Synthèse d'un ester à odeur florale

Bac 2022 Polynésie Jour 1 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

1.1 Nommer le groupe caractéristique entouré sur la molécule d'acide benzoïque.

Le groupe entouré est $-\mathrm{COOH}$: un carbone doublement lié à un oxygène et porteur d'un groupe $-\mathrm{OH}$.

Groupe **carboxyle** (famille des acides carboxyliques).

PIÈGE
Répondre « acide carboxylique » : c'est le nom de la famille, pas celui du groupe.

1.2 Vérifier que la molécule D correspond à la molécule d'eau.

Avec les formules brutes, l'équation s'écrit :
$\mathrm{C_7H_6O_2} + \mathrm{CH_4O} \rightleftharpoons \mathrm{C_8H_8O_2} + \mathrm{D}$.

Conservation des éléments entre réactifs et produits :

- carbone : $7 + 1 = 8$, déjà présents dans l'ester ;
- hydrogène : $6 + 4 = 10$, dont 8 dans l'ester : D contient 2 H ;
- oxygène : $2 + 1 = 3$, dont 2 dans l'ester : D contient 1 O.

D a pour formule $\mathrm{H_2O}$: c'est bien la molécule d'eau.

MÉTHODE
Dans une formule topologique, chaque sommet du cycle est un carbone ; on complète avec des H jusqu'à quatre liaisons par carbone. Le cycle benzénique monosubstitué est $\mathrm{C_6H_5^-}$.

2.1 Préciser le rôle de l'acide sulfurique ajouté dans l'étape 1 du protocole.

L'acide sulfurique est ajouté en très petite quantité (3 gouttes) et n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

C'est un **catalyseur** : il accélère la réaction sans modifier l'état final.

PIÈGE
Écrire que le catalyseur augmente le rendement. Il permet seulement d'atteindre plus vite le même état d'équilibre.

2.2 Identifier, parmi les montages de la figure 2, celui correspondant à l'étape 1.

L'étape 1 est un chauffage à reflux dans un ballon : il faut un ballon posé dans un chauffe-ballon, surmonté d'un réfrigérant à eau vertical.

C'est le **montage B**.

COMPRENDRE
Le montage C est une distillation : les vapeurs condensées sont recueillies à part, elles ne retournent pas dans le ballon.

2.3 Donner un des intérêts du chauffage à reflux.

Chauffer accélère la réaction, car la température est un facteur cinétique. Le réfrigérant condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon.

On chauffe pour aller plus vite, **sans perte de matière** (réactifs ou produits).

2.4 En étudiant les pictogrammes de sécurité des réactifs, justifier les précautions opératoires prises et citer les précautions d'usage.

- Le méthanol est toxique et CMR, l'acide benzoïque est CMR : on travaille **sous la hotte** pour ne pas respirer de vapeurs.
- Le méthanol est inflammable : pas de flamme, on chauffe avec un chauffe-ballon électrique.
- L'acide benzoïque est corrosif (comme l'acide sulfurique concentré) : port de **gants**, de **lunettes** de protection et d'une **blouse** fermée.

Hotte, chauffage sans flamme, gants, lunettes et blouse.

COMPRENDRE
Le sujet traduit CMR par « cancérogène, mutagène et neurotoxique ». La signification exacte est cancérogène, mutagène, reprotoxique (toxique pour la reproduction). Cela ne change rien aux précautions à prendre.

2.5 Expliquer le choix d'ajout d'eau salée dans l'étape 2 du protocole.

Données utiles ester : solubilité très faible dans l'eau, insoluble dans l'eau salée ; masses volumiques : ester $1{,}1\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, eau salée saturée $1{,}2\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Le benzoate de méthyle est insoluble dans l'eau salée, alors qu'il reste un peu soluble dans l'eau : avec l'eau salée, tout l'ester passe dans la phase organique. Le méthanol, très soluble dans l'eau salée, est au contraire entraîné dans la phase aqueuse.

L'eau salée permet de **séparer l'ester** du méthanol en limitant les pertes d'ester.

COMPRENDRE
Autre avantage : l'eau salée ($1{,}2\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) est nettement plus dense que l'ester ($1{,}1\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$). Les deux phases se séparent mieux qu'avec de l'eau pure.

2.6 Identifier les espèces chimiques contenues dans chacune des deux phases de l'étape 2.

On répartit les espèces selon leur solubilité dans l'eau salée.

