Une odeur d'ananas

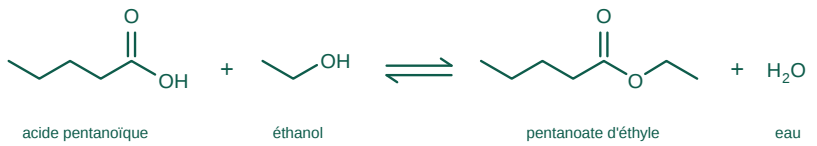
Bac S 2017 Amérique du Sud (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'ester à partir d'acide pentanoïque et d'éthanol, en formules topologiques.

On applique l'équation générale avec R^1 = chaîne à 4 carbones (acide pentanoïque) et R^2 = groupe éthyle (éthanol) : il se forme un ester et de l'eau.

L'équation en formules topologiques est tracée sur la figure ci-dessous.

$\mathrm{C_5H_{10}O_2 + C_2H_6O \rightleftharpoons C_7H_{14}O_2 + H_2O}$: l'ester formé est le pentanoate d'éthyle.



acide pentanoïque — éthanol — pentanoate d'éthyle — eau

1.1 · Équation de la synthèse en formules topologiques

PIÈGE
Oublier la molécule d'eau, ou écrire une flèche simple : la réaction est limitée, le sujet la note avec une double flèche.

MÉTHODE
En formule topologique, chaque extrémité ou sommet de la ligne brisée est un carbone ; on n'écrit que les hétéroatomes (ici O) et les H qu'ils portent. Compter les sommets : 5 pour l'acide, 2 pour l'alcool, 5 + 2 pour l'ester.

1.2 Quelles informations du spectre infrarouge du produit permettent de savoir si la réaction a bien eu lieu ?

Données utiles O–H (alcool) : 3200 à 3400 $\mathrm{cm^{-1}}$; O–H (acide) : 2500 à 3200 $\mathrm{cm^{-1}}$; C=O : 1650 à 1750 $\mathrm{cm^{-1}}$; C–O : 1050 à 1450 $\mathrm{cm^{-1}}$

Sur le spectre du produit, on relève :

- une bande fine et très intense vers 1740 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaison C=O ;
- une bande intense vers 1200 $\mathrm{cm^{-1}}$: liaison C–O ;
- aucune bande large entre 2500 et 3400 $\mathrm{cm^{-1}}$: pas de liaison O–H, ni celle d'un alcool, ni celle d'un acide carboxylique.

Les seules bandes vers 2900–3000 $\mathrm{cm^{-1}}$ sont fines : ce sont les liaisons C–H.

Le produit possède C=O et C–O mais plus de O–H : c'est bien un ester, débarrassé de l'acide et de l'alcool. La réaction a eu lieu.

COMPRENDRE
La bande C=O seule ne prouve rien : l'acide pentanoïque de départ en possède une aussi. L'argument décisif est la disparition des bandes larges O–H des deux réactifs.

1.3.1 Reproduire l'étape du mécanisme, ajouter les doublets non liants manquants et représenter la ou les flèches courbes.

Données utiles électronégativités : H 2,1 ; C 2,5 ; O 3,5

Doublets non liants : un atome O engagé dans deux liaisons porte 2 doublets non liants ; un atome O chargé $+$, engagé dans trois liaisons, n'en porte qu'un.

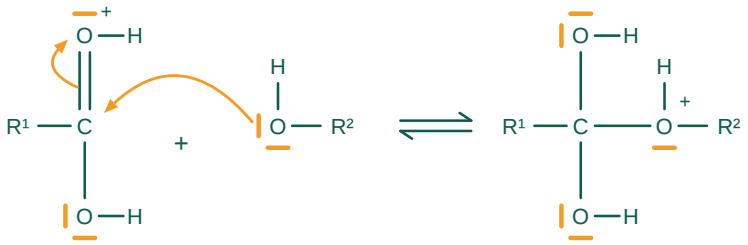
Site donneur : l'atome O de l'alcool (doublets non liants). Site accepteur : l'atome C lié à deux atomes O plus électronégatifs que lui (3,5 contre 2,5), donc appauvri en électrons.

- Première flèche : d'un doublet non liant du O de l'alcool vers l'atome C ; elle forme la liaison C–O.
- Seconde flèche : de la double liaison C=O vers l'atome O^+ ; un des deux doublets de la liaison double devient un doublet non liant.

Deux flèches courbes, chacune partant d'un doublet et pointant vers un atome accepteur (figure ci-dessous).

