Le gallate de propyle

Bac 2024 Amérique du Nord Jour 1 · Exercice 3 **4 points** **Durée conseillée 38 min**

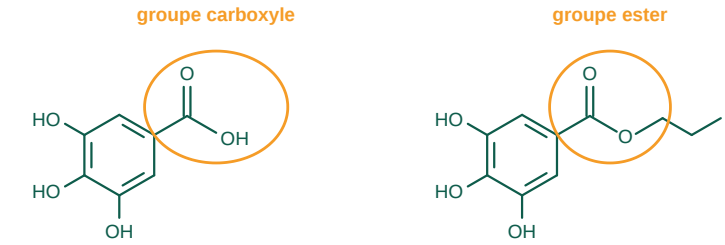
Q.1 Recopier les formules de l'acide gallique et du gallate de propyle, entourer les groupes caractéristiques modifiés lors de la transformation et nommer les familles fonctionnelles correspondantes.

Les deux formules sont recopiées sur la figure ; le seul groupe qui change est celui porté par le carbone lié au cycle.

- Acide gallique : groupe **carboxyle** $-\mathrm{COOH}$, famille des **acides carboxyliques**.
- Gallate de propyle : groupe **ester** $-\mathrm{COO}-\mathrm{C}$, famille des **esters**.

Le groupe carboxyle (acide carboxylique) est transformé en groupe ester (ester).

PIÈGE
Entourer aussi les trois groupes hydroxyle du cycle : ils sont identiques dans les deux molécules, donc non modifiés. Ne pas confondre le nom du groupe (carboxyle) et celui de la famille (acide carboxylique).



acide gallique
famille des acides carboxyliques

gallate de propyle
famille des esters

Q.1 · Formules recopiées : groupes caractéristiques modifiés entourés en orange

Q.2 Représenter sur l'annexe les flèches courbes de l'acte élémentaire correspondant à l'étape 3 du mécanisme, en justifiant leur sens.

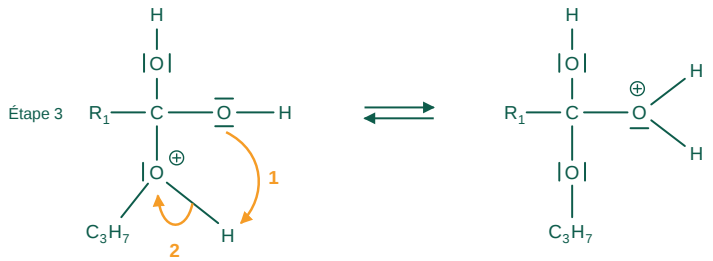
Une flèche courbe part d'un doublet d'électrons (site donneur) et pointe vers un site accepteur.

- Flèche 1 : elle part d'un doublet non liant de l'atome O du groupe $\mathrm{O}-\mathrm{H}$ situé à droite, riche en électrons, et arrive sur l'atome H lié à l'oxygène chargé $+$, pauvre en électrons. Une liaison $\mathrm{O}-\mathrm{H}$ se forme.
- Flèche 2 : l'atome H ne peut former qu'une liaison. Le doublet liant entre cet atome H et l'oxygène chargé $+$ se rabat sur cet oxygène : la liaison se rompt, l'oxygène récupère un doublet non liant et perd sa charge.

Deux flèches : doublet non liant de O vers H, puis doublet liant $\mathrm{O}-\mathrm{H}$ vers l'oxygène chargé $+$ (voir l'annexe complétée).

PIÈGE
Faire partir une flèche de l'atome H ou de la charge $+$. Une flèche courbe représente le déplacement d'un doublet : son origine est toujours un doublet, liant ou non liant.

COMPRENDRE
Le bilan de l'étape 3 est le transfert d'un ion H^+ d'un oxygène à l'autre. Il prépare l'étape 4 : le groupe $-\mathrm{OH_2}^+$ obtenu peut partir sous forme d'une molécule d'eau.



Q.2 · Annexe complétée : flèches courbes de l'étape 3 en orange

Q.3 Représenter le schéma de Lewis de l'espèce chimique A obtenue lors de l'étape 4 et justifier le qualificatif d'intermédiaire réactionnel donné à cette entité.

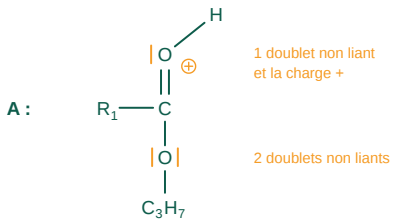
D'après les flèches de l'étape 4, la liaison entre C et l'oxygène chargé $+$ se rompt (départ de H_2O) et un doublet non liant de l'oxygène du haut forme une seconde liaison avec C.

