L'arôme d'ananas

Bac 2024 Centres étrangers 1 Bis · Exercice 1 **9 points** **Durée conseillée 1 h 35**

Q1 Nommer le réactif B de la synthèse et donner le nom de la fonction présente dans ce réactif.

Le réactif B, de formule brute C_2H_6O, a pour formule semi-développée CH_3-CH_2-OH : chaîne à deux atomes de carbone portant un groupe hydroxyle $-OH$.

B est l'**éthanol** ; il possède la fonction **alcool**.

COMPRENDRE
Le nom de l'ester confirme la réponse : dans « butanoate d'éthyle », le groupe éthyle vient de l'alcool, la partie butanoate vient de l'acide.

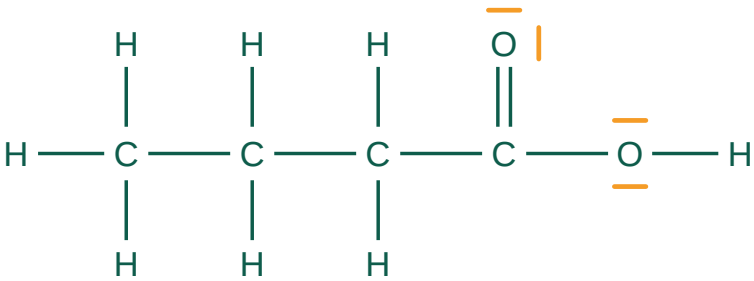
Q2 Dessiner la représentation de Lewis du réactif A de la synthèse et expliquer pourquoi cette molécule est un acide au sens de Brönsted.

Représentation de Lewis de l'acide butanoïque : voir la figure. Chaque atome d'oxygène porte deux doublets non liants.

La liaison $O-H$ du groupe carboxyle est polarisée, car l'oxygène est beaucoup plus électronégatif que l'hydrogène : elle peut se rompre en libérant un ion H^+.

A est capable de **céder un ion** H^+ : c'est un acide au sens de Brönsted (couple $C_4H_8O_2$ / $C_4H_7O_2^-$).

PIÈGE
Oublier les doublets non liants des deux atomes d'oxygène : sans eux, ce n'est pas une représentation de Lewis. Vérifier aussi les quatre liaisons de chaque carbone.



Q2 · Représentation de Lewis de l'acide butanoïque (doublets non liants en orange)

Q3 À l'aide du tableau des bandes d'absorption du document 2, retrouver parmi les spectres « flacon 1 » et « flacon 2 » celui du réactif A et justifier.

L'acide butanoïque possède une liaison $C=O$ et une liaison $O-H$; la butanone possède une liaison $C=O$ mais aucune liaison $O-H$.

- Les deux spectres montrent une bande forte et fine vers $1700\ cm^{-1}$: liaison $C=O$, présente dans les deux molécules.
- Seul le spectre « flacon 1 » montre une bande forte et très large entre 2500 et $3200\ cm^{-1}$: liaison $O-H$.

Le spectre **« flacon 1 »** est celui de l'acide butanoïque A ; le flacon 2 contient la butanone.

PIÈGE
Sur le spectre 2, les pics fins vers 2900 à $3000\ cm^{-1}$ sont dus aux liaisons $C-H$: ne pas les confondre avec la bande large de $O-H$.

MÉTHODE
Pour départager deux espèces en infrarouge, chercher la liaison que l'une possède et pas l'autre, puis repérer la présence ou l'absence de sa bande. La bande commune ne prouve rien.

Q4 À l'aide du document 1, indiquer les précautions à prendre lors du prélèvement des réactifs de cette synthèse.

D'après les pictogrammes du document 1 :

- l'acide butanoïque A est **corrosif** : port de la blouse, de gants et de lunettes de protection ;
- l'éthanol B est **inflammable** : prélèvement loin de toute flamme ou source de chaleur.

Blouse, gants, lunettes, et manipulation sous hotte, à l'écart de toute flamme.