PIÈGE
Faire partir une flèche d'un atome ou de la charge $+$. Une flèche courbe part toujours d'un doublet (liant ou non liant) et arrive sur l'atome qui le reçoit.

COMPRENDRE
Sans la seconde flèche, le carbone aurait cinq liaisons. Vérification : la charge globale $+$ est conservée, elle passe du O de l'acide au O venu de l'alcool.



1.3.1 · Étape du mécanisme : en orange, les doublets non liants ajoutés et les deux flèches courbes

1.3.2 À quelle catégorie de réaction appartient cette étape ?

Deux espèces s'assemblent en une seule, sans autre produit, et la double liaison C=O devient une liaison simple.

Cette étape est une réaction d'**addition**.

MÉTHODE
Addition : des atomes se fixent sur une liaison multiple, un seul produit. Élimination : départ d'un groupe et création d'une liaison multiple. Substitution : un groupe en remplace un autre, deux produits.

2.1 À l'aide du cahier de laboratoire et des réactifs disponibles, déterminer l'acide carboxylique utilisé.

Données utiles $V_{\text{alcool}} = 10{,}5$ mL ; $V_{\text{acide}} = 16{,}5$ mL ; éthanol : $M = 46{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $d = 0{,}79$; acide propanoïque : $M = 74{,}1\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $d = 0{,}99$; acide butanoïque : $M = 88{,}0\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $d = 0{,}96$; $\rho_{\text{eau}} = 1{,}00\ \text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$

Le seul alcool du laboratoire est l'éthanol. D'après l'équation, 1 mol d'acide réagit avec 1 mol d'alcool : des proportions stœchiométriques imposent $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}}$.

Pour un liquide de densité d : $m = \rho V = d\,\rho_{\text{eau}}\,V$, donc $n = \dfrac{m}{M} = \dfrac{d\,\rho_{\text{eau}}\,V}{M}$.

Éthanol : $n_{\text{alcool}} = \dfrac{0{,}79 \times 1{,}00 \times 10{,}5}{46{,}0} = 0{,}18\ \text{mol}$

On calcule la quantité contenue dans 16,5 mL de chacun des deux acides :

- acide propanoïque : $n = \dfrac{0{,}99 \times 1{,}00 \times 16{,}5}{74{,}1} = 0{,}22\ \text{mol}$
- acide butanoïque : $n = \dfrac{0{,}96 \times 1{,}00 \times 16{,}5}{88{,}0} = 0{,}18\ \text{mol}$

Seul l'acide butanoïque donne la même quantité que l'éthanol.

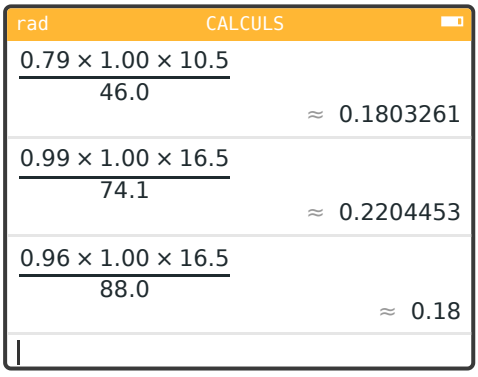
$n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 0{,}18\ \text{mol}$: l'acide utilisé est l'**acide butanoïque**.

PIÈGE
Comparer directement les volumes ou les masses. « Proportions stœchiométriques » porte sur les quantités de matière ; il faut passer par d puis par M, avec V en mL si ρ_{eau} est en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$.

COMPRENDRE
Les densités n'ont que deux chiffres significatifs : les quantités s'écrivent 0,18 mol et 0,22 mol. L'écart entre les deux acides (plus de 20 %) reste bien supérieur à cette imprécision.

COMPRENDRE
Le tableau du sujet donne C_3H_6O pour l'acide propanoïque : c'est une coquille, la formule est $C_3H_6O_2$, en accord avec la masse molaire indiquée. Cela ne change rien au calcul.

À LA CALCULATRICE



2.2 Indiquer les précautions à prendre lors du prélèvement des réactifs. Justifier.

D'après les pictogrammes :

- l'acide butanoïque et l'acide sulfurique concentré sont corrosifs : blouse fermée, gants et lunettes de protection, prélèvement sous hotte ;
- l'éthanol est inflammable : aucune flamme ni source de chaleur à proximité, flacon rebouché aussitôt.

Blouse, gants, lunettes et hotte (espèces corrosives) ; travail loin de toute flamme (éthanol inflammable).

MÉTHODE
