfurique apporte des ions H^+ qui n'apparaissent pas dans l'équation de la réaction mais qui augmentent sa vitesse.

L'acide sulfurique est un **catalyseur** : il accélère la synthèse sans modifier l'état final.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur « améliore le rendement ». Il permet d'atteindre plus vite l'état final, mais l'avancement final reste le même.

3.3 Écrire l'expression littérale de la quantité d'acide carboxylique A introduite dans un volume V_A.

Données utiles $\mu_A = 1{,}05\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$; $M_A = 60\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $V_A = 5{,}8\ \text{mL}$

La masse d'acide introduite est $m_A = \mu_A \times V_A$, et $n_A = \dfrac{m_A}{M_A}$, d'où :

$$n_A = \frac{\mu_A \times V_A}{M_A}$$

Vérification : $n_A = \dfrac{1{,}05 \times 5{,}8}{60} = \dfrac{6{,}09}{60} = 0{,}10\ \text{mol}$, valeur annoncée par l'énoncé.

$n_A = \dfrac{\mu_A \times V_A}{M_A}$ (soit 0,10 mol)

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme V_A et M_A. Les unités sont cohérentes : μ_A en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ et V_A en mL donnent une masse en grammes, sans conversion.

3.4 Déterminer l'avancement maximal de la réaction dans ces conditions.

Données utiles $n_A = n_B = 0{,}10$ mol

Équation : $\text{A} + \text{B} = \text{E} + \text{H}_2\text{O}$. À l'avancement x, il reste $n_A - x$ d'acide et $n_B - x$ d'alcool.

Le mélange est équimolaire et les nombres stœchiométriques de A et B valent 1 : les deux réactifs seraient épuisés en même temps si la transformation était totale.

$0{,}10 - x_{max} = 0$

$x_{max} = 0{,}10\ \text{mol}$

4.1 Quel est le rôle de l'indicateur coloré ?

L'indicateur coloré change de teinte lorsque l'acide dosé vient d'être entièrement consommé par la soude.

Son changement de couleur permet de **repérer l'équivalence** du titrage.

4.2 Justifier, sans calcul, l'évolution au cours du temps du volume de soude versé à l'équivalence.

La synthèse de l'ester consomme l'acide carboxylique : la quantité d'acide restant dans un tube diminue au cours du temps, il faut donc de moins en moins de soude pour le doser.

À partir de 60 min, la composition du système n'évolue plus : la quantité d'acide restant est constante.

V_{eq} **diminue** (de 10,0 mL à 3,3 mL) puis **reste constant** à 3,3 mL.

4.3 Définir l'équivalence correspondant au titrage de l'acide carboxylique par la soude.

L'équivalence est l'état du système pour lequel les réactifs titré et titrant ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage : ils sont tous deux entièrement consommés.

À l'équivalence : $n(\text{RCO}_2\text{H})_{\text{dosé}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versé}}$

COMPRENDRE
L'équivalence marque aussi le changement de réactif limitant : avant, c'est l'ion hydroxyde versé ; après, c'est l'acide.

4.4 Pour un tube, exprimer la quantité d'acide carboxylique présent à la date t en fonction de c et V_{eq}.

À l'équivalence, la quantité d'ions hydroxyde versée est $n(\mathrm{HO^-}) = c \times V_{eq}$.

D'après l'équation du titrage, une mole d'acide réagit avec une mole d'ions hydroxyde, donc :

$$n_{A,\text{tube}}(t) = c \times V_{eq}$$

PIÈGE
V_{eq} doit être exprimé en litres puisque c est en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le tableau le donne en millilitres.

4.5.1 Préciser la relation entre l'avancement de la réaction de synthèse et la quantité d'ester formé.

Dans l'équation $\mathrm{A + B = E + H_2O}$, le nombre stœchiométrique de l'ester vaut 1 et il n'y a pas d'ester à l'état initial.

$$n_E(t) = x(t)$$

4.5.2 Montrer qu'à une date t donnée, l'avancement de la synthèse vaut $x = 0{,}10 - 10 \cdot c \cdot V_{eq}$.

Données utiles $n_{A,\text{tube}} = c \times V_{eq}$ (4.4) ; quantité initiale d'acide : $0{,}10$ mol

Chaque tube contient un dixième du mélange : le mélange total renferme dix fois plus d'acide qu'un tube.

$n_A(t) = 10 \times c \times V_{eq}$

D'après l'équation de la synthèse, l'acide restant dans le mélange total est aussi $n_A(t) = 0{,}10 - x$.

En égalant les deux expressions : $0{,}10 - x = 10 \times c \times V_{eq}$

$x = 0{,}10 - 10 \cdot c \cdot V_{eq}$, avec x en mol et V_{eq} en L : relation attendue.

COMPRENDRE
Contrôle à $t = 0$: $V_{eq} = 10{,}0 \times 10^{-3}$ L donne $x = 0{,}10 - 10 \times 1{,}0 \times 10{,}0 \times 10^{-3} = 0$. Aucun ester n'est encore formé, ce qui est cohérent.

5.1 Déterminer graphiquement l'avancement final, puis montrer que le taux d'avancement final est inférieur à 1.

Données utiles $x_{max} = 0{,}10$ mol (3.4)

La courbe présente un palier horizontal à partir de 60 min environ. Son ordonnée donne l'avancement final : $x_f = 6{,}7 \times 10^{-2}$ mol.