COMPRENDRE
La question porte sur les réactifs seulement. Le pictogramme du butanoate d'éthyle (point d'exclamation) concerne le produit : il compte au moment d'isoler l'ester, pas lors du prélèvement.

Q5 Donner deux avantages du chauffage à reflux dans ce type de synthèse.

- Le chauffage élève la température du mélange, qui est un facteur cinétique : la transformation, lente à température ambiante, est **accélérée**.
- Le réfrigérant condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : on chauffe **sans perte de matière** (réactifs comme produits).

Le reflux permet d'accélérer la synthèse tout en conservant les espèces dans le ballon.

PIÈGE
Écrire que le chauffage « augmente le rendement » : il fait gagner du temps, mais le montage à reflux ne déplace pas l'équilibre d'estérification.

Q6 Montrer que la quantité de matière de réactif A utilisé est $n_A = 0{,}15$ mol.

Données utiles $V_A = 13{,}8$ mL ; $\rho_A = 0{,}96\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M_A = 88{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

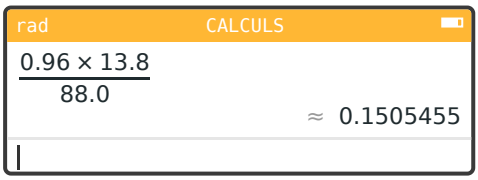
Masse d'acide prélevée : $m_A = \rho_A \times V_A$. Quantité de matière : $n_A = \dfrac{m_A}{M_A}$, donc

$$n_A = \frac{\rho_A \times V_A}{M_A} = \frac{0{,}96 \times 13{,}8}{88{,}0} = 0{,}15\ \text{mol}$$

$n_A = 0{,}15$ mol : on retrouve la valeur annoncée.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme la donnée la moins précise ($\rho_A = 0{,}96\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Les unités sont cohérentes : des $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ multipliés par des mL donnent des grammes, sans conversion.

À LA CALCULATRICE



Q7 Indiquer si le mélange réactionnel est stœchiométrique et justifier la réponse.

Données utiles $n_A = 0{,}15$ mol (Q6) ; $n_B = 0{,}15$ mol

Dans l'équation de la synthèse, les nombres stœchiométriques de A et de B valent tous les deux 1. Le mélange est stœchiométrique si $\dfrac{n_A}{1} = \dfrac{n_B}{1}$.

Or $n_A = n_B = 0{,}15$ mol.

Le mélange initial est **stœchiométrique** : aucun réactif n'est en excès.

Q8 Après avoir isolé l'ester, on en obtient une masse $m_{\text{ester}} = 11{,}7$ g. En déduire la valeur du rendement η de cette synthèse.

Données utiles $n_A = n_B = 0{,}15$ mol (Q6) ; $M_{\text{ester}} = 116\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Si la transformation était totale, une mole de A donnerait une mole d'ester. Le mélange étant stœchiométrique : $n_{\max} = n_A = 0{,}15$ mol.

Masse maximale d'ester : $m_{\max} = n_{\max} \times M_{\text{ester}} = 0{,}15 \times 116 = 17{,}4$ g.

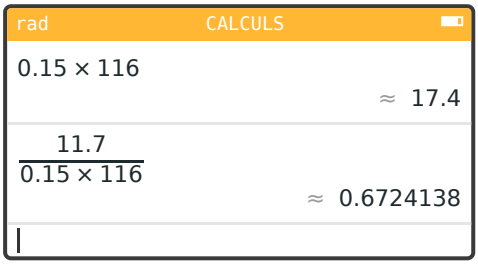
$$\eta = \frac{m_{\text{ester}}}{m_{\max}} = \frac{11{,}7}{0{,}15 \times 116} = 0{,}67$$

$\eta = 0{,}67$, soit un rendement de 67 %.

PIÈGE
Diviser la masse d'ester par la masse des réactifs. Le rendement compare ce qui est obtenu au maximum que l'on obtiendrait si la transformation était totale.

