Synthèse d'un arôme alimentaire

Bac 2021 Centres étrangers Sujet 2 · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 53 min**

1 Écrire les formules développées de l'acide méthanoïque, de l'éthanol et de l'ester impliqués dans la synthèse.

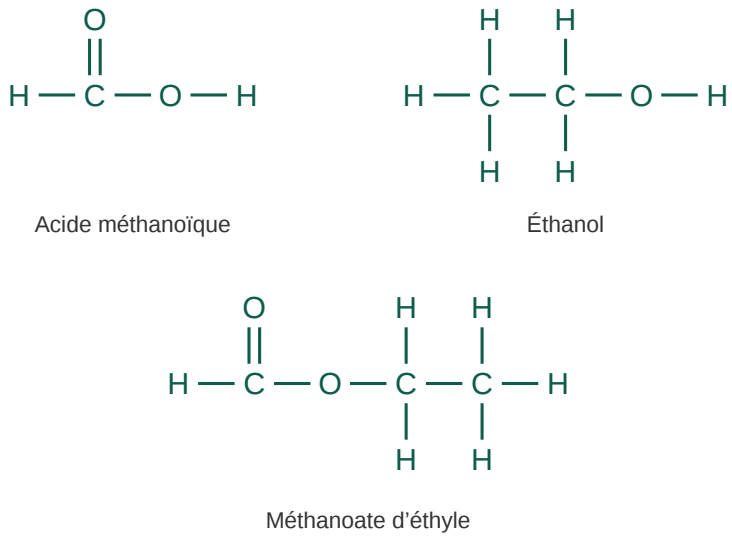
Dans une formule développée, toutes les liaisons sont dessinées, y compris les liaisons avec les atomes d'hydrogène.

- Acide méthanoïque CH_2O_2 : un seul atome de carbone, porteur du groupe carboxyle $-COOH$.
- Éthanol C_2H_6O : deux atomes de carbone, groupe hydroxyle $-OH$.
- Méthanoate d'éthyle $C_3H_6O_2$: groupe ester, entre la chaîne à un carbone de l'acide et le groupe éthyle de l'alcool.

Les trois formules développées sont tracées sur la figure ci-dessous.

PIÈGE
Laisser un groupe CH_3 ou OH condensé : c'est alors une formule semi-développée, pas la formule développée demandée.

MÉTHODE
Après le tracé, compter les atomes et comparer à la formule brute. Vérifier aussi la valence : quatre liaisons pour C, deux pour O, une pour H.



1 · Formules développées des trois espèces

2 Citer deux facteurs mobilisés dans ces deux protocoles pour améliorer la cinétique de la synthèse.

- La **température** : dans les deux protocoles le mélange est chauffé (chauffage à reflux, puis distillation).
- La présence d'un **catalyseur** : l'acide sulfurique, écrit au-dessus de la flèche dans l'équation de la réaction.

Deux facteurs cinétiques : la température (chauffage) et l'emploi d'un catalyseur (H_2SO_4).

COMPRENDRE
Ces deux facteurs raccourcissent la durée de la transformation. Ils ne changent pas la composition du système à l'état final d'équilibre.

3 Indiquer auquel des deux protocoles correspond le schéma de la figure 1.

Le montage comporte une colonne surmontée d'un thermomètre, puis un réfrigérant incliné qui conduit le liquide condensé vers un erlenmeyer : c'est un montage de distillation fractionnée. Seul le protocole 2 demande de distiller et de relever la température en tête de colonne.

La figure 1 correspond au protocole 2.

PIÈGE
Confondre avec le chauffage à reflux du protocole 1 : le réfrigérant y est vertical, au-dessus du ballon, et les vapeurs condensées retombent dans le mélange.

4 Donner les noms des éléments de verrerie numérotés ① et ② sur le montage de la figure 1.

① : colonne de Vigreux (colonne à distiller) ; ② : réfrigérant droit (réfrigérant à eau).

COMPRENDRE
La colonne sépare les vapeurs selon leur température d'ébullition ; le réfrigérant, parcouru par un courant d'eau froide, les liquéfie pour donner le distillat.

5 À partir du protocole 1, justifier, sans calcul, que la synthèse n'est pas une transformation totale.

