La menthe poivrée

Bac S 2005 Antilles-Guyane rattrapage (ancien programme) · Exercice 2 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

1.1 À quelle famille chimique appartient le menthol ?

La molécule de menthol porte un groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$ lié à un atome de carbone tétraédrique.

Le menthol appartient à la famille des **alcools**.

COMPRENDRE
Le carbone qui porte $-\mathrm{OH}$ est lié à deux autres atomes de carbone : c'est un alcool secondaire. Cette précision n'est pas exigée ici.

1.2 Donner le nom et la formule semi-développée de l'acide carboxylique qui, avec le menthol, permet de synthétiser l'éthanoate de menthyle.

Le nom de l'ester commence par « éthanoate » : la chaîne carbonée de l'acide comporte deux atomes de carbone.

Acide éthanoïque : $\mathrm{CH_3-COOH}$, soit $\mathrm{CH_3-C(=O)-OH}$ en détaillant le groupe carboxyle.

MÉTHODE
Dans le nom d'un ester, le premier mot (terminaison « -oate ») vient de l'acide carboxylique, le second (terminaison « -yle ») vient de l'alcool.

1.3 À l'aide des formules semi-développées (simplifiée pour le menthol), écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'ester.

L'acide carboxylique réagit avec l'alcool pour donner l'ester et de l'eau :

$$\mathrm{CH_3-COOH + R-OH = CH_3-COO-R + H_2O}$$

PIÈGE
Oublier la molécule d'eau parmi les produits, ou écrire l'ester $\mathrm{R-COO-CH_3}$: le groupe R du menthol se fixe sur l'atome d'oxygène, pas sur le carbone.

1.4 On mélange à l'instant initial l'acide carboxylique et le menthol. Donner l'expression du quotient de réaction Q_r et calculer sa valeur à l'instant initial.

Données utiles $n_i(\text{acide}) = 0{,}10$ mol ; $n_i(\text{menthol}) = 0{,}10$ mol

L'eau n'est pas le solvant : elle figure dans le quotient de réaction, comme les trois autres espèces.

$$Q_r = \frac{[\mathrm{CH_3COOR}]\,[\mathrm{H_2O}]}{[\mathrm{CH_3COOH}]\,[\mathrm{ROH}]}$$

À l'instant initial, le mélange ne contient ni ester ni eau : $[\mathrm{CH_3COOR}]_i = [\mathrm{H_2O}]_i = 0$.

$Q_{r,i} = 0$

PIÈGE
Retirer l'eau de l'expression par habitude des solutions aqueuses. Ici l'eau est un produit présent en quantité comparable aux autres espèces : sa concentration doit apparaître.

1.5 La constante d'équilibre K de cette réaction vaut 2,3 à 70 °C. Quel est le sens d'évolution spontanée du système ?

Données utiles $K = 2{,}3$; $Q_{r,i} = 0$ (1.4)

On compare le quotient de réaction initial à la constante d'équilibre : $Q_{r,i} = 0 < K = 2{,}3$.

Le quotient de réaction doit augmenter jusqu'à atteindre K.

Le système évolue spontanément dans le **sens direct** : il se forme de l'ester et de l'eau.

MÉTHODE
Critère d'évolution : si $Q_r < K$, sens direct ; si $Q_r > K$, sens inverse ; si $Q_r = K$, le système est à l'équilibre et n'évolue plus.

2.1 Pourquoi faut-il placer les tubes à essais dans la glace avant le titrage ? Justifier.

La température est un facteur cinétique : en refroidissant brutalement le tube, on ralentit très fortement l'estérification (c'est une trempe).

La composition du mélange reste alors pratiquement celle de l'instant où le tube a été sorti du bain-marie.

La trempe **fige le système** : le titrage donne la quantité d'acide restant à la date du prélèvement.

COMPRENDRE
Sans trempe, la réaction se poursuivrait pendant le titrage et la quantité d'acide mesurée ne correspondrait à aucune date précise.

2.2 Écrire, à l'aide des formules semi-développées, l'équation de la réaction support du titrage de l'acide carboxylique par la solution d'hydroxyde de sodium.