- **Phase aqueuse** (en bas, la plus dense) : eau, ions Na^+ et Cl^-, méthanol restant, acide sulfurique.
- **Phase organique** (au-dessus) : benzoate de méthyle et acide benzoïque restant.

Aqueuse : eau salée, méthanol, acide sulfurique. Organique : ester et acide benzoïque.

PIÈGE
Oublier les réactifs restants. La transformation est limitée (symbole $\rightleftharpoons$) : il reste du méthanol et de l'acide benzoïque à l'état final.

2.7 Montrer, par l'écriture d'une équation, que l'ajout de la solution d'hydrogénocarbonate de sodium (étape 3) transforme l'acide benzoïque restant en ion benzoate.

Données utiles $\text{p}K_A(\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}\ /\ \text{HCO}_3^-) = 6{,}4$; $\text{p}K_A(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}\ /\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) = 4{,}2$

L'ion HCO_3^- est la base du couple $\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}\ /\ \text{HCO}_3^-$; l'acide benzoïque est l'acide du couple $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}\ /\ \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$. L'acide cède un ion H^+ à la base :

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}\,(\text{s}) + \text{HCO}_3^-\,(\text{aq}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-\,(\text{aq}) + \text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}\,(\text{aq})$$

Comme $4{,}2 < 6{,}4$, l'acide benzoïque est un acide plus fort que $\text{CO}_2,\text{H}_2\text{O}$: la réaction est favorisée.

L'acide benzoïque est transformé en ion benzoate $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$, soluble dans l'eau.

COMPRENDRE
L'ion benzoate, chargé, passe dans la phase aqueuse : il ne reste que l'ester dans la phase organique. Le CO_2 formé se dégage, d'où le dégazage demandé à l'étape 3.

3.1 En utilisant les données, montrer que le spectre de la figure 3 peut correspondre au benzoate de méthyle.

Données utiles $C{=}O$: $1650 - 1740\ \text{cm}^{-1}$, fine, forte ; $C{-}O$: $1000 - 1300\ \text{cm}^{-1}$, fine, forte ; $C{-}H$: $2800 - 3000\ \text{cm}^{-1}$, faible ; $O{-}H$: large, entre 2500 et $3400\ \text{cm}^{-1}$

Le benzoate de méthyle $C_6H_5{-}COO{-}CH_3$ possède des liaisons $C{=}O$, $C{-}O$ et $C{-}H$, mais aucune liaison $O{-}H$. Sur le spectre :

- bande fine et forte vers $1720\ \text{cm}^{-1}$: liaison $C{=}O$;
- bande fine et forte vers $1280\ \text{cm}^{-1}$: compatible avec une liaison $C{-}O$;
- petites bandes fines vers $2950 - 3000\ \text{cm}^{-1}$: liaisons $C{-}H$;
- aucune bande large entre 2500 et $3400\ \text{cm}^{-1}$: pas de liaison $O{-}H$.

Le spectre est compatible avec l'ester ; il ne reste ni acide benzoïque ni méthanol.

PIÈGE
Le spectre est gradué en transmittance : une absorption forte est un creux profond, pas un sommet.

MÉTHODE
En infrarouge, l'absence d'une bande est un argument aussi fort que sa présence. Ici, l'absence de bande $O{-}H$ écarte les deux réactifs.

4.1 Déterminer les quantités de matière des réactifs $n_{i,\text{alcool}}$ et $n_{i,\text{acide}}$ mis en présence.

Données utiles $m_{\text{acide}} = 12{,}2\ \text{g}$; $V_{\text{alcool}} = 4{,}0\ \text{mL}$; $\rho_{\text{alcool}} = 0{,}79\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; $M_{\text{acide}} = 122\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{alcool}} = 32{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Le méthanol est un liquide : $n_{i,\text{alcool}} = \dfrac{m_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} = \dfrac{\rho_{\text{alcool}} \times V_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}}$

$$n_{i,\text{alcool}} = \frac{0{,}79 \times 4{,}0}{32{,}0} = 9{,}9 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

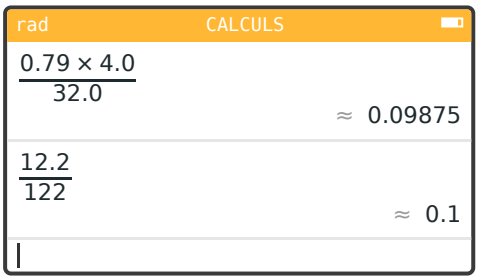
L'acide benzoïque est un solide : $n_{i,\text{acide}} = \dfrac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \dfrac{12{,}2}{122} = 0{,}100\ \text{mol}$

$n_{i,\text{alcool}} = 9{,}9 \times 10^{-2}\ \text{mol}$ et $n_{i,\text{acide}} = 1{,}00 \times 10^{-1}\ \text{mol}$

PIÈGE
Diviser directement le volume $4{,}0$ mL par la masse molaire, sans passer par la masse $m = \rho \times V$.