COMPRENDRE
Un rendement proche de deux tiers est typique d'une estérification équimolaire avec un alcool primaire : la transformation est limitée par la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester.

À LA CALCULATRICE



Q9 Citer deux méthodes permettant d'optimiser le rendement d'une estérification.

- Introduire l'un des deux réactifs **en excès** par rapport à l'autre.
- **Éliminer l'un des produits** (l'ester ou l'eau) au fur et à mesure de sa formation, par exemple par distillation.

Excès d'un réactif, ou retrait d'un produit en cours de synthèse.

PIÈGE
Citer le chauffage ou un catalyseur : ils modifient la durée de la synthèse, pas son rendement.

COMPRENDRE
Dans les deux cas, on favorise le sens direct de la transformation : l'équilibre est déplacé vers la formation de l'ester.

Q10 À l'aide des caractéristiques physiques des espèces du document 1, indiquer quelle méthode n'est pas applicable à cette synthèse et justifier.

Données utiles températures d'ébullition : éthanol 79 °C ; eau 100 °C ; ester 121 °C ; acide butanoïque 164 °C

Pour retirer un produit par distillation en cours de synthèse, il faut que ce produit soit l'espèce la plus volatile du mélange, c'est-à-dire celle dont la température d'ébullition est la plus basse.

Ici, l'espèce la plus volatile est l'éthanol (79 °C), qui est un réactif. L'eau (100 °C) et l'ester (121 °C) bouillent à plus haute température : en distillant, on retirerait d'abord l'éthanol.

L'**élimination d'un produit par distillation** n'est pas applicable ; il reste l'excès d'un réactif.

COMPRENDRE
Retirer l'éthanol ferait l'inverse de l'effet voulu : privé d'un réactif, le mélange formerait moins d'ester.

Q11 Définir l'équivalence et donner la relation entre les quantités de matière des réactifs à l'équivalence du titrage.

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

L'acide et l'ion hydroxyde réagissent mole à mole, donc :

$n_A = n_{\text{base,éq}}$

PIÈGE
Définir l'équivalence par « le pH vaut 7 » ou « les concentrations sont égales ». Ce sont les quantités de matière, apportées dans les proportions de l'équation, qui la définissent.

Q12 Expliquer comment obtenir les valeurs de la concentration $[\mathrm{A}]$ en fonction du temps à partir de celles de $V_{éq}$, puis calculer $[\mathrm{A}]$ à l'instant $t = 5$ min.

Données utiles $C_{base} = 5{,}0 \times 10^{-1}$ mol · L^{-1} ; $V = 1{,}0$ mL ; à $t = 5$ min, $V_{éq} = 7{,}7$ mL

À l'équivalence : $n_A = n_{base,éq}$ (Q11), avec $n_A = [\mathrm{A}] \times V$ dans le prélèvement et $n_{base,éq} = C_{base} \times V_{éq}$. D'où, pour chaque date :

$$[\mathrm{A}] = \frac{C_{base} \times V_{éq}}{V}$$

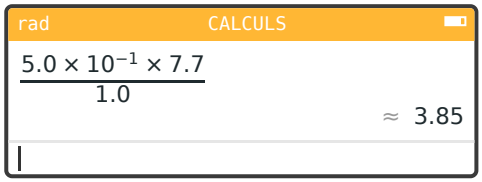
On applique cette relation à chaque valeur de $V_{éq}$ du tableau. À $t = 5$ min :

$$[\mathrm{A}] = \frac{5{,}0 \times 10^{-1} \times 7{,}7}{1{,}0} = 3{,}9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$[\mathrm{A}](5 \text{ min}) = 3{,}9$ mol · L^{-1}, en accord avec le point du document 3.

COMPRENDRE
$V_{éq}$ et V sont tous deux en mL : leur rapport est sans unité, aucune conversion n'est nécessaire. Le bain d'eau glacée bloque la synthèse, donc $[\mathrm{A}]$ est bien celle de la date du prélèvement.