L'acide éthanoïque cède un ion H^+ à l'ion hydroxyde (réaction acide-base) :

$$CH_3-COOH + HO^- \longrightarrow CH_3-COO^- + H_2O$$

PIÈGE
Faire figurer Na^+ dans l'équation : c'est un ion spectateur. Vérifier aussi la conservation de la charge : une charge négative de chaque côté.

3.1 Compléter le tableau d'avancement de la réaction écrite en 1.3 (annexe à rendre avec la copie) et déterminer x_{max}.

Données utiles $n_i(\text{acide}) = n_i(\text{menthol}) = 0{,}10$ mol

Le tableau complété figure ci-dessous. Tous les nombres stœchiométriques valent 1.

Si la transformation était totale, le réactif limitant serait entièrement consommé. Le mélange initial est stœchiométrique, donc les deux réactifs disparaîtraient ensemble :

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

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

PIÈGE
Écrire « excès » ou « solvant » dans la colonne de l'eau. Il n'y a pas d'eau au départ : sa quantité vaut 0, puis x.

Équation		CH_3–COOH +	ROH =	CH_3–COOR +	H_2O
État	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	0	0,10	0,10	0	0
Intermédiaire	x	0,10 – x	0,10 – x	x	x
Final	x_f	0,10 – x_f	0,10 – x_f	x_f	x_f

3.1 · Tableau d'avancement de l'annexe, complété (en orange)

3.2 À l'aide de la courbe du graphique A, calculer le rendement de la réaction. Conclure.

Données utiles $x_{max} = 0{,}10$ mol (3.1)

Sur le graphique A, la courbe atteint un palier : la quantité d'ester formée n'évolue plus et vaut $x_f = 0{,}060$ mol.

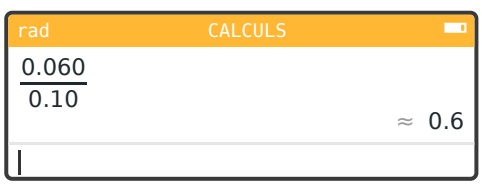
Le rendement est le rapport de la quantité d'ester obtenue à la quantité maximale attendue :

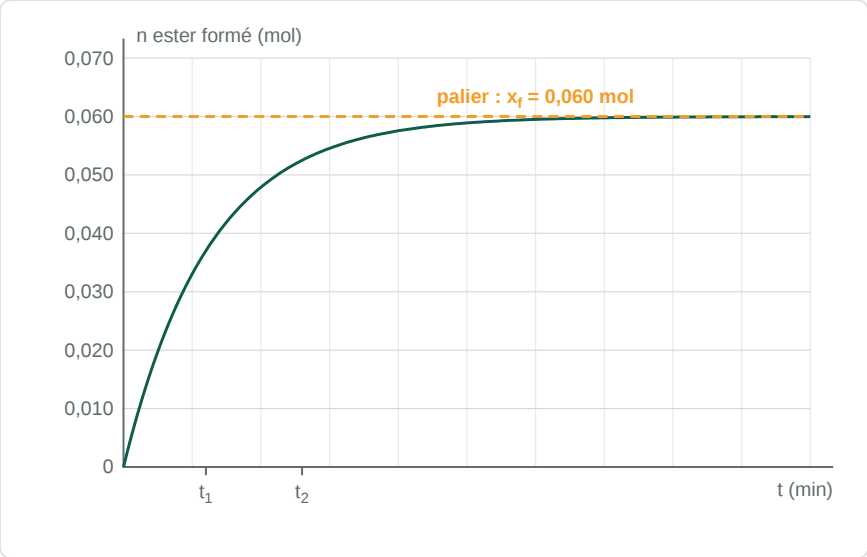
$$\eta = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{0{,}060}{0{,}10} = 0{,}60$$

$\eta = 60\ \%$: le rendement est inférieur à 100 %, la transformation est **limitée** (non totale).

COMPRENDRE
Les données ont deux chiffres significatifs (0,10 mol ; 0,060 mol) : le résultat s'écrit 0,60, soit 60 %.

À LA CALCULATRICE





3.2 · Graphique A : lecture de la quantité finale d'ester

3.3 Exprimer le quotient de réaction à l'équilibre en fonction de l'avancement final x_f et des quantités de matière initiales.