COMPRENDRE
Chiffres significatifs : ρ et V en ont deux, donc $n_{i,\text{alcool}}$ aussi ; m et M de l'acide en ont trois, donc $n_{i,\text{acide}}$ aussi.

À LA CALCULATRICE



4.2 En déduire que ces réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques.

Données utiles $n_{i,\text{alcool}} = 9{,}9 \times 10^{-2}$ mol et $n_{i,\text{acide}} = 0{,}100$ mol (4.1)

Dans l'équation, les nombres stœchiométriques de l'acide et de l'alcool valent tous les deux 1. Le mélange est stœchiométrique si $\dfrac{n_{i,\text{acide}}}{1} = \dfrac{n_{i,\text{alcool}}}{1}$.

Or $9{,}9 \times 10^{-2}\ \text{mol} \approx 0{,}100\ \text{mol}$: l'écart, de l'ordre de 1 %, est inférieur à la précision des données.

$n_{i,\text{alcool}} \approx n_{i,\text{acide}} \approx 0{,}10\ \text{mol}$: proportions stœchiométriques.

4.3 Recopier et compléter le tableau d'avancement.

Les nombres stœchiométriques valent tous 1 : à l'avancement x, il a disparu x mol de chaque réactif et il s'est formé x mol de chaque produit.

État final : $n_{i,\text{acide}} - x_f$; $n_{i,\text{alcool}} - x_f$; x_f ; x_f

État	Avancement (mol)	$C_7H_6O_2(\ell)$ +	$CH_4O(\ell)$ ⇆	$C_8H_8O_2(\ell)$ +	$H_2O(\ell)$
		quantité (mol)	quantité (mol)	quantité (mol)	quantité (mol)
initial	x = 0	$n_{i,acide}$	$n_{i,alcool}$	0	0
intermédiaire	x	$n_{i,acide} - x$	$n_{i,alcool} - x$	x	x
final	x_f	$n_{i,acide} - x_f$	$n_{i,alcool} - x_f$	x_f	x_f

4.3 · Tableau d'avancement complété (en orange, les cases remplies par le candidat)

4.4 Déterminer les quantités de matière de toutes les espèces présentes à l'état final : $n_{acide,eq}$, $n_{alcool,eq}$, $n_{eau,eq}$ et $n_{ester,eq}$.

Données utiles $m_{exp} = 9{,}11$ g ; $M_{ester} = 136$ g · mol^{-1} ; $n_{i,alcool} = 9{,}9 \times 10^{-2}$ mol et $n_{i,acide} = 0{,}100$ mol (4.1)

La masse d'ester obtenue donne l'avancement final :

$$n_{ester,eq} = x_f = \frac{m_{exp}}{M_{ester}} = \frac{9{,}11}{136} = 6{,}70 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

D'après le tableau d'avancement (4.3) :

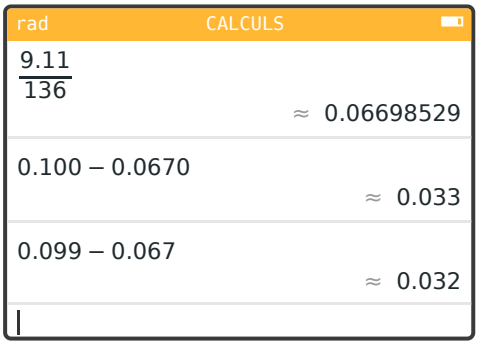
- $n_{eau,eq} = x_f = 6{,}70 \times 10^{-2}$ mol
- $n_{acide,eq} = n_{i,acide} - x_f = 0{,}100 - 0{,}0670 = 3{,}3 \times 10^{-2}$ mol
- $n_{alcool,eq} = n_{i,alcool} - x_f = 0{,}099 - 0{,}067 = 3{,}2 \times 10^{-2}$ mol

$n_{ester,eq} = n_{eau,eq} = 6{,}70 \times 10^{-2}$ mol ; $n_{acide,eq} = 3{,}3 \times 10^{-2}$ mol ; $n_{alcool,eq} = 3{,}2 \times 10^{-2}$ mol

PIÈGE
Oublier l'eau : c'est un produit de la réaction, il s'en forme autant que d'ester.