À LA CALCULATRICE



Q13 Donner la définition et l'unité de la vitesse volumique de disparition $v_{d,A}$ du réactif A lors de la synthèse du butanoate d'éthyle.

La vitesse volumique de disparition de A est l'opposé de la dérivée par rapport au temps de sa concentration :

$v_{d,A} = -\dfrac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t}$, en mol · L^{-1} · s^{-1}

COMPRENDRE
Le signe « $-$ » rend la vitesse positive, puisque $[\mathrm{A}]$ décroît. Avec le temps en minutes, comme sur le document 3, on l'exprimerait en mol · L^{-1} · min^{-1}.

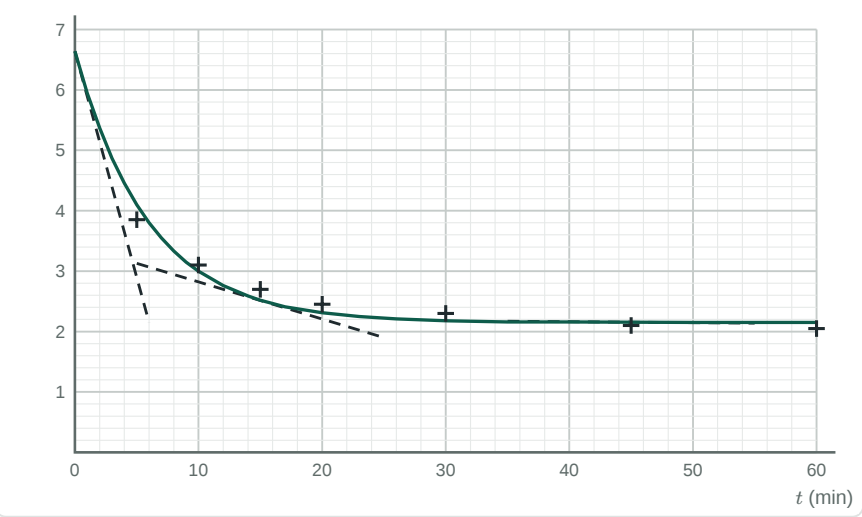
Q14 Déterminer comment la vitesse volumique de disparition du réactif A varie au cours de la synthèse. Justifier sans calcul à l'aide de la courbe du document 3.

À une date donnée, $v_{d,A}$ est l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe $[\mathrm{A}] = f(t)$.

La tangente est très inclinée à $t = 0$, puis de moins en moins inclinée ; elle devient pratiquement horizontale après 40 min.

La vitesse de disparition de A **diminue** au cours de la synthèse, jusqu'à s'annuler.

COMPRENDRE
La concentration des réactifs est un facteur cinétique : comme elle diminue, la transformation ralentit. Le palier final n'est pas nul, car la transformation est limitée.



Q14 · Allure du document 3 : la tangente (en tirets) est de moins en moins inclinée

Q15 Déterminer, en justifiant, si l'ajout d'acide sulfurique a permis d'améliorer la cinétique de cette synthèse.

Les deux courbes partent de la même concentration initiale et tendent vers le même palier, voisin de $2\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La courbe 2 (avec acide sulfurique) décroît plus vite : elle atteint ce palier en 15 min environ, contre 40 min environ pour la courbe 1. À $t = 5$ min, il reste déjà moins d'acide A avec l'acide sulfurique (environ $2{,}8$ contre $3{,}9\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Oui : avec l'acide sulfurique, l'état final est atteint **plus rapidement**.

MÉTHODE
Pour comparer deux cinétiques sur un graphique : comparer les durées nécessaires pour atteindre l'état final, ou les concentrations à une même date.

Q16 Identifier alors le rôle de l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique accélère la synthèse sans changer l'état final (même palier pour les deux courbes, donc même rendement), et il ne figure pas dans l'équation de la réaction.

L'acide sulfurique est un **catalyseur**.

PIÈGE
Affirmer que le catalyseur améliore le rendement. Il réduit seulement la durée nécessaire pour atteindre le même état final.