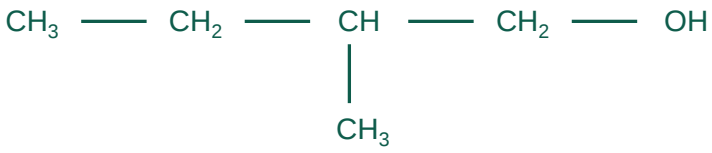
Odeurs

Bac S 2020 Nouvelle-Calédonie (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 45 min**

1.1 Représenter la formule semi-développée du 2-méthylbutan-1-ol.

Chaîne principale de quatre atomes de carbone (butan-), groupe hydroxyle $-OH$ sur le carbone 1 (-1-ol), groupe méthyle $-CH_3$ sur le carbone 2 (2-méthyl).

$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-OH$



1.1 · Formule semi-développée du 2-méthylbutan-1-ol

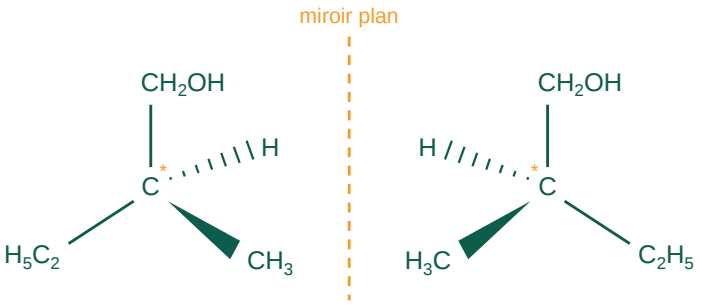
MÉTHODE
Vérifier avec la formule brute du tableau : la formule dessinée compte 5 C, 12 H et 1 O, soit $C_5H_{12}O$. La chaîne se numérote à partir du carbone qui porte $-OH$.

1.2 Représenter les deux énantiomères du 2-méthylbutan-1-ol.

Le carbone 2 est asymétrique (noté C*) : il porte quatre groupes différents, $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$ et $-CH_2OH$.

On représente la molécule en représentation de Cram autour de ce carbone, puis son image dans un miroir plan.

Les deux molécules dessinées sont images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables : ce sont les deux énantiomères.



1.2 · Les deux énantiomères en représentation de Cram, images l'un de l'autre dans un miroir

COMPRENDRE
Les notions d'énantiomérie et de carbone asymétrique, exigibles au bac S, ne figurent plus au programme actuel de la spécialité de terminale.

MÉTHODE
Convention de Cram : trait plein pour une liaison dans le plan de la feuille, triangle plein pour une liaison vers l'avant, hachures pour une liaison vers l'arrière. Le second énantiomère s'obtient aussi en échangeant deux groupes.

1.3 On obtient les deux énantiomères en quantité égale. Comment s'appelle un tel mélange ? Peut-on séparer ces deux énantiomères par distillation ? Justifier.

Données utiles température d'ébullition du 2-méthylbutan-1-ol : $128{,}7\ ^\circ\mathrm{C}$, la même pour les deux énantiomères

Un mélange des deux énantiomères en quantités égales est un **mélange racémique**.

La distillation sépare des espèces dont les températures d'ébullition sont différentes. Or les deux énantiomères ont les mêmes propriétés physico-chimiques, en particulier la même température d'ébullition ($128{,}7\ ^\circ\mathrm{C}$).

Mélange racémique ; on ne peut pas séparer les deux énantiomères par distillation.

PIÈGE
Répondre sans justifier, ou confondre avec des diastéréoisomères, qui ont des températures d'ébullition différentes et sont, eux, séparables par distillation.

2.1.1 Nommer l'espèce A formée et préciser à quelle famille chimique elle appartient.

La molécule A possède le groupe caractéristique ester $-\mathrm{COO}-\mathrm{C}$. La chaîne issue de l'acide éthanoïque donne « éthanoate » ; le groupe $-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_3}$ issu du butan-1-ol est le groupe butyle.

A est l'**éthanoate de butyle** ; elle appartient à la famille des **esters**.

MÉTHODE
Nom d'un ester : la partie qui contient $\mathrm{C{=}O}$ (issue de l'acide) prend la terminaison « -oate », puis vient le nom du groupe alkyle lié à l'oxygène (issu de l'alcool).

2.1.2 Donner la formule brute de l'espèce B formée.

On applique la conservation des éléments. Réactifs : $\mathrm{C_2H_4O_2} + \mathrm{C_4H_{10}O}$, soit 6 C, 14 H et 3 O. L'espèce A, $\mathrm{C_6H_{12}O_2}$, contient 6 C, 12 H et 2 O. Il reste 2 H et 1 O pour B.

B est l'eau, de formule brute $\mathrm{H_2O}$.

2.2.1 Identifier le réactif introduit en excès dans le mélange réactionnel. Justifier.

Données utiles $m_{\text{acide}} = 60\ \text{g}$; $m_{\text{alcool}} = 37\ \text{g}$; $M_{\text{acide}} = 60\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{alcool}} = 74\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Quantités de matière initiales, avec $n = \dfrac{m}{M}$:

$$n_{\text{acide}} = \frac{60}{60} = 1{,}0\ \text{mol} \qquad n_{\text{alcool}} = \frac{37}{74} = 0{,}50\ \text{mol}$$

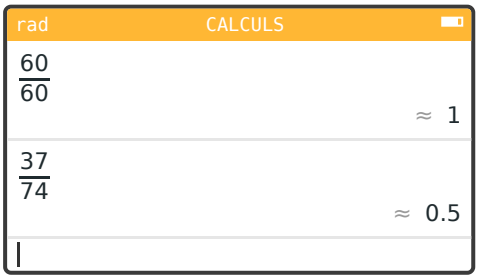
D'après l'équation, une mole d'acide réagit avec une mole d'alcool. Comme $n_{\text{acide}} > n_{\text{alcool}}$, le butan-1-ol est le réactif limitant.

L'acide éthanoïque est le réactif en excès ($1{,}0\ \text{mol}$ pour $0{,}50\ \text{mol}$ de butan-1-ol).

PIÈGE
Comparer les masses (60 g contre 37 g) au lieu des quantités de matière : la conclusion doit s'appuyer sur les quantités en moles et sur les nombres stœchiométriques.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les masses et les masses molaires données. L'excès d'un réactif déplace l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester.

À LA CALCULATRICE



2.2.2 Identifier les deux étapes du protocole dont l'objectif est d'accélérer la réaction. Justifier.

Étape 2 : l'acide sulfurique n'apparaît pas dans l'équation de la réaction ; il joue le rôle de catalyseur et diminue la durée de la transformation.

Étape 3 : le chauffage à reflux élève la température du mélange ; la température est un facteur cinétique, la réaction est plus rapide à chaud.

Étape 2 (ajout d'un catalyseur) et étape 3 (chauffage : la température est un facteur cinétique).

COMPRENDRE
Le reflux condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : on chauffe longtemps sans perte de matière. Un catalyseur accélère la réaction mais ne modifie pas l'état final.

2.2.3 Expliquer l'intérêt de l'ajout des ions hydrogénocarbonate HCO_3^- lors de l'étape 5 du protocole.

Données utiles couples $(CO_2, H_2O)(aq)$ / $HCO_3^-(aq)$ et $CH_3COOH(aq)$ / $CH_3COO^-(aq)$; l'ion éthanoate est soluble dans l'eau et non soluble en solvant organique

L'acide éthanoïque, introduit en excès, est soluble en solvant organique : il en reste dans la phase organique après les lavages à l'eau.

L'ion hydrogénocarbonate est une base ; il réagit avec l'acide éthanoïque restant :

$$CH_3COOH + HCO_3^- \longrightarrow CH_3COO^- + CO_2, H_2O$$

L'ion éthanoate formé n'est pas soluble dans la phase organique : il passe dans la phase aqueuse, que l'on élimine par décantation.

L'ajout des ions HCO_3^- transforme l'acide éthanoïque restant en ions éthanoate, qui quittent la phase organique : il élimine l'acide en excès.

PIÈGE
Il se forme du dioxyde de carbone gazeux : il faut dégazer régulièrement l'ampoule à décanter, robinet vers le haut, pour éviter une surpression.

2.2.4 Une analyse par spectroscopie IR du produit de synthèse permettrait-elle de vérifier que les réactifs ont été éliminés ? Justifier.

Données utiles $O-H$ alcool : $3200 - 3700\ cm^{-1}$, forte, large ; $O-H$ acide carboxylique : $2500 - 3200\ cm^{-1}$, large ; $C=O$ ester : $1700 - 1740\ cm^{-1}$; $C=O$ acide : $1680 - 1710\ cm^{-1}$

Les deux réactifs possèdent une liaison $O-H$, que l'ester A ne possède pas. Le butan-1-ol donne une bande forte et large entre 3200 et $3700\ cm^{-1}$; l'acide éthanoïque donne une bande large entre 2500 et $3200\ cm^{-1}$.

Le spectre de l'ester pur ne présente que les bandes des liaisons $C-H$ ($2800 - 3100\ cm^{-1}$) et $C=O$ ester ($1700 - 1740\ cm^{-1}$).

Oui : l'absence de bande large entre 2500 et $3700\ cm^{-1}$ sur le spectre du produit montre que l'alcool et l'acide ont été éliminés.

PIÈGE
S'appuyer sur la bande $C=O$: les domaines de l'ester et de l'acide se recouvrent entre 1700 et $1710\ cm^{-1}$, elle ne permet pas de conclure.

2.2.5 Déterminer la valeur du rendement de cette synthèse. Commenter.

Données utiles $n_{\text{alcool}} = 0{,}50$ mol, réactif limitant (2.2.1) ; $M_A = 116$ g · mol^{-1} ; masse obtenue $m_{\text{exp}} = 40$ g

Si la transformation était totale, tout le butan-1-ol serait consommé : $n_{\text{max}} = n_{\text{alcool}} = 0{,}50$ mol.

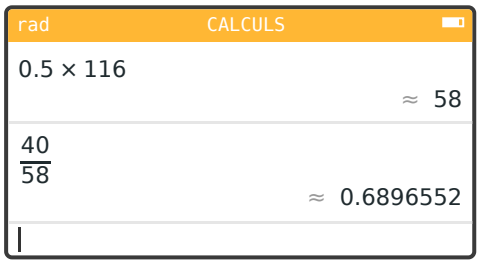
Masse maximale d'ester : $m_{\text{max}} = n_{\text{max}} \times M_A = 0{,}50 \times 116 = 58$ g.

Rendement : $\eta = \dfrac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} = \dfrac{40}{58} = 0{,}69$

Commentaire : le rendement est inférieur à $100\ \%$. La transformation n'est pas totale (double flèche de l'équation : elle conduit à un équilibre) et une partie du produit est perdue lors des lavages, de la filtration et de la distillation.

$\eta = 0{,}69$, soit $69\ \%$: rendement inférieur à $100\ \%$ (transformation limitée et pertes lors de la purification).

À LA CALCULATRICE



PIÈGE
Calculer la masse maximale à partir de l'acide éthanoïque ($1{,}0$ mol, soit 116 g) : le rendement se calcule toujours à partir du réactif limitant.

MÉTHODE
Pour améliorer le rendement d'une estérification : mettre un réactif en excès, comme ici, ou éliminer l'un des produits au fur et à mesure de sa formation.