COMPRENDRE
Pour une soustraction, on garde la précision du terme le moins précis : $0{,}100 - 0{,}0670$ s'arrête au millième de mole, soit $0{,}033$ mol.

À LA CALCULATRICE



4.5 Montrer que le rendement r de la synthèse s'approche de 67 %.

Données utiles $n_{ester,eq} = 6{,}70 \times 10^{-2}$ mol (4.4) ; $n_{i,alcool} = 9{,}9 \times 10^{-2}$ mol et $n_{i,acide} = 0{,}100$ mol (4.1)

Le rendement compare la quantité d'ester obtenue à la quantité maximale, celle d'une transformation totale : $r = \frac{n_{ester,eq}}{n_{ester,max}}$.

Si la transformation était totale, le réactif en plus petite quantité, le méthanol, serait entièrement consommé : $n_{ester,max} = x_{max} = n_{i,alcool} = 9{,}9 \times 10^{-2}$ mol.

$$r = \frac{6{,}70 \times 10^{-2}}{9{,}9 \times 10^{-2}} = 0{,}68$$

Avec la valeur arrondie $x_{max} \approx 0{,}100$ mol du mélange stœchiométrique, on obtient $r = 0{,}67$.

$r \approx 68$ %, valeur proche des 67 % attendus.

PIÈGE
Calculer le rendement avec des masses de réactif. On compare toujours l'ester obtenu à l'ester maximal, en quantité de matière ou en masse d'ester.

COMPRENDRE
L'écart entre 67 % et 68 % vient seulement de l'arrondi sur la quantité de méthanol, connue à deux chiffres significatifs. Les deux valeurs sont acceptables.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\frac{6.70 \times 10^{-2}}{9.9 \times 10^{-2}} \approx 0.6767677$

$\frac{6.70 \times 10^{-2}}{0.100} \approx 0.67$

4.6 Proposer une méthode permettant d'améliorer le rendement de cette synthèse.

La transformation est limitée : pour augmenter l'avancement final, on déplace l'équilibre dans le sens de formation de l'ester.

Introduire **un réactif en excès** (par exemple le méthanol), ou **éliminer un produit** au fur et à mesure (l'eau, par distillation).

PIÈGE
Proposer de chauffer davantage ou d'ajouter du catalyseur : la réaction irait plus vite, mais le rendement resterait le même.

5.1 À l'aide de la figure 4, expliquer à quelle longueur d'onde λ le spectrophotomètre doit être réglé.

On règle le spectrophotomètre sur la longueur d'onde du maximum d'absorption : les absorbances mesurées sont les plus grandes, donc la mesure est la plus précise. Sur la figure 4, le maximum ($A \approx 0{,}37$) est atteint pour $\lambda = 270$ nm.

$\lambda = \lambda_{\max} = 270 \text{ nm}$

5.2 Identifier le domaine spectral dans lequel l'absorbance est maximale.

Le domaine visible s'étend de 400 nm à 800 nm. Ici $\lambda_{\max} = 270 \text{ nm} < 400 \text{ nm}$.

L'absorbance est maximale dans le domaine **ultraviolet**.

COMPRENDRE
Une espèce qui n'absorbe que dans l'ultraviolet est incolore. Les cuves sont en quartz, car le verre absorbe les ultraviolets.

5.3 Parmi la verrerie disponible, déterminer celle qui permet de préparer $V = 100{,}0$ mL de solution S_3 par dilution de la solution mère S_0.

Données utiles $c_0 = 1{,}0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c_3 = 2{,}5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 100{,}0$ mL

La dilution conserve la quantité de soluté prélevée : $c_0 \times V_0 = c_3 \times V$, donc

$$V_0 = \frac{c_3 \times V}{c_0} = \frac{2{,}5 \times 10^{-3} \times 100{,}0}{1{,}0 \times 10^{-2}} = 25 \text{ mL}$$

On prélève 25,0 mL de S_0 (versée au préalable dans un bécher) avec la pipette jaugée, on les introduit dans la fiole jaugée, puis on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

Pipette jaugée de 25,0 mL et **fiole jaugée de 100,0 mL** (plus un bécher de 50 mL pour le prélèvement).

