Synthèse d'un arôme d'orange

Bac 2022 Centres étrangers 1 Jour 1 · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

1 Expliquer l'intérêt d'ajouter une solution aqueuse dans le milieu réactionnel avant la séparation par décantation.

Données utiles solubilité dans l'eau : totale pour l'acide éthanoïque, faible pour l'octan-1-ol, très faible pour l'ester

La transformation est limitée : en fin de chauffage, le ballon contient encore de l'acide éthanoïque et de l'octan-1-ol, en plus de l'ester et de l'eau formés.

L'acide éthanoïque est totalement soluble en solution aqueuse, alors que l'alcool et l'ester le sont très peu. La solution ajoutée apporte une phase aqueuse suffisante pour entraîner l'acide restant hors de la phase organique.

L'ajout d'une solution aqueuse crée deux phases bien distinctes et retire l'acide éthanoïque de la phase organique : la décantation sépare alors l'ester de l'acide.

COMPRENDRE

L'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- est une base : il transforme l'acide restant en ion éthanoate, encore plus soluble dans l'eau. Le dégagement de CO_2 explique l'ajout prudent par le haut du réfrigérant.

2 Identifier, en justifiant, les espèces chimiques pouvant être présentes dans la phase organique.

Une espèce peu soluble dans l'eau reste dans la phase organique.

- L'octan-1-ol (solubilité faible) qui n'a pas réagi et l'éthanoate d'octyle (solubilité très faible) formé y demeurent.
- L'acide éthanoïque restant (solubilité totale) et l'eau sont dans la phase aqueuse.

La phase organique peut contenir l'octan-1-ol et l'éthanoate d'octyle, ce qui s'accorde avec les deux espèces révélées par la CCM.

3 Recopier et nommer les groupes fonctionnels présents dans les molécules d'acide éthanoïque et d'éthanoate d'octyle.

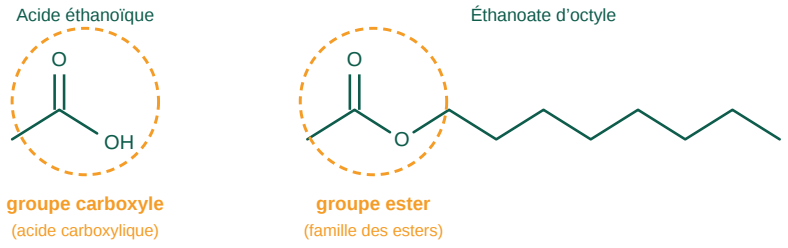
Voir les formules recopiées ci-dessous, groupes entourés.

- Acide éthanoïque : groupe **carboxyle** $-COOH$ (famille des acides carboxyliques).
- Éthanoate d'octyle : groupe **ester** $-COO-C$ (famille des esters).

Acide éthanoïque : groupe carboxyle ; éthanoate d'octyle : groupe ester.

PIÈGE

Entourer seulement $C{=}O$ et l'appeler « carbonyle », ou seulement OH et l'appeler « hydroxyle ». Le groupe carboxyle réunit les deux sur le même atome de carbone ; le groupe ester inclut l'oxygène lié à la chaîne.



3 · Groupes caractéristiques entourés sur les formules topologiques

4 À l'aide des deux spectres, montrer que le liquide A correspond à l'alcool et le liquide B à l'ester.

Données utiles $\mathrm{O-H}$: 3 200 à 3 500 $\mathrm{cm^{-1}}$, bande forte et large ; $\mathrm{C=O}$: 1 650 à 1 740 $\mathrm{cm^{-1}}$, bande forte et fine

Spectre A : bande forte et large vers 3 300 $\mathrm{cm^{-1}}$, caractéristique de la liaison $\mathrm{O-H}$; aucune bande forte entre 1 650 et 1 740 $\mathrm{cm^{-1}}$, donc pas de liaison $\mathrm{C=O}$. C'est le cas de l'octan-1-ol.

Spectre B : bande forte et fine vers 1 740 $\mathrm{cm^{-1}}$, caractéristique de la liaison $\mathrm{C=O}$; pas de bande large et forte entre 3 200 et 3 500 $\mathrm{cm^{-1}}$, donc pas de liaison $\mathrm{O-H}$. C'est le cas de l'éthanoate d'octyle.

Le liquide A est l'alcool (octan-1-ol) et le liquide B est l'ester (éthanoate d'octyle).

PIÈGE
Les bandes fortes vers 2 900 $\mathrm{cm^{-1}}$, présentes sur les deux spectres, sont celles des liaisons $\mathrm{C-H}$: elles ne permettent pas de distinguer A et B.

MÉTHODE
Pour attribuer un spectre IR, citer chaque bande utile avec son nombre d'onde, son intensité et sa largeur, mais aussi l'absence de la bande qui caractériserait l'autre espèce.

5 Déterminer les quantités de matière en octan-1-ol et en éthanoate d'octyle obtenues.

Données utiles $m_A = 4{,}30$ g ; $m_B = 11{,}34$ g ; $M(\text{octan-1-ol}) = 130\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$; $M(\text{ester}) = 172\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$

On utilise $n = \dfrac{m}{M}$.