En notant V le volume du mélange, la ligne « état final » du tableau donne :

$[CH_3COOR]_{éq} = [H_2O]_{éq} = \dfrac{x_f}{V}$ et $[CH_3COOH]_{éq} = [ROH]_{éq} = \dfrac{0{,}10 - x_f}{V}$

$$Q_{r,éq} = \frac{\frac{x_f}{V} \times \frac{x_f}{V}}{\frac{0{,}10 - x_f}{V} \times \frac{0{,}10 - x_f}{V}}$$

Les volumes se simplifient :

$$Q_{r,éq} = \frac{x_f^2}{(0{,}10 - x_f)^2}$$

COMPRENDRE
Le volume disparaît parce qu'il y a autant d'espèces au numérateur qu'au dénominateur. C'est ce qui permet de calculer K sans connaître V.

3.4 À l'aide de la valeur expérimentale de x_f, déterminer la valeur de la constante d'équilibre K. Est-elle cohérente avec celle fournie dans la partie 1 ?

Données utiles $x_f = 0{,}060$ mol (3.2) ; $K = 2{,}3$ à 70 °C (partie 1)

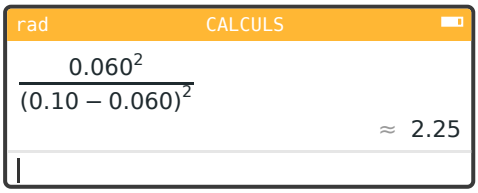
À l'équilibre, $K = Q_{r,éq}$:

$$K = \frac{x_f^2}{(0{,}10 - x_f)^2} = \frac{0{,}060^2}{(0{,}10 - 0{,}060)^2} = 2{,}25$$

$K \approx 2{,}3$ avec deux chiffres significatifs : valeur **cohérente** avec celle de la partie 1.

PIÈGE
Oublier le carré au dénominateur, ou diviser par x_{max} au lieu de $0{,}10 - x_f$: on trouverait 1,5 ou 0,36.

À LA CALCULATRICE



3.5 Comment évaluer graphiquement la vitesse de la réaction ?

La vitesse volumique de réaction à la date t est $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$, avec V le volume (constant) du mélange.

D'après le tableau d'avancement, $n_{\text{ester formé}} = x$, donc $v = \frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}n_{\text{ester formé}}}{\mathrm{d}t}$.

Or $\frac{\mathrm{d}n_{\text{ester formé}}}{\mathrm{d}t}$ est le coefficient directeur de la tangente à la courbe à la date t.

On trace la **tangente** à la courbe à la date t, on calcule son coefficient directeur, puis on le divise par V.