À l'état final, le mélange contient encore les deux réactifs : 0,40 mol d'acide méthanoïque et 0,40 mol d'éthanol. Aucun réactif n'a été entièrement consommé, alors qu'on a chauffé jusqu'à obtenir tout l'ester possible.

Il reste des deux réactifs à l'état final : la transformation n'est pas totale.

COMPRENDRE
Une transformation est totale si le réactif limitant disparaît. Ici réactifs et produits coexistent à l'état final : c'est un état d'équilibre.

6 Dresser un tableau d'avancement faisant apparaître l'avancement final x_f.

Données utiles quantités initiales : 1,20 mol d'acide et 1,20 mol d'éthanol ; quantités finales données dans le protocole 1

Quantités de matière en mol :

État	CH_2O_2	C_2H_6O	$C_3H_6O_2$	H_2O
initial ($x = 0$)	1,20	1,20	0	0
en cours (x)	$1,20 - x$	$1,20 - x$	x	x
final (x_f)	$1,20 - x_f = 0,40$	$1,20 - x_f = 0,40$	$x_f = 0,80$	$x_f = 0,80$

Les quatre quantités finales de l'énoncé donnent la même valeur de l'avancement final.

$x_f = 0,80$ mol

7 Définir le rendement de la transformation chimique étudiée. Calculer le rendement η_1 pour ce premier protocole.

Données utiles $x_f = 0,80$ mol (6) ; quantités initiales : 1,20 mol de chaque réactif

Le rendement est le quotient de la quantité d'ester réellement obtenue par la quantité maximale que l'on obtiendrait si la transformation était totale : $\eta = \dfrac{n_{\text{ester, obtenu}}}{n_{\text{ester, max}}} = \dfrac{x_f}{x_{max}}$.

Les réactifs sont introduits en quantités égales et les nombres stœchiométriques valent tous 1 : le mélange est stœchiométrique, donc $1,20 - x_{max} = 0$, soit $x_{max} = 1,20$ mol.

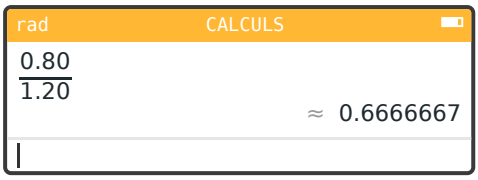
$$\eta_1 = \frac{x_f}{x_{max}} = \frac{0,80}{1,20} = 0,67$$

$\eta_1 = 0,67$, soit 67 %

PIÈGE
Diviser par la quantité totale de réactifs (2,40 mol) : le maximum d'ester est fixé par le réactif limitant, soit 1,20 mol.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme 0,80 mol, la donnée la moins précise du quotient.

À LA CALCULATRICE



8 Proposer deux arguments pour justifier le fait que η_2 soit supérieur à η_1.

Données utiles acide : $V = 37{,}7$ mL, $\rho = 1{,}22\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; éthanol : $V = 29{,}1$ mL, $\rho = 0{,}79\ \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $M = 46{,}0\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour les deux

Premier argument : un produit est retiré. L'ester est l'espèce la plus volatile du mélange (54,3 °C) : la distillation l'extrait du ballon à mesure qu'il se forme. Le quotient de réaction reste alors inférieur à la constante d'équilibre et le système continue d'évoluer dans le sens de la formation de l'ester.

Second argument : un réactif est en excès. Avec $n = \dfrac{\rho V}{M}$ (1 mL = 1 cm³) :

$$n_{\text{acide}} = \frac{1{,}22 \times 37{,}7}{46{,}0} = 1{,}00\ \text{mol} \qquad n_{\text{éthanol}} = \frac{0{,}79 \times 29{,}1}{46{,}0} = 0{,}50\ \text{mol}$$

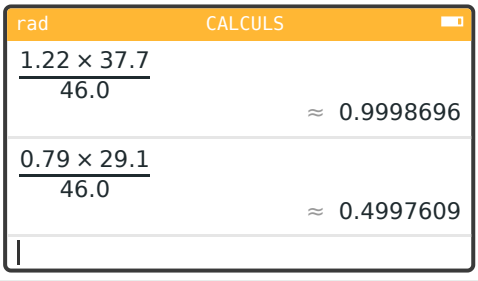
L'acide est deux fois plus abondant que l'éthanol. Cet excès favorise la consommation du réactif limitant, l'éthanol, sur lequel le rendement est calculé.