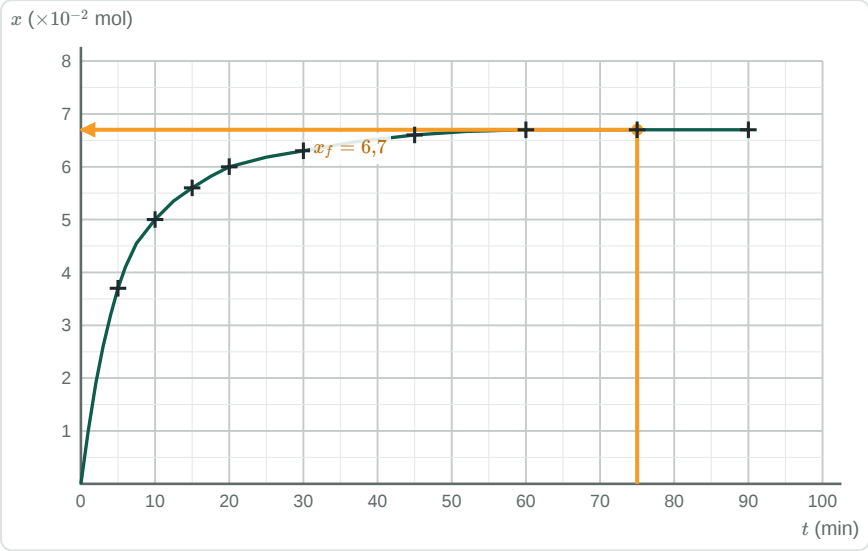
Taux d'avancement final :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{6{,}7 \times 10^{-2}}{0{,}10} = 0{,}67$$

$x_f = 6{,}7 \times 10^{-2}$ mol et $\tau = 0{,}67 < 1$

PIÈGE
L'axe vertical est gradué en 10^{-2} mol : lire « 6,7 » sans la puissance de dix donnerait un taux supérieur à 1, ce qui est impossible.

COMPRENDRE
Le tableau confirme la lecture : avec $V_{eq} = 3{,}3$ mL, la relation de la question 4.5.2 donne $x = 0{,}10 - 0{,}033 = 0{,}067$ mol.



5.1 · Courbe du sujet : lecture de l'avancement final sur le palier

5.2 Justifier les deux propositions : la transformation est lente ; la transformation n'est pas totale.

Données utiles $\tau = 0{,}67$ (5.1)

Lente : l'avancement n'atteint sa valeur finale qu'au bout d'une heure environ, bien que le mélange soit chauffé à 80 °C et catalysé. L'évolution du système peut être suivie pendant des dizaines de minutes.

Non totale : $x_f = 6{,}7 \times 10^{-2}$ mol est inférieur à $x_{max} = 0{,}10$ mol. Dans l'état final, il reste à la fois de l'acide et de l'alcool.

Palier atteint vers 60 min : transformation **lente** ; $\tau = 0{,}67 < 1$: transformation **non totale**.

5.3 Expliquer l'expression « équilibre dynamique ».

Équilibre : à l'échelle macroscopique, les quantités de matière des quatre espèces (acide, alcool, ester, eau) ne varient plus.

Dynamique : à l'échelle microscopique, la réaction de synthèse de l'ester et la réaction inverse (hydrolyse de l'ester) se poursuivent, mais à la même vitesse.

La composition du système est constante parce que l'ester est formé aussi vite qu'il est détruit, et non parce que les réactions ont cessé.

5.4.1 Avec les mêmes réactifs et le même catalyseur, indiquer une méthode pour accélérer la synthèse et une méthode pour augmenter le taux d'avancement à l'équilibre.

Accélérer : élever la température du mélange réactionnel (chauffage à reflux, à une température supérieure à 80 °C), car la température est un facteur cinétique.

Augmenter le taux d'avancement : introduire l'un des réactifs en large excès, ou bien éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation. L'eau est l'espèce la plus volatile du mélange ($\theta_{éb} = 100{,}0$ °C) : une distillation permet de l'extraire.

Plus vite : **augmenter la température**. Plus loin : **excès d'un réactif** ou **élimination de l'eau**.

PIÈGE
Proposer la température pour augmenter le taux d'avancement : pour cette synthèse, chauffer fait gagner du temps mais ne change pratiquement pas l'état d'équilibre.

COMPRENDRE
Retirer un produit empêche la réaction inverse de compenser la réaction directe : le système évolue alors de nouveau dans le sens de la formation de l'ester.

5.4.2 Donner le nom et la formule semi-développée du dérivé de l'acide A qui rend la synthèse rapide et totale.

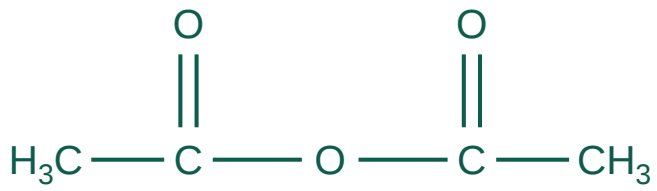
On remplace l'acide éthanoïque par son anhydride. L'équation de la synthèse devient :

$$(CH_3CO)_2O + C_4H_9OH \longrightarrow CH_3CO_2C_4H_9 + CH_3CO_2H$$

La transformation ne produit plus d'eau : l'ester ne peut pas être hydrolysé, la réaction inverse n'a pas lieu.

Anhydride éthanoïque : $CH_3-CO-O-CO-CH_3$

COMPRENDRE
Le second produit est l'acide éthanoïque et non l'eau : c'est ce qui rend la transformation totale.



5.4.2 · Formule semi-développée de l'anhydride éthanoïque