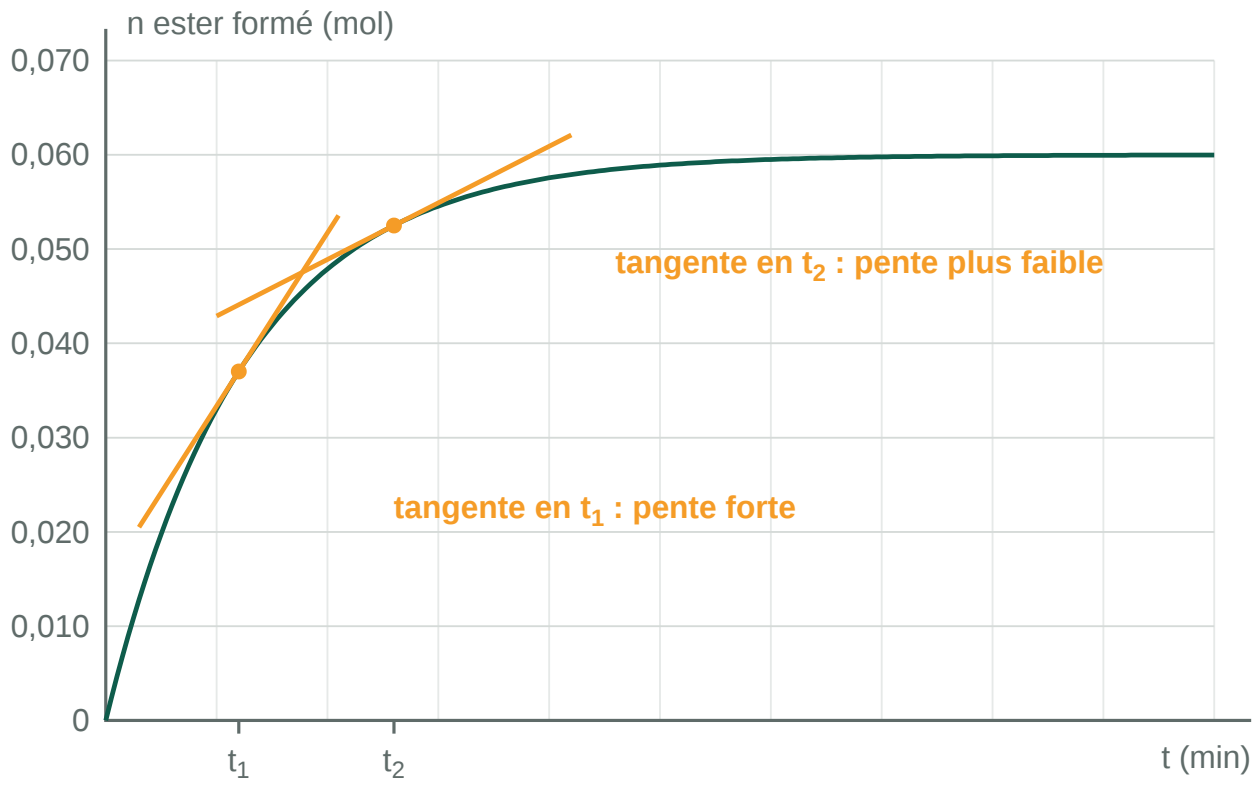
MÉTHODE
Pour le coefficient directeur, choisir deux points éloignés sur la tangente (pas sur la courbe) et calculer $\frac{n_B - n_A}{t_B - t_A}$.

3.6 Comparer les vitesses v_1 (à $t = t_1$) et v_2 (à $t = t_2$) et justifier l'évolution de la vitesse de la réaction au cours du temps.

La tangente à la courbe est plus inclinée à la date t_1 qu'à la date t_2 : son coefficient directeur est plus grand en t_1.

$v_1 > v_2$: la vitesse de la réaction **diminue** au cours du temps.

Justification : la concentration des réactifs est un facteur cinétique. Les réactifs sont consommés, leur concentration diminue, donc la vitesse diminue. Elle s'annule lorsque l'équilibre est atteint (tangente horizontale).



3.6 · Graphique A : tangentes à la courbe aux dates t_1 et t_2

4 Attribuer, en justifiant, les courbes a, b et c du graphique B aux expériences 1, 2 et 3.

Données utiles expérience 1 : 0,10 mol d'acide, 0,10 mol de menthol, 70 °C ; expérience 2 : mêmes quantités, 20 °C ; expérience 3 : 0,20 mol d'acide, 0,10 mol de menthol, 70 °C

Expériences 1 et 2 : mêmes quantités initiales, seule la température change. La température est un facteur cinétique : à 20 °C la réaction est plus lente qu'à 70 °C. La courbe c, de pente la plus faible et qui n'a pas encore atteint son palier, correspond à l'expérience 2.

Expériences 1 et 3 : même température, mais l'acide est en excès dans l'expérience 3. La concentration initiale en réactif est plus grande : la vitesse initiale est plus élevée (tangente à l'origine plus inclinée). De plus, l'excès d'un réactif augmente la quantité d'ester formée à l'équilibre : le palier est plus haut. C'est la courbe a.

La courbe b, intermédiaire, correspond donc à l'expérience 1.

Courbe a : expérience 3 ; courbe b : expérience 1 ; courbe c : expérience 2.

COMPRENDRE

La température modifie la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre, très peu sa composition pour une estérification : les courbes b et c tendent vers la même limite.

MÉTHODE

Comparer les expériences deux à deux, en ne faisant varier qu'un seul paramètre à la fois, et regarder deux choses : la pente à l'origine (cinétique) et la hauteur du palier (état final).