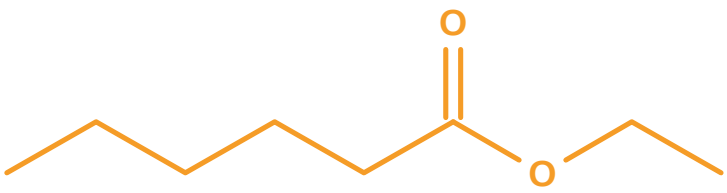
Préparation d'une bière brune aromatisée

Bac 2021 Centres étrangers Sujet 1 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

1 Nommer l'ester E et représenter sa formule topologique.

La chaîne carbonée qui contient le carbone du groupe $C{=}O$ compte 6 atomes de carbone : hexanoate. Le groupe lié à l'atome d'oxygène compte 2 atomes de carbone : éthyle.

E est l'**hexanoate d'éthyle** ; sa formule topologique est tracée sur la figure.



1 · Formule topologique de l'ester E (hexanoate d'éthyle)

PIÈGE
En formule topologique, ni les C ni les H liés aux C ne s'écrivent ; seuls les O apparaissent. Vérifier le compte : 6 carbones (extrémité et sommets) jusqu'au $C{=}O$ compris, 2 après l'oxygène.

MÉTHODE
Un ester se nomme « alcanoate d'alkyle » : alcanoate pour la chaîne qui porte le $C{=}O$ (carbone du $C{=}O$ compris), alkyle pour la chaîne liée à l'oxygène.

2 Écrire les formules semi-développées de l'acide carboxylique A et de l'alcool B intervenant dans la synthèse de l'ester E et nommer chacun d'eux.

Par comparaison avec l'équation générale, R est le groupe $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}$ (apporté par l'acide) et R' est le groupe $-CH_2{-}CH_3$ (apporté par l'alcool).

Acide A : $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$, chaîne de 6 atomes de carbone : acide hexanoïque.

Alcool B : $CH_3{-}CH_2{-}OH$, chaîne de 2 atomes de carbone : éthanol.

A : $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}COOH$, **acide hexanoïque** ; B : $CH_3{-}CH_2{-}OH$, **éthanol**.

COMPRENDRE
Contrôle avec les données : A est $C_6H_{12}O_2$, soit $6 \times 12{,}0 + 12 \times 1{,}0 + 2 \times 16{,}0 = 116\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; B est C_2H_6O, soit $46\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Les masses molaires du sujet sont retrouvées.

3 Justifier le double intérêt d'un chauffage à reflux.

Chauffer élève la température du mélange réactionnel : la température est un facteur cinétique, la transformation est accélérée.

Le réfrigérant condense les vapeurs, qui retombent dans le ballon : aucune espèce (réactif ou produit) ne s'échappe.

Le chauffage à reflux **accélère la transformation** tout en **évitant les pertes de matière**.

PIÈGE
Deux arguments sont attendus, un pour chaque mot : « chauffage » (cinétique) et « reflux » (pas de perte par vaporisation). Un seul des deux ne donne que la moitié des points.

4 Citer la définition d'un catalyseur.

Un catalyseur est une espèce chimique qui **accélère une transformation** sans figurer dans l'équation de la réaction : consommé puis **régénéré**, il se retrouve intact en fin de transformation.

COMPRENDRE
Un catalyseur ne change pas l'état final : le rendement reste le même, il est seulement atteint plus vite.

5 Montrer que les réactifs sont dans des proportions pratiquement stœchiométriques et déterminer la valeur du rendement de cette synthèse.

Données utiles $V_{\text{acide}} = 43{,}0$ mL ; $V_{\text{alcool}} = 20{,}0$ mL ; $\rho_A = 0{,}930\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\rho_B = 0{,}789\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $M_A = 116{,}2\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_B = 46{,}1\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_E = 144{,}2\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $m_E = 33{,}1$ g

Quantités de matière initiales : $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho V}{M}$, avec $1\ \text{mL} = 1\ \text{cm}^3$.

$$n_A = \frac{0{,}930 \times 43{,}0}{116{,}2} = 0{,}344\ \text{mol} \qquad n_B = \frac{0{,}789 \times 20{,}0}{46{,}1} = 0{,}342\ \text{mol}$$

D'après l'équation, une mole d'acide réagit avec une mole d'alcool. Or $n_A \approx n_B$ (écart inférieur à 1 %) : les réactifs sont dans des proportions pratiquement stœchiométriques.