Octan-1-ol (liquide A) : $n_A = \dfrac{m_A}{M_A} = \dfrac{4{,}30}{130} = 3{,}31 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$

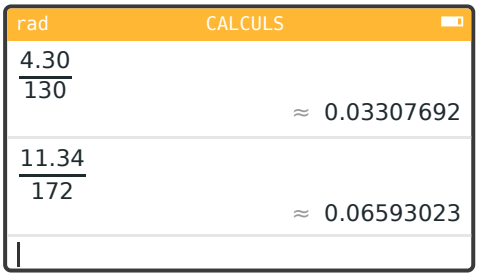
Éthanoate d'octyle (liquide B) : $n_B = \dfrac{m_B}{M_B} = \dfrac{11{,}34}{172} = 6{,}59 \times 10^{-2}\ \mathrm{mol}$

$n(\text{octan-1-ol}) = 3{,}31 \times 10^{-2}$ mol et $n(\text{éthanoate d'octyle}) = 6{,}59 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Intervertir les masses molaires. La question 4 fixe l'attribution : A est l'alcool ($130\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$), B est l'ester ($172\ \mathrm{g \cdot mol^{-1}}$).

COMPRENDRE
Trois chiffres significatifs, comme les masses molaires : le résultat ne peut pas être plus précis que la donnée la moins précise.

À LA CALCULATRICE



6 Calculer le rendement de cette synthèse.

Données utiles $n_1 = n_2 = 0{,}100$ mol ; $n(\mathrm{C_{10}H_{20}O_2})_f = 6{,}59 \times 10^{-2}$ mol (Q5)

L'équation montre qu'une mole d'acide réagit avec une mole d'alcool pour donner une mole d'ester. Comme $n_1 = n_2$, le mélange est stœchiométrique ; si la réaction était totale :

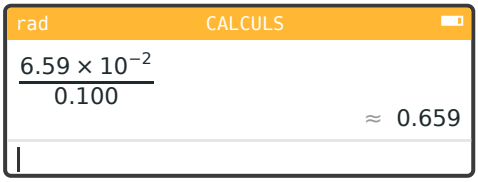
$$n(\mathrm{C_{10}H_{20}O_2})_{max} = n_1 = n_2 = 0{,}100\ \mathrm{mol}$$

$$\eta = \frac{n(\mathrm{C_{10}H_{20}O_2})_f}{n(\mathrm{C_{10}H_{20}O_2})_{max}} = \frac{6{,}59 \times 10^{-2}}{0{,}100} = 0{,}659$$

$\eta = 0{,}659$, soit environ 66 %

COMPRENDRE
Ce résultat s'accorde avec la valeur $\eta = 66\ \%$ donnée plus loin pour un mélange équimolaire : l'équilibre est donc pratiquement atteint après les deux heures de chauffage.

À LA CALCULATRICE



7 En raisonnant sur le quotient de réaction, expliquer pourquoi l'ajout d'un réactif permet de déplacer l'équilibre.

Dans l'état d'équilibre, $Q_r = K$.

Si l'on ajoute alors de l'acide ou de l'alcool, la quantité de ce réactif augmente. Elle figure au dénominateur de $Q_r = \dfrac{n(C_{10}H_{20}O_2) \times n(H_2O)}{n(C_2H_4O_2) \times n(C_8H_{18}O)}$, et le numérateur n'a pas changé à cet instant : Q_r diminue.

On a donc $Q_r < K$: le système n'est plus à l'équilibre et évolue dans le sens direct, celui qui fait augmenter Q_r jusqu'à retrouver la valeur K.

Après l'ajout d'un réactif, $Q_r < K$: le système évolue dans le sens direct, il se forme davantage d'ester et le taux d'avancement augmente.

PIÈGE
Dire que l'ajout d'un réactif modifie K. La constante d'équilibre ne dépend que de la température : c'est Q_r qui change.

MÉTHODE
Critère d'évolution : comparer Q_r à K. Si $Q_r < K$, évolution dans le sens direct ; si $Q_r > K$, sens inverse ; si $Q_r = K$, équilibre.

8 Déterminer la quantité n_1' d'acide éthanoïque à introduire pour obtenir un rendement d'au moins 0,95.

Données utiles $K = 4{,}0$; $n_2 = 0{,}100$ mol ; $Q_{r,éq} = \dfrac{x_{éq}^2}{(n_1' - x_{éq}) \times (n_2 - x_{éq})}$

L'acide est en excès : l'octan-1-ol est le réactif limitant, donc $n(C_{10}H_{20}O_2)_{max} = n_2$. Comme $n(C_{10}H_{20}O_2)_f = x_{éq}$, un rendement de 0,95 impose :

$$x_{éq} = 0{,}95 \times n_2 = 0{,}95 \times 0{,}100 = 0{,}095 \text{ mol}$$

À l'équilibre, $Q_{r,éq} = K$:

$$K = \frac{x_{éq}^2}{(n_1' - x_{éq})(n_2 - x_{éq})} \quad \Longrightarrow \quad n_1' = x_{éq} + \frac{x_{éq}^2}{K\,(n_2 - x_{éq})}$$

$$n_1' = 0{,}095 + \frac{0{,}095^2}{4{,}0 \times (0{,}100 - 0{,}095)} = 0{,}55 \text{ mol}$$

Il faut introduire au moins $n_1' = 0{,}55$ mol d'acide éthanoïque, soit environ 5,5 fois la quantité d'alcool.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme $K = 4{,}0$. Un rendement plus élevé demande encore plus d'acide : n_1' est donc une valeur minimale. On vérifie que $n_1' > n_2$: l'alcool est bien limitant.

MÉTHODE
Traduire le rendement visé en avancement $x_{éq}$, puis isoler littéralement l'inconnue dans $Q_{r,éq} = K$ avant de passer aux valeurs. On évite ainsi une équation du second degré.

À LA CALCULATRICE

