Un ester utilisé en parfumerie

Bac S 2020 Antilles-Guyane (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Écrire les formules semi-développées de l'acide valérique et de l'acide 2-méthylbutanoïque. Donner le nom de l'acide valérique en nomenclature systématique.

Dans une formule topologique, chaque extrémité ou sommet de la ligne brisée est un atome de carbone, qui porte assez d'atomes d'hydrogène pour former quatre liaisons.

- Acide valérique : $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$
- Acide 2-méthylbutanoïque : $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$, le groupe CH_3 entre parenthèses étant porté par le carbone voisin du groupe carboxyle.

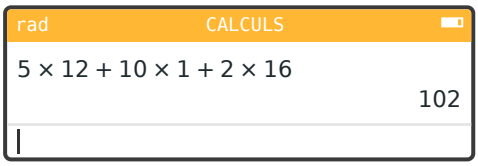
La chaîne de l'acide valérique compte cinq atomes de carbone, sans ramification, avec le groupe carboxyle en bout de chaîne.

L'acide valérique est l'**acide pentanoïque**.

PIÈGE
Le carbone du groupe $-COOH$ compte dans la chaîne et porte le numéro 1 : cinq carbones donnent « pentanoïque », et non « butanoïque ».

COMPRENDRE
Les deux acides ont la même formule brute $C_5H_{10}O_2$: ce sont des isomères de constitution. Leur masse molaire est bien $5 \times 12 + 10 \times 1 + 2 \times 16 = 102\ g \cdot mol^{-1}$, valeur du tableau.

À LA CALCULATRICE



1.2 Ces acides possèdent-ils des carbones asymétriques ? Justifier. Dans le cas où ils existent, dessiner en représentation de Cram les deux énantiomères.

Un carbone asymétrique est un carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupes d'atomes tous différents.

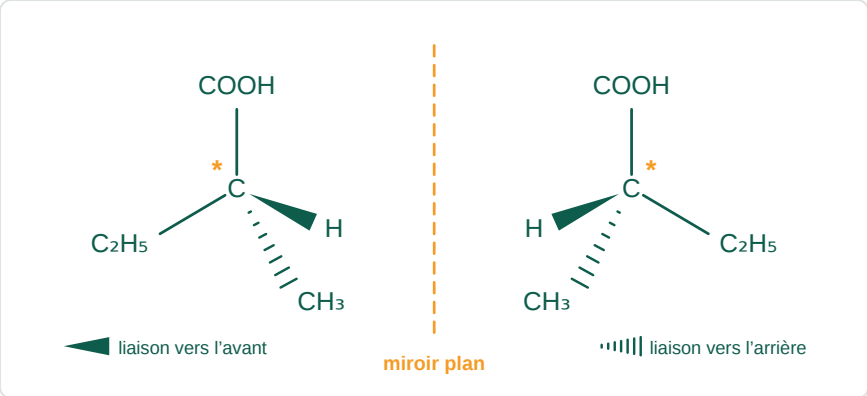
- Acide valérique : chaque carbone de la chaîne porte au moins deux atomes d'hydrogène, et le carbone du groupe carboxyle n'est pas tétraédrique. Il n'a **aucun** carbone asymétrique.
- Acide 2-méthylbutanoïque : le carbone n° 2 est lié à quatre groupes différents, $-H$, $-CH_3$, $-C_2H_5$ et $-COOH$. Il est asymétrique (noté C*). C'est le seul de la molécule.

La molécule est donc chirale : elle existe sous la forme de deux énantiomères, images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables (schéma).

Seul l'acide 2-méthylbutanoïque possède un carbone asymétrique : le carbone n° 2.

COMPRENDRE
Carbone asymétrique, énantiomères et représentation de Cram appartiennent à l'ancien programme de Terminale S ; ils ne sont plus exigibles dans le programme actuel de spécialité.

MÉTHODE
Pour dessiner deux énantiomères : placer C* au centre, deux liaisons dans le plan, une en avant (triangle plein), une en arrière (hachures). Puis tracer l'image dans un miroir, ou échanger seulement deux groupes.



1.2 · Les deux énantiomères de l'acide 2-méthylbutanoïque en représentation de Cram

1.3 Indiquer dans quel flacon se trouve l'acide valérique. Justifier précisément.

Données utiles figure 1 (flacon A) : doublet, triplet, quintuplet, sextuplet ; figure 2 (flacon B) : deux triplets, quintuplet, sextuplet, avec la courbe d'intégration ; le proton de $-\mathrm{COOH}$ n'apparaît pas.

Règle : des protons équivalents ayant n protons voisins (portés par les carbones voisins) donnent un signal de $n+1$ pics.

Acide valérique $\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COOH}$, de gauche à droite :

- $\mathrm{CH_3}$: 2 voisins, **triplet** (3 H) ;
- $\mathrm{CH_2}$: $3+2=5$ voisins, **sextuplet** (2 H) ;
- $\mathrm{CH_2}$: $2+2=4$ voisins, **quintuplet** (2 H) ;
- $\mathrm{CH_2}$ lié à $-\mathrm{COOH}$: 2 voisins, **triplet** (2 H).

On attend donc deux triplets, un quintuplet et un sextuplet, sans doublet : c'est le spectre de la figure 2. La courbe d'intégration le confirme : ses paliers sont dans les rapports 2, 2, 2 et 3 (de 2,4 ppm à 0,9 ppm).

Acide 2-méthylbutanoïque $\mathrm{CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH}$: le groupe $\mathrm{CH_3}$ porté par CH n'a qu'un voisin et donne un **doublet**, présent seulement sur la figure 1.

L'acide valérique est dans le **flacon B** ; le flacon A contient l'acide 2-méthylbutanoïque.

PIÈGE
Les voisins se comptent sur tous les carbones adjacents : le $\mathrm{CH_2}$ voisin de $\mathrm{CH_3}$ a $3+2=5$ voisins. Le proton de $-\mathrm{COOH}$ ne se couple pas, et le carbone du carboxyle ne porte aucun hydrogène.

COMPRENDRE
La spectroscopie de RMN du proton relève de l'ancien programme ; elle n'est plus au programme actuel de spécialité, qui conserve la spectroscopie infrarouge.

MÉTHODE
Un seul signal suffit parfois à trancher : ici le doublet. Il impose des protons n'ayant qu'un seul voisin, ce qui n'existe pas dans l'acide valérique. Chercher d'abord ce signal qui distingue les deux molécules.

2.1 Compléter l'équation chimique de la synthèse, avec les formules topologiques manquantes.

L'éthanol a pour formule $\mathrm{CH_3-CH_2-OH}$. L'ester formé garde la chaîne à cinq carbones de l'acide ; le groupe éthyle de l'alcool remplace l'hydrogène du groupe carboxyle :

$$\mathrm{C_4H_9-COOH + C_2H_5-OH \rightleftharpoons C_4H_9-COO-C_2H_5 + H_2O}$$

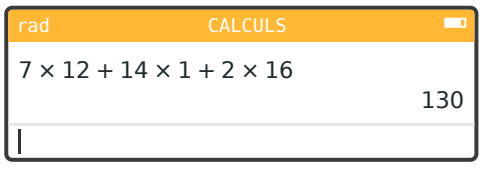
Les formules topologiques sont tracées sur le schéma.

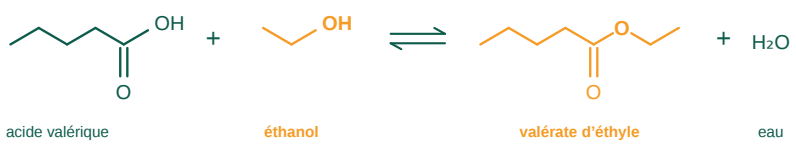
Valérate d'éthyle (pentanoate d'éthyle) : $\mathrm{CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3}$, de formule brute $\mathrm{C_7H_{14}O_2}$.

PIÈGE
En formule topologique, les atomes O s'écrivent, ainsi que le H du groupe OH. L'ester a un oxygène dans la chaîne, entre le carbone du $\mathrm{C=O}$ et le groupe éthyle.

COMPRENDRE
Vérification par les masses molaires : $102+46=130+18$. L'ester a bien $M=7\times12+14\times1+2\times16=130\ \mathrm{g\cdot mol^{-1}}$, valeur du tableau.

À LA CALCULATRICE





2.1 · Équation de la synthèse complétée (en orange : les formules à ajouter)

2.2 Expliquer les rôles du chauffage à reflux puis identifier, parmi les montages A, B et C, celui utilisé pour réaliser la synthèse.

- Chauffer : la température est un facteur cinétique. À température élevée, la transformation est plus rapide.
- À reflux : les vapeurs qui s'échappent du mélange se condensent dans le réfrigérant vertical et retombent dans le ballon. On chauffe ainsi sans perte de matière, ni des réactifs ni des produits.

Le montage à reflux comporte un ballon posé sur un chauffe-ballon et surmonté d'un réfrigérant à eau vertical, ouvert en haut. Les montages A et C ont un réfrigérant incliné qui conduit les vapeurs condensées vers un erlenmeyer : ce sont des montages de distillation (fractionnée pour A, simple pour C).

Le montage utilisé est le **montage B**.

PIÈGE
Deux rôles sont demandés, donc deux réponses : « accélérer » pour le chauffage, « éviter les pertes de matière » pour le reflux. Citer un seul des deux fait perdre des points.

COMPRENDRE
Le chauffage accélère la transformation mais ne la rend pas totale. L'acide sulfurique concentré joue le même rôle : c'est un catalyseur, il n'apparaît pas dans l'équation.

2.3 Schématiser et légender l'ampoule à décanter à la fin de la phase de décantation. Identifier, en justifiant, les positions relatives des deux phases.

Données utiles masses volumiques en $\mathrm{g \cdot mL^{-1}}$: eau salée 1,1 ; valérate d'éthyle 0,877 ; solubilité dans l'eau salée : faible pour l'ester, grande pour l'acide valérique et l'éthanol.

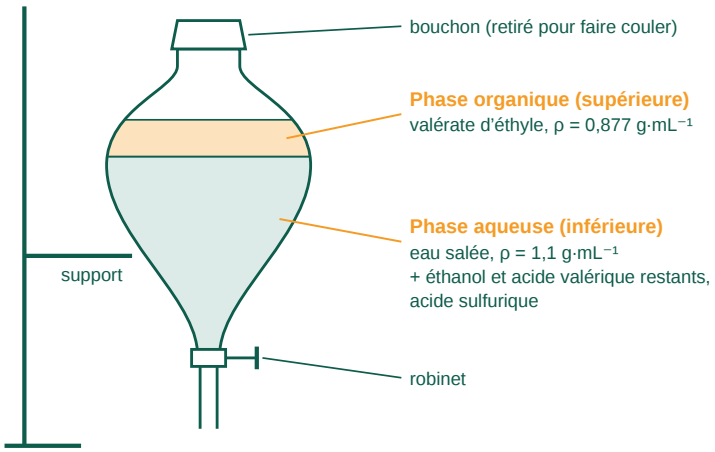
L'ester est peu soluble dans l'eau salée : il forme une phase organique distincte. L'éthanol et l'acide valérique qui n'ont pas réagi, très solubles dans l'eau salée, passent dans la phase aqueuse, avec l'acide sulfurique.

La phase la moins dense surnage. Or $\rho_{\text{ester}} = 0{,}877\ \mathrm{g \cdot mL^{-1}} < \rho_{\text{eau salée}} = 1{,}1\ \mathrm{g \cdot mL^{-1}}$.

La phase organique (ester) est **au-dessus**, la phase aqueuse (eau salée) **au-dessous**.

PIÈGE
Justifier par les masses volumiques, pas par les volumes : avec 200 mL d'eau salée pour 22 mL d'ester, la phase la plus volumineuse est ici en bas, mais ce n'est pas un argument.

COMPRENDRE
L'eau est salée et froide pour diminuer encore la solubilité de l'ester dans la phase aqueuse (relargage) : on en récupère davantage.



2.3 · Ampoule à décanter à la fin de la décantation

2.4 À partir de la valeur du rendement R, déterminer la quantité de matière d'ester qui aurait dû se former si la synthèse avait été totale.

Données utiles $m_{\text{ester,exp}} = 19{,}36$ g ; $M_{\text{ester}} = 130$ g · mol^{-1} ; $R = 87$ %

Quantité d'ester réellement obtenue :

$$n_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{ester,exp}}}{M_{\text{ester}}} = \frac{19{,}36}{130} = 0{,}149 \text{ mol}$$

Le rendement est le rapport de la quantité obtenue à la quantité maximale, celle d'une synthèse totale : $R = \dfrac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}}$, donc

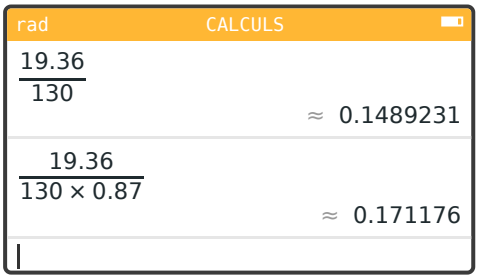
$$n_{\text{max}} = \frac{n_{\text{exp}}}{R} = \frac{m_{\text{ester,exp}}}{M_{\text{ester}} \times R} = \frac{19{,}36}{130 \times 0{,}87} = 0{,}171 \text{ mol}$$

$n_{\text{max}} \approx 0{,}17$ mol (valeur non arrondie : $0{,}171$ mol)

PIÈGE
Multiplier par R au lieu de diviser. Contrôle : la quantité maximale est forcément plus grande que la quantité obtenue ($0{,}171 > 0{,}149$). Et R s'écrit $0{,}87$ dans le calcul, pas 87.

COMPRENDRE
Le rendement n'a que deux chiffres significatifs : le résultat s'écrit $0{,}17$ mol. On garde $0{,}171$ mol pour les calculs suivants, afin de ne pas cumuler les arrondis.

À LA CALCULATRICE



2.5 Montrer que le volume d'éthanol nécessaire à la synthèse est $V_{\text{éthanol}} = 10$ mL et déterminer la masse d'acide valérique m_{acide} utilisée.

Données utiles $n_{\max} = 0{,}171$ mol (2.4) ; éthanol : $M = 46\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\rho = 0{,}789\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$; acide valérique : $M = 102\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

D'après l'équation, une mole d'acide et une mole d'éthanol donnent au plus une mole d'ester. Le mélange initial est équimolaire, donc :

$$n_{\text{éthanol}} = n_{\text{acide}} = n_{\max} = 0{,}171\ \text{mol}$$

Volume d'éthanol, avec $m = n \times M$ et $V = \dfrac{m}{\rho}$:

$$V_{\text{éthanol}} = \frac{n_{\text{éthanol}} \times M_{\text{éthanol}}}{\rho_{\text{éthanol}}} = \frac{0{,}171 \times 46}{0{,}789} = 9{,}97\ \text{mL}$$

Arrondi à deux chiffres significatifs, on retrouve bien $V_{\text{éthanol}} = 10$ mL.

Masse d'acide valérique :

$$m_{\text{acide}} = n_{\text{acide}} \times M_{\text{acide}} = 0{,}171 \times 102 = 17{,}4\ \text{g}$$

$V_{\text{éthanol}} = 9{,}97\ \text{mL} \approx 10\ \text{mL}$ (valeur attendue) et $m_{\text{acide}} \approx 17\ \text{g}$

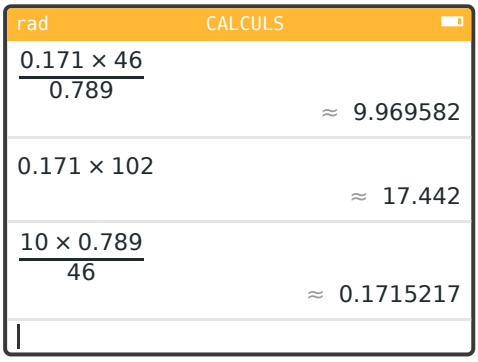
COMPRENDRE

Vérification en sens inverse : 10 mL d'éthanol pèsent 7,89 g, soit 0,172 mol, donc $0{,}172 \times 102 \approx 17$ g d'acide. Le résultat est donné avec deux chiffres significatifs, comme R.

MÉTHODE

Pour un liquide, passer de la quantité de matière au volume en deux temps : $m = n \times M$, puis $V = m/\rho$. Avec ρ en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ et m en g, le volume sort directement en mL.

À LA CALCULATRICE



2.6 Comment peut-on vérifier que le produit obtenu à l'issue de la synthèse est bien le valérate d'éthyle ?

Données utiles $m_{\text{ester,exp}} = 19{,}36\ \text{g}$; $V_{\text{ester}} = 22\ \text{mL}$; $\rho_{\text{ester}} = 0{,}877\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ (tableau)

On compare une propriété mesurée du produit à celle, connue, du valérate d'éthyle. Plusieurs méthodes conviennent :

- mesurer une grandeur caractéristique : masse volumique, température d'ébullition ou indice de réfraction, et la comparer à la valeur de référence ;
- réaliser un spectre : en infrarouge, on doit trouver la bande $\text{C}{=}\text{O}$ d'un ester et ne plus voir la bande large $\text{O}{-}\text{H}$ de l'acide et de l'alcool ; en RMN, le spectre doit correspondre à la formule de l'ester ;
- réaliser une chromatographie sur couche mince avec, comme témoin, du valérate d'éthyle du commerce : les taches doivent être à la même hauteur.

Les résultats du compte rendu permettent déjà un premier contrôle :

$$\rho_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{ester,exp}}}{V_{\text{ester}}} = \frac{19{,}36}{22} = 0{,}88\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

$\rho_{\text{exp}} = 0{,}88\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, en accord avec $0{,}877\ \text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$: le produit est compatible avec le valérate d'éthyle, à confirmer par un spectre.

COMPRENDRE

Une seule grandeur en accord ne prouve pas l'identité du produit : d'autres liquides ont une masse volumique proche. Un spectre apporte une preuve bien plus sûre, et renseigne aussi sur la pureté.

À LA CALCULATRICE