L'alcool est très légèrement en défaut : si la transformation était totale, on obtiendrait $n_{\max} = n_B = 0{,}342$ mol d'ester.

Quantité d'ester obtenue : $n_E = \dfrac{m_E}{M_E} = \dfrac{33{,}1}{144{,}2} = 0{,}230$ mol.

$$\eta = \frac{n_E}{n_{\max}} = \frac{0{,}230}{0{,}342} = 0{,}67$$

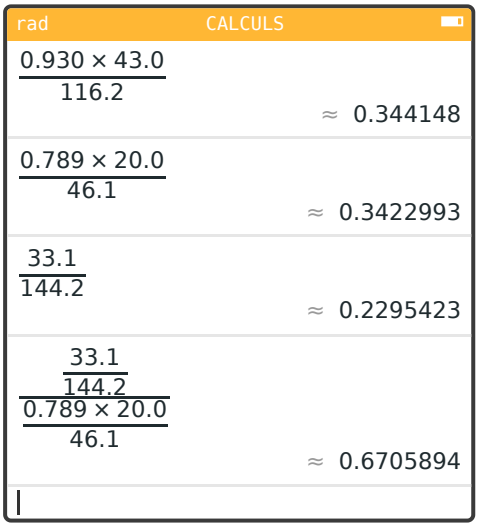
$n_A = 0{,}344\ \text{mol} \approx n_B = 0{,}342\ \text{mol}$; rendement $\eta = 67\ \%$

PIÈGE
Comparer directement 43,0 mL et 20,0 mL n'a aucun sens : les proportions stœchiométriques se jugent sur les quantités de matière. Il faut passer par $m = \rho V$, puis $n = m/M$.

COMPRENDRE
Les données ont au moins trois chiffres significatifs : les quantités de matière sont écrites avec trois chiffres. Le rendement, calculé sans arrondi intermédiaire, vaut 0,671 ; 67 % suffit, les deux réactifs étant presque à égalité.

MÉTHODE
Rendement : quantité de produit obtenue divisée par la quantité maximale, celle que donnerait le réactif limitant si la transformation était totale.

À LA CALCULATRICE



6 Identifier les conditions expérimentales, en précisant le numéro de la synthèse, pour lesquelles la réaction d'estérification est la plus lente. Préciser la courbe associée.

La température et la concentration des réactifs sont des facteurs cinétiques : la transformation est la plus lente à la température la plus basse (50 °C) et avec le moins d'alcool (20 mL). Ce sont les conditions de la synthèse 1.

Sur la figure 1, la courbe A est celle qui décroît le moins vite et qui atteint son palier le plus tard.

La réaction la plus lente est la **synthèse 1** (20 mL d'alcool, 50 °C) : **courbe A**.

COMPRENDRE
Les courbes A et B tendent vers le même palier ($0{,}6\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : même état final, donc mêmes quantités initiales. Ce sont les synthèses 1 et 3 ; la plus rapide des deux, B, est celle à 70 °C.

7 Identifier les conditions expérimentales, en précisant le numéro de la synthèse, pour lesquelles le rendement de la réaction d'estérification est amélioré. Préciser la courbe associée.

Le rendement est meilleur quand davantage d'acide a été consommé à l'état final. La courbe C se stabilise vers $0{,}3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, contre $0{,}6\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pour les courbes A et B : c'est elle qui correspond au meilleur rendement.

Dans la synthèse 2, l'alcool est introduit en excès (25 mL au lieu de 20 mL) : l'excès d'un réactif déplace l'équilibre dans le sens de la formation de l'ester.

Le rendement est amélioré dans la **synthèse 2** (alcool en excès) : **courbe C**.

PIÈGE
Choisir la synthèse 3 : chauffer davantage fait gagner du temps, pas du rendement. Les courbes A et B finissent au même palier.

COMPRENDRE
Cohérence avec la question 5 : pour A et B, la part d'acide consommée vaut $1-\dfrac{0{,}6}{1{,}8}\approx 67\ \%$, le rendement trouvé. Pour C, elle atteint environ 83 %.