$\eta_2 > \eta_1$ car l'ester est éliminé par distillation et l'acide méthanoïque est en excès ($1{,}00$ mol pour $0{,}50$ mol d'éthanol).

PIÈGE
Invoquer les 5 mL d'acide sulfurique au lieu de quatre gouttes : un catalyseur accélère la transformation mais ne modifie pas le rendement.

MÉTHODE
Pour optimiser le rendement d'une synthèse équilibrée, deux leviers : introduire un réactif en excès, ou éliminer un produit au cours de la transformation.

À LA CALCULATRICE



9 Relever une observation pendant l'expérience permettant de rendre compte du fait que le distillat est constitué de méthanoate d'éthyle.

Pendant la distillation, la température en tête de colonne se stabilise autour de 55 °C. Cette valeur est très proche de la température d'ébullition du méthanoate d'éthyle (54,3 °C) et nettement inférieure à celles de l'éthanol (78,5 °C), de l'eau (100,0 °C) et de l'acide méthanoïque (100,7 °C).

Le palier de température à 55 °C, voisin de 54,3 °C, montre que les vapeurs condensées sont celles de l'ester.

COMPRENDRE
Un palier de température en tête de colonne signale qu'une seule espèce passe dans le réfrigérant. La remontée de température annonce l'arrivée d'une espèce moins volatile : on arrête alors la récupération.

10 Déterminer la masse volumique du distillat et discuter le résultat obtenu.

Données utiles $m = 29{,}0$ g ; $V = 32$ mL ; méthanoate d'éthyle : $\rho = 0{,}91$ g · cm^{-3}

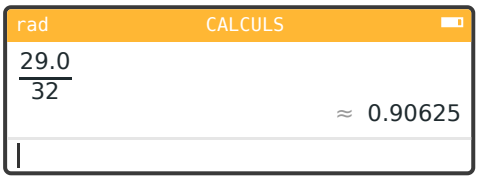
$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{29{,}0}{32} = 0{,}91 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} = 0{,}91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Cette valeur est égale à la masse volumique tabulée du méthanoate d'éthyle et différente de celles des autres espèces (0,79 ; 1,00 ; 1,22 g · cm^{-3}). Le résultat est compatible avec un distillat constitué de méthanoate d'éthyle.

$\rho = 0{,}91$ g · cm^{-3} : valeur identique à celle du méthanoate d'éthyle.

COMPRENDRE
Le volume 32 mL n'a que deux chiffres significatifs : le résultat aussi. L'accord est un indice, pas une preuve : un mélange pourrait avoir la même masse volumique.

À LA CALCULATRICE



11 Discuter la compatibilité du spectre infrarouge du distillat (figure 2) avec l'espèce chimique attendue dans le distillat.

Données utiles C=O ester : 1700 - 1740 cm^{-1} ; C-O ester : 1050 - 1300 cm^{-1} ; C-H : 2900 - 3100 cm^{-1} ; O-H en phase condensée : 3200 - 3400 cm^{-1} ; O-H d'un acide : 2500 - 3200 cm^{-1}

Bandes présentes sur le spectre :

- une bande forte et fine un peu au-dessus de 1700 cm^{-1} : liaison C=O d'un ester ;
- une bande forte vers 1200 cm^{-1} : liaison C-O d'un ester ;
- des bandes vers 3000 cm^{-1} : liaisons C-H.

Bandes absentes : aucune bande forte et large entre 3200 et 3400 cm^{-1} (pas de liaison O-H d'un alcool ou de l'eau), ni de bande large entre 2500 et 3200 cm^{-1} (pas de liaison O-H d'un acide carboxylique). Le distillat ne contient donc ni éthanol, ni eau, ni acide méthanoïque en quantité décelable.

Le spectre est compatible avec le méthanoate d'éthyle : bandes C=O et C-O d'un ester, aucune bande O-H.

PIÈGE
Attribuer les bandes fines vers 3000 cm^{-1} à une liaison O-H : une bande O-H est large. Les intervalles C=O se chevauchent : c'est la bande C-O et l'absence de O-H qui désignent l'ester.

MÉTHODE
Exploiter un spectre IR en deux temps : attribuer les bandes présentes à l'aide de la table, puis vérifier l'absence des bandes propres aux réactifs. Ici, pas de bande O-H : ni alcool ni acide.