L'acétate d'isoamyle

Bac S 2017 Amérique du Nord (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Donner les noms, en nomenclature officielle, de l'acide acétique et de l'alcool isoamylique.

Acide acétique : chaîne de deux atomes de carbone portant le groupe carboxyle, c'est l'**acide éthanoïque**.

Alcool isoamylique : la chaîne principale compte quatre atomes de carbone, numérotés à partir de celui qui porte le groupe hydroxyle (carbone 1) ; un groupe méthyle est fixé sur le carbone 3.

Acide acétique : acide éthanoïque ; alcool isoamylique : 3-méthylbutan-1-ol.

PIÈGE
Numéroter la chaîne depuis l'extrémité ramifiée donnerait « 2-méthylbutan-4-ol ». Le groupe caractéristique impose le sens : le carbone qui porte OH reçoit le plus petit indice possible.

1.2 Compléter le mécanisme de l'étape 2 à l'aide de flèches courbes, puis indiquer la catégorie de réaction de cette étape.

Données utiles électronégativités : $\chi(\mathrm{H}) = 2{,}2$; $\chi(\mathrm{C}) = 2{,}5$; $\chi(\mathrm{O}) = 3{,}4$

Deux flèches courbes (voir l'annexe) :

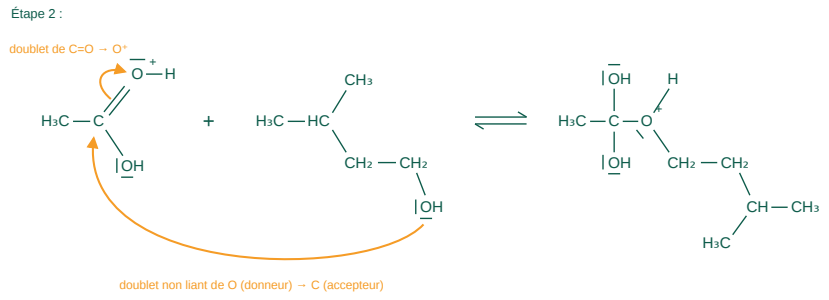
- la première part d'un doublet non liant de l'atome d'oxygène de l'alcool (site donneur) et pointe vers l'atome de carbone lié aux deux atomes d'oxygène (site accepteur) : la liaison $\mathrm{C-O}$ se forme ;
- la seconde part de la double liaison $\mathrm{C=O}$ et pointe vers l'atome d'oxygène chargé positivement : l'un des deux doublets de cette liaison devient un doublet non liant.

Deux espèces réagissent, une double liaison devient simple et un seul produit est obtenu.

L'étape 2 est une réaction d'addition.

PIÈGE
Une flèche courbe part toujours d'un doublet (liant ou non liant), jamais d'un atome ni d'une charge, et va vers le site accepteur. Tracée à l'envers, elle ne rapporte aucun point.

COMPRENDRE
L'oxygène est plus électronégatif que le carbone ($3{,}4 > 2{,}5$) : le carbone lié à deux atomes d'oxygène porte une charge partielle positive, il est accepteur de doublet. L'oxygène de l'alcool, avec ses doublets non liants, est donneur.



1.2 · Annexe complétée : flèches courbes de l'étape 2

1.3 Les ions $\mathrm{H^+}$ sont des catalyseurs. Que peut-on attendre lors d'une autre étape du mécanisme ?

Un catalyseur accélère la réaction sans figurer dans son équation : consommé lors d'une étape, il est restitué lors d'une autre.

L'ion $\mathrm{H^+}$ est consommé à l'étape 1.

Une étape ultérieure du mécanisme doit libérer un ion $\mathrm{H^+}$: le catalyseur est régénéré.

2.1 Compléter le schéma du montage (matériel, espèces chimiques). Identifier et justifier les éléments de sécurité du montage et ceux que doit utiliser le technicien.

Données utiles pictogrammes : alcool isoamylique inflammable et irritant ; acétate d'isoamyle inflammable ; acide acétique et acide sulfurique corrosifs

Schéma légendé : voir l'annexe.