8 Parmi les trois spectres infrarouge, identifier celui de l'ester E en précisant la démarche suivie.

L'ester E possède une liaison C=O et des liaisons $\text{C}_{\text{tét}}-\text{H}$, mais aucune liaison O−H. Son spectre présente donc une bande forte entre 1680 et 1740 cm^{-1} et aucune bande large entre 2500 et 3400 cm^{-1}.

- Spectre 1 : bande forte et large vers 3350 cm^{-1} (O−H d'un alcool lié), pas de bande C=O : c'est l'alcool B.
- Spectre 3 : bande forte vers 1710 cm^{-1} (C=O) et bande large de 2500 à 3200 cm^{-1} (O−H d'un acide carboxylique) : c'est l'acide A.
- Spectre 2 : bande forte vers 1740 cm^{-1} (C=O), bandes entre 2800 et 3000 cm^{-1} ($\text{C}_{\text{tét}}-\text{H}$), aucune bande O−H.

Le spectre de l'ester E est le **spectre 2**.

PIÈGE
Les spectres 2 et 3 montrent tous deux la bande C=O : elle ne suffit pas. Sur le spectre 3, la bande large de l'acide élargit le pied des pics C−H vers 2500 cm^{-1}.

MÉTHODE
Lister les liaisons de chaque molécule, puis chercher la présence ou l'absence des bandes associées. L'absence de bande O−H est ici l'argument décisif.

9 Montrer que l'avancement à l'équilibre x_{eq} vérifie l'équation proposée, puis indiquer laquelle des deux solutions, $x_1 = 1\times10^{-4}$ mol ou $x_2 = 8{,}5\times10^{-5}$ mol, peut être retenue.

Données utiles $V_1 = 2{,}0$ mL ; $C_1 = 5{,}00\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $V_2 = 2{,}0$ mL ; $C_2 = 4{,}25\times10^{-2}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $K = 6{,}4\times10^{9}$; $C^0 = 1\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Pour la réaction $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl(s)}$, le solide ne figure pas dans le quotient de réaction. À l'équilibre, $Q_{r,eq} = K$:

$$\frac{(C^0)^2}{[\text{Ag}^+]_{eq}\,[\text{Cl}^-]_{eq}} = K$$

Quantités initiales : $n_i(\text{Cl}^-) = C_1V_1$ et $n_i(\text{Ag}^+) = C_2V_2$. Chaque ion est consommé à hauteur de x_{eq}, dans un volume total V_1+V_2 :

$$[\text{Cl}^-]_{eq} = \frac{C_1V_1 - x_{eq}}{V_1+V_2} \qquad [\text{Ag}^+]_{eq} = \frac{C_2V_2 - x_{eq}}{V_1+V_2}$$

En remplaçant dans l'expression de K :

$$\frac{(V_1+V_2)^2\,(C^0)^2}{(V_1C_1 - x_{eq})(V_2C_2 - x_{eq})} = K$$

Choix de la solution : $C_1V_1 = 5{,}00\times10^{-2}\times2{,}0\times10^{-3} = 1{,}0\times10^{-4}$ mol et $C_2V_2 = 4{,}25\times10^{-2}\times2{,}0\times10^{-3} = 8{,}5\times10^{-5}$ mol.

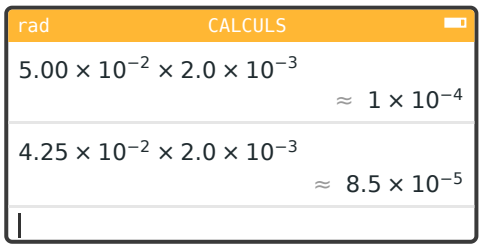
L'ion argent est le réactif limitant : $x_{\max} = 8{,}5\times10^{-5}$ mol. Une quantité de matière ne peut pas être négative, donc $x_{eq} \leqslant x_{\max}$: la solution $x_1 = 1\times10^{-4}$ mol est à écarter.

$x_{eq} = x_2 = 8{,}5\times10^{-5}$ mol

PIÈGE
Diviser par V_1 ou par V_2 au lieu du volume total V_1+V_2, ou laisser les volumes en mL dans C_1V_1 et C_2V_2.