PIÈGE
Pipeter directement dans le flacon de solution mère, ou citer un bécher pour mesurer un volume : un bécher n'est pas un instrument de précision.

MÉTHODE
Plus rapide : facteur de dilution $F = \frac{c_0}{c_3} = 4$, donc $V_0 = \frac{V}{F} = 25$ mL. On prélève toujours avec une pipette jaugée et on dilue dans une fiole jaugée.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{2.5 \times 10^{-3} \times 100.0}{1.0 \times 10^{-2}} \approx 25$$

5.4 Montrer que la quantité de matière d'ions benzoate $n(\mathrm{A}^-)$ restante dans la phase aqueuse est égale à $3{,}3 \times 10^{-2}$ mol, comme la quantité d'acide benzoïque restant $n_{\text{acide,eq}}$ de la question 4.4.

Données utiles $A_S = 0{,}29$; droite d'étalonnage $A = 88{,}1 \times C$ (figure 6) ; dilution au centième ; volume de la phase aqueuse $V_{\text{aq}} = 100$ mL

La droite d'étalonnage passe par l'origine : l'absorbance est proportionnelle à la concentration (loi de Beer-Lambert), avec $A = 88{,}1 \times C$, C en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Concentration de la solution diluée S :

$$C_S = \frac{A_S}{88{,}1} = \frac{0{,}29}{88{,}1} = 3{,}3 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La phase aqueuse a été diluée 100 fois : $C = 100 \times C_S = 3{,}3 \times 10^{-1}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Quantité d'ions benzoate dans $V_{\text{aq}} = 0{,}100$ L :

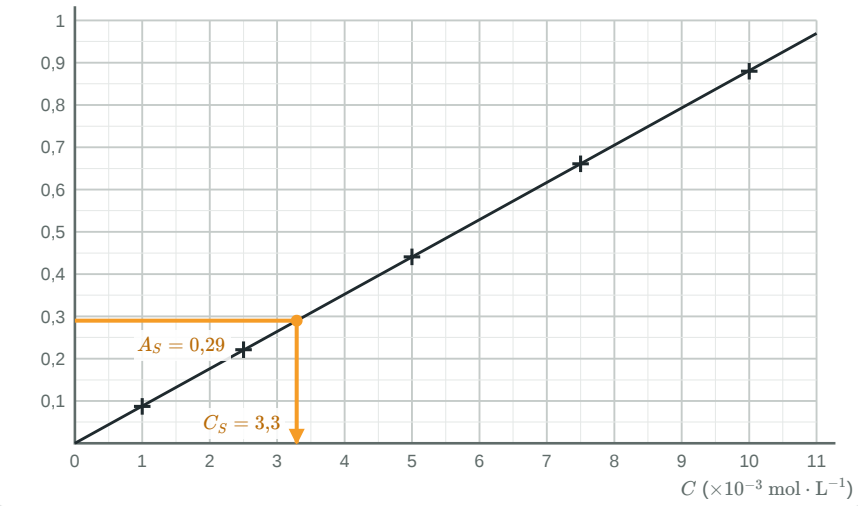
$$n(\mathrm{A}^-) = C \times V_{\text{aq}} = 3{,}3 \times 10^{-1} \times 0{,}100 = 3{,}3 \times 10^{-2}\ \text{mol}$$

Chaque molécule d'acide benzoïque restante a donné un ion benzoate (2.7) : $n(\mathrm{A}^-) = n_{\text{acide,eq}}$.

$n(\mathrm{A}^-) = 3{,}3 \times 10^{-2}$ mol, égale à $n_{\text{acide,eq}} = 3{,}3 \times 10^{-2}$ mol (4.4).

PIÈGE
Oublier la dilution au centième : on trouverait $3{,}3 \times 10^{-4}$ mol, cent fois trop peu. Vérifier aussi que A_S se situe dans la gamme étalon, ce qui est le cas ici.

MÉTHODE
Dosage par étalonnage : 1) lire C_S sur la droite ou avec son équation ; 2) remonter à la solution initiale avec le facteur de dilution ; 3) $n = C \times V$, volume en litres.



5.4 · Figure 6 du sujet, avec la lecture pour la solution S

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.29}{88.1} \approx 0.003291714$$

$$\frac{100 \times 0.29}{88.1} \times 0.100 \approx 0.03291714$$