Dans A, cet oxygène est donc doublement lié à C, reste lié à H, ne garde qu'un doublet non liant et porte la charge $+$. L'oxygène lié à C_3H_7 conserve ses deux doublets non liants.

A est produite à l'étape 4 puis consommée à l'étape 5 : elle n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

A est l'espèce $R_1-C(OH)-O-C_3H_7$ chargée $+$ (schéma ci-dessous) ; formée puis consommée au cours du mécanisme, c'est un intermédiaire réactionnel.

MÉTHODE
Contrôler le schéma par deux bilans. Atomes : A contient tous les atomes du réactif sauf ceux de H_2O. Charge : le réactif porte une charge $+$ et l'eau est neutre, donc A porte une charge $+$.



Q.3 · Schéma de Lewis de l'espèce A

Q.4 Indiquer le rôle joué par les ions hydrogène H^+ lors de cette transformation.

Les ions H^+ sont écrits au-dessus de la flèche : ils ne figurent ni parmi les réactifs ni parmi les produits de l'équation. Consommés au début du mécanisme, ils sont régénérés à la fin.

Les ions H^+ sont un catalyseur : ils augmentent la vitesse de la transformation sans modifier son bilan.

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

Q.5 Indiquer l'intérêt d'introduire en excès le propan-1-ol.

La transformation n'est pas totale : les étapes du mécanisme sont écrites avec des doubles flèches et le rendement n'est que de 60 %. Mettre un réactif en excès déplace l'équilibre dans le sens direct, celui de la formation de l'ester.

L'excès de propan-1-ol augmente le rendement de la synthèse : une plus grande part de l'acide gallique, réactif limitant, est transformée.

COMPRENDRE
Pour optimiser le rendement d'une synthèse limitée, deux leviers sont au programme : introduire un réactif en excès ou éliminer un produit au fur et à mesure de sa formation.

Q.6 Déterminer la masse d'acide gallique nécessaire pour obtenir 500 litres d'huile possédant la teneur maximale en conservateur autorisée par la réglementation. Commenter le résultat.

Données utiles teneur maximale $t = 200\ \text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; $V = 500\ \text{L}$; $\rho_{\text{huile}} = 0{,}91\ \text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$; $M_1 = 170{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_2 = 212{,}2\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; rendement $\eta = 60\ \%$

Masse d'huile : $m_{\text{huile}} = \rho_{\text{huile}} \times V = 0{,}91 \times 500 = 455\ \text{kg}$.

Masse de gallate de propyle à obtenir : $m_2 = t \times m_{\text{huile}} = 200 \times 10^{-3} \times 455 = 91\ \text{g}$.

Quantité de matière correspondante : $n_2 = \dfrac{m_2}{M_2} = \dfrac{91}{212{,}2} = 0{,}429\ \text{mol}$.

Le propan-1-ol est en excès : l'acide gallique est le réactif limitant. D'après l'équation, une mole d'acide donnerait au maximum une mole d'ester, donc $n_{\text{max}} = n_1$. Avec le rendement $\eta = \dfrac{n_2}{n_{\text{max}}}$:

$$n_1 = \frac{n_2}{\eta} = \frac{0{,}429}{0{,}60} = 0{,}715\ \text{mol}$$

$$m_1 = n_1 \times M_1 = 0{,}715 \times 170{,}1 = 1{,}2 \times 10^2\ \text{g}$$

Commentaire : environ 120 g d'acide gallique suffisent pour traiter 455 kg d'huile. Le conservateur agit à très faible teneur (0,020 % en masse). Cette masse est un maximum : en utiliser davantage ferait dépasser la limite réglementaire.

$m_1 = \dfrac{\rho_{\text{huile}}\, V\, t\, M_1}{\eta\, M_2} \approx 1{,}2 \times 10^2\ \text{g}$, soit environ 0,12 kg d'acide gallique.

PIÈGE
Multiplier par 0,60 au lieu de diviser. Le rendement est inférieur à 1 : il faut plus d'acide que la quantité d'ester voulue. Vérifier que $n_1 > n_2$.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme ρ_{huile} et le rendement, données les moins précises. Les valeurs intermédiaires sont gardées avec un chiffre de plus pour ne pas cumuler les arrondis.

MÉTHODE
Question ouverte : annoncer le plan avant de calculer (masse d'huile, masse d'ester, quantité d'ester, quantité d'acide, masse d'acide). Chaque étape correctement posée rapporte des points, même si le résultat final manque.

À LA CALCULATRICE