COMPRENDRE
Les deux valeurs sont arrondies. La solution exacte est inférieure à $x_{\max}$ d'environ 2×10^{-10} mol : il reste une trace d'ions argent, sans quoi le quotient de réaction ne serait pas défini.

À LA CALCULATRICE



10 Discuter si cette transformation est adaptée au titrage des ions chlorure.

Données utiles $x_{eq} = 8{,}5 \times 10^{-5}$ mol (Q9) ; $x_{\max} = 8{,}5 \times 10^{-5}$ mol (Q9) ; $K = 6{,}4 \times 10^{9}$

Le précipité se forme immédiatement : la transformation est rapide.

Taux d'avancement final : $\tau = \dfrac{x_{eq}}{x_{\max}} = \dfrac{8{,}5 \times 10^{-5}}{8{,}5 \times 10^{-5}} = 1{,}0$. La transformation est totale, ce qu'annonçait la valeur très élevée de K.

La transformation est **rapide et totale** : elle est adaptée au titrage des ions chlorure.

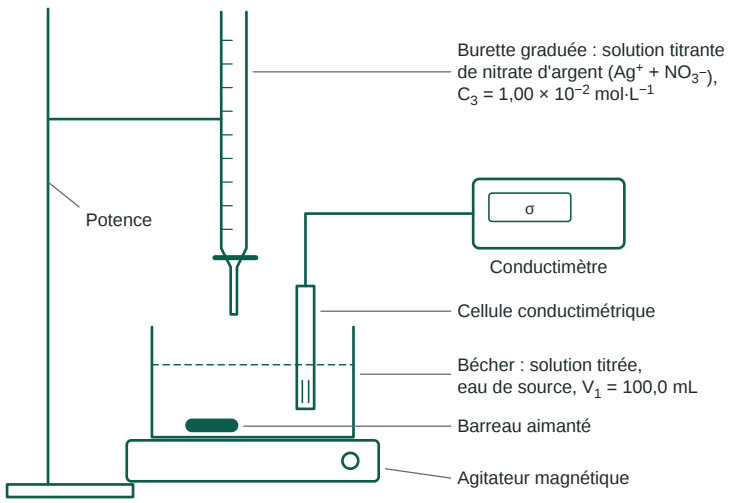
MÉTHODE
Une réaction support de titrage doit être rapide, totale et unique. « Rapide » se justifie par une observation, « totale » par $\tau \approx 1$ ou par une constante K très supérieure à 10^4.

11 Faire un schéma légendé du dispositif utilisé lors de ce titrage.

Le schéma comporte, avec leur légende : la burette graduée contenant la solution titrante de nitrate d'argent ; le bécher contenant la solution titrée (100,0 mL d'eau de source) ; la cellule conductimétrique plongée dans le bécher et reliée au conductimètre ; le barreau aimanté et l'agitateur magnétique.

Schéma légendé du titrage conductimétrique : voir la figure.

PIÈGE
Un schéma sans légende ne rapporte presque rien. Nommer le contenu de la burette (solution titrante) et celui du bécher (solution titrée), et légender une cellule conductimétrique, pas une sonde de pH.



11 · Dispositif du titrage conductimétrique

12 Justifier les évolutions de la conductivité σ de la solution contenue dans le bécher avant et après l'équivalence.

Données utiles $\lambda(NO_3^-) = 7{,}1$; $\lambda(Cl^-) = 7{,}7$; $\lambda(Ag^+) = 6{,}2$, en $mS \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

La conductivité dépend de la concentration de chaque ion : $\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$ (loi de Kohlrausch). Les autres ions de l'eau de source sont spectateurs.

Avant l'équivalence : les ions Ag^+ versés sont consommés par les ions Cl^-. Chaque ion Cl^- qui disparaît est remplacé par un ion NO_3^- venu de la burette. Comme $\lambda(NO_3^-) < \lambda(Cl^-)$, la conductivité diminue légèrement.

Après l'équivalence : il n'y a plus d'ions Cl^-. Les ions Ag^+ et NO_3^- versés ne réagissent plus et s'accumulent dans le bécher : la conductivité augmente nettement.