Sécurité du montage :

- le support élévateur : en l'abaissant, on écarte tout de suite le chauffe-ballon en cas d'emballement ;
- le réfrigérant à boules, ouvert en haut : il condense les vapeurs (inflammables) qui retombent dans le ballon, sans surpression ;
- la potence et les pinces : elles maintiennent la verrerie ;
- la pierre ponce : elle régularise l'ébullition.

Protection du technicien : blouse, lunettes et gants (acides corrosifs), travail sous hotte et loin de toute flamme (espèces inflammables).

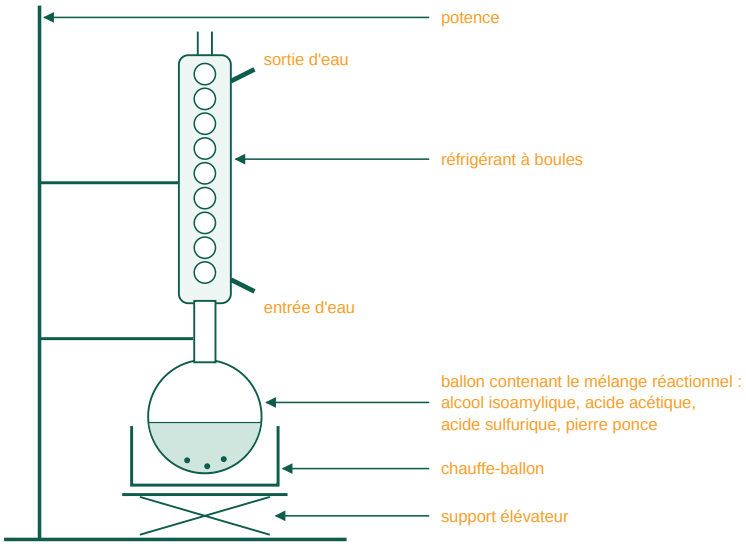
Montage à reflux : potence, réfrigérant à boules, ballon, chauffe-ballon, support élévateur ; équipement : blouse, lunettes, gants, hotte.

PIÈGE

Ne jamais boucher le haut du réfrigérant : un montage chauffé fermé monte en pression. L'eau entre par le bas et sort par le haut, pour que le réfrigérant reste entièrement rempli.

MÉTHODE

Pour justifier une sécurité, partir des pictogrammes du tableau : chaque danger (corrosif, inflammable, irritant) appelle une protection précise. Une liste d'équipements sans justification ne rapporte qu'une partie des points.



2.1 · Annexe complétée : montage de chauffage à reflux

2.2 Montrer que l'acide acétique est introduit en excès.

Données utiles acide acétique : $V_1 = 15$ mL, $\rho_1 = 1{,}05$ g · mL^{-1}, $M_1 = 60{,}1$ g · mol^{-1} ; alcool isoamylique : $V_2 = 20$ mL, $\rho_2 = 0{,}81$ g · mL^{-1}, $M_2 = 88{,}1$ g · mol^{-1}

Pour un liquide pur : $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{\rho V}{M}$.

Acide acétique : $n_1 = \dfrac{1{,}05 \times 15}{60{,}1} = 0{,}26$ mol

Alcool isoamylique : $n_2 = \dfrac{0{,}81 \times 20}{88{,}1} = 0{,}18$ mol

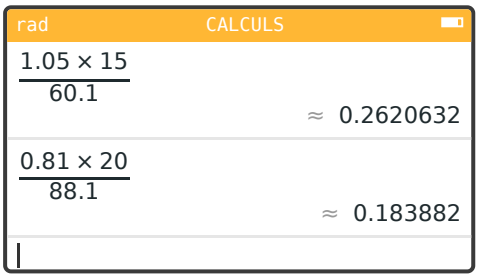
D'après l'équation, les deux réactifs réagissent mole à mole (nombres stœchiométriques égaux à 1). Or $n_1 > n_2$: l'alcool serait épuisé le premier.