Avant l'équivalence, NO_3^- remplace Cl^-, plus conducteur : σ diminue légèrement. Après, Ag^+ et NO_3^- s'accumulent : σ augmente.

COMPRENDRE
Avant l'équivalence, la pente est liée à $\lambda(NO_3^-) - \lambda(Cl^-) = -0{,}6$; après, à $\lambda(Ag^+) + \lambda(NO_3^-) = 13{,}3$. D'où une légère descente puis une montée bien plus marquée, comme sur la figure 2.

MÉTHODE
Pour chaque ion, dire si sa quantité dans le bécher augmente, diminue ou reste constante, avant puis après l'équivalence, puis comparer les conductivités molaires ioniques.

13 Indiquer si la teneur en ions chlorure de l'eau analysée peut convenir pour la fabrication de la bière brune.

Données utiles $V_1 = 100{,}0$ mL ; $C_3 = 1{,}00 \times 10^{-2}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $M(\text{Cl}) = 35{,}5\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; teneur attendue : entre 100 et 200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

On trace les deux droites qui modélisent les deux parties de la courbe de la figure 2 : leur point d'intersection donne le volume équivalent $V_E = 12{,}0$ mL.

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{AgCl}(\text{s})$:

$$n_i(\text{Cl}^-) = n_E(\text{Ag}^+) \quad \text{soit} \quad C\,V_1 = C_3\,V_E$$

$$C = \frac{C_3\,V_E}{V_1} = \frac{1{,}00 \times 10^{-2} \times 12{,}0}{100{,}0} = 1{,}20 \times 10^{-3}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

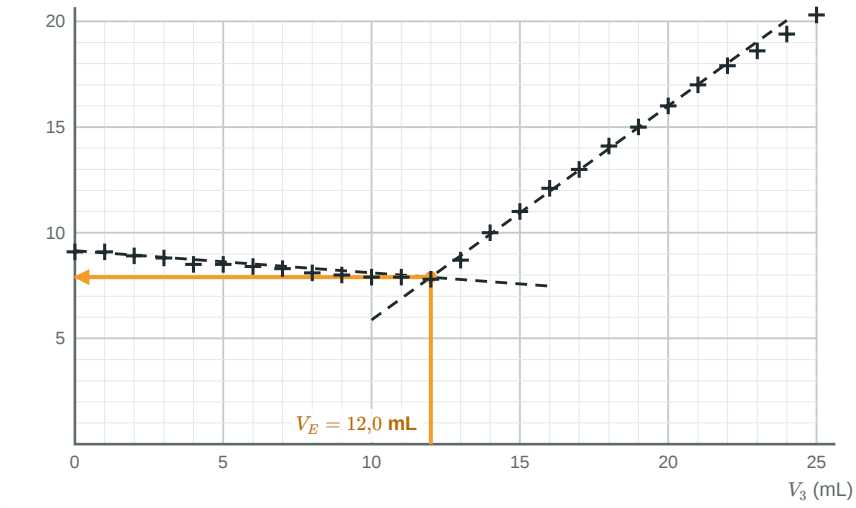
Concentration en masse : $C_m = C \times M(\text{Cl}) = 1{,}20 \times 10^{-3} \times 35{,}5 = 4{,}26 \times 10^{-2}\ \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, soit environ $43\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Cette valeur est inférieure à la borne basse de l'intervalle, $100\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

$C_m \approx 43\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} < 100\ \text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$: l'eau n'est pas assez riche en ions chlorure, elle **ne convient pas** en l'état pour la bière brune.

PIÈGE
Comparer $4{,}26 \times 10^{-2}$ à l'intervalle 100 – 200 sans convertir : le calcul donne des $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, le critère est en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

COMPRENDRE
La lecture graphique de V_E se fait à 0,5 mL près : C_m est comprise entre 41 et 44 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, deux chiffres significatifs suffisent. La conclusion ne dépend pas de cette incertitude.



13 · Figure 2 du sujet : les deux droites tracées se coupent à l'équivalence

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$\dfrac{1.00 \times 10^{-2} \times 12.0}{100.0} \approx 0.0012$

$1.20 \times 10^{-3} \times 35.5 \approx 0.0426$