$n_1 = 0{,}26$ mol $> n_2 = 0{,}18$ mol : l'alcool isoamylique est le réactif limitant, l'acide acétique est en excès.

PIÈGE
Comparer les volumes (20 mL contre 15 mL) ou les masses ferait conclure à l'envers. Seules les quantités de matière, rapportées aux nombres stœchiométriques, désignent le réactif limitant.

COMPRENDRE
Deux chiffres significatifs, comme les volumes (15 mL, 20 mL) et ρ_2. Garder la valeur complète en mémoire dans la calculatrice pour la suite.

À LA CALCULATRICE



2.3 Déterminer le volume d'ester attendu si la transformation était totale.

Données utiles $n_2 = 0{,}18$ mol (2.2) ; ester : $M_E = 130{,}2$ g · mol^{-1}, $\rho_E = 0{,}87$ g · mL^{-1}

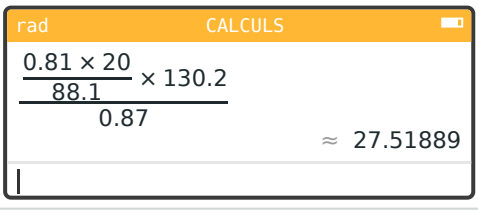
Si la transformation est totale, le réactif limitant (l'alcool) est entièrement consommé et il se forme une mole d'ester par mole d'alcool : $n_{E,\max} = n_2$.

$$V_{E,\max} = \frac{n_{E,\max} M_E}{\rho_E} = \frac{0{,}184 \times 130{,}2}{0{,}87} = 28 \text{ mL}$$

$V_{E,\max} = 28$ mL

PIÈGE
Reprendre la valeur arrondie $0{,}18$ mol conduit à 27 mL. On calcule avec la valeur non arrondie de n_2 et on n'arrondit que le résultat final.

À LA CALCULATRICE



2.4 Avec un mélange équimolaire, le rendement serait de 65 %. L'excès d'un réactif a-t-il permis d'améliorer le rendement ?

Données utiles $V_{E,\text{exp}} = 20{,}4$ mL ; $V_{E,\max} = 27{,}5$ mL (2.3, valeur non arrondie)

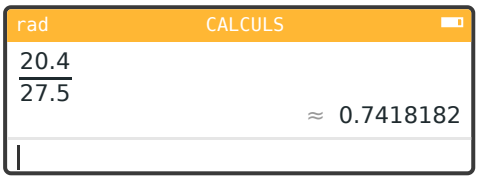
Le rendement est le rapport de la quantité d'ester obtenue à la quantité maximale attendue ; pour un même liquide, c'est aussi le rapport des volumes :

$$\eta = \frac{V_{E,\text{exp}}}{V_{E,\max}} = \frac{20{,}4}{27{,}5} = 0{,}74$$

$\eta = 74\ \% > 65\ \%$: introduire l'acide acétique en excès a amélioré le rendement.

COMPRENDRE
L'estérification est limitée : elle conduit à un état d'équilibre. Un réactif en excès déplace cet équilibre dans le sens de la formation de l'ester, ce qui augmente la part d'alcool transformée.

À LA CALCULATRICE



3.1 Justifier, à l'aide du spectre des ondes électromagnétiques, que le four appartient à la catégorie des fours à micro-ondes.

Données utiles $\nu = 2{,}45\ \text{GHz} = 2{,}45 \times 10^9\ \text{Hz}$; $c = 3{,}00 \times 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; domaine des micro-ondes : $10^{-3}\ \text{m} < \lambda < 1\ \text{m}$

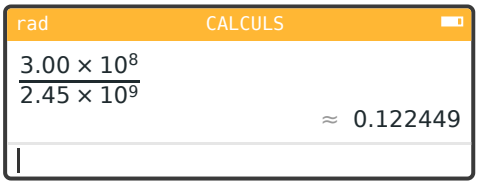
Longueur d'onde dans le vide du rayonnement émis :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3{,}00 \times 10^8}{2{,}45 \times 10^9} = 0{,}122\ \text{m}$$

$\lambda = 0{,}122$ m, compris entre 10^{-3} m et 1 m : le rayonnement appartient bien au domaine des micro-ondes.

PIÈGE
Laisser la fréquence en gigahertz : $1\ \text{GHz} = 10^9\ \text{Hz}$. La célérité c n'est pas rappelée dans l'énoncé, sa valeur est à connaître.

À LA CALCULATRICE



3.2 Déterminer l'énergie consommée par le four lors de la synthèse, puis la comparer à l'énergie apportée par le chauffage à reflux.

Données utiles $P = 800$ W ; $\Delta t = 30$ s ; chauffage à reflux : $E_{\text{reflux}} = 270$ kJ

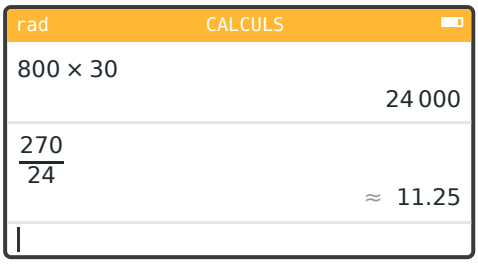
$$E = P \times \Delta t = 800 \times 30 = 2{,}4 \times 10^4\ \text{J} = 24\ \text{kJ}$$

Comparaison : $\dfrac{E_{\text{reflux}}}{E} = \dfrac{270}{24} \approx 11$

$E = 24$ kJ : le four à micro-ondes consomme environ 11 fois moins d'énergie que le chauffage à reflux.

MÉTHODE
« Comparer » deux grandeurs, c'est calculer leur rapport (ou leur écart) après les avoir exprimées dans la même unité, puis conclure par une phrase chiffrée.

À LA CALCULATRICE



3.3 Proposer une interprétation, au niveau microscopique, du chauffage par micro-ondes.

Données utiles $\chi(\mathrm{H}) = 2{,}2$; $\chi(\mathrm{O}) = 3{,}4$; le rayonnement de fréquence 2,45 GHz est absorbé par les molécules d'eau

La liaison $\mathrm{O}-\mathrm{H}$ est polarisée, car l'oxygène est nettement plus électronégatif que l'hydrogène : les molécules d'eau, comme celles d'alcool et d'acide acétique, sont polaires.

Ces molécules absorbent le rayonnement micro-ondes : l'énergie reçue les met en mouvement et leur agitation augmente. Par chocs, cette agitation se transmet à l'ensemble du mélange.

Les molécules polaires absorbent les micro-ondes ; l'agitation microscopique augmente, donc la température du mélange s'élève.

COMPRENDRE
La température mesure l'agitation des molécules. Ici l'énergie est déposée directement au cœur du mélange, alors qu'un chauffe-ballon chauffe d'abord la paroi du ballon : le chauffage par micro-ondes est donc bien plus rapide.

3.4 Présenter des arguments justifiant l'intérêt du four à micro-ondes pour cette synthèse, dans le cadre de la chimie verte.

Données utiles micro-ondes : 24 kJ (3.2), 30 s, rendement 80 %, mélange équimolaire ; reflux : 270 kJ, 30 min, rendement 74 % (2.4), acide en excès

- Énergie : 24 kJ au lieu de 270 kJ, pour une irradiation de 30 s au lieu de 30 min de chauffage. Le principe 6 (amélioration du rendement énergétique) est respecté.
- Rendement : 80 % contre 74 %, obtenu avec un mélange équimolaire. Davantage de réactifs sont transformés en ester et aucun excès d'acide acétique, corrosif, ne reste à éliminer : moins de déchets (principe 1, prévention).

La synthèse par micro-ondes est plus économe en énergie, plus rapide, et produit moins de déchets pour un meilleur rendement : elle s'inscrit dans la chimie verte.

MÉTHODE
Dans une question de synthèse, chaque argument associe une valeur tirée de l'exercice (énergie, durée, rendement) à un principe cité par son numéro ou son nom. Deux arguments chiffrés valent mieux qu'une liste de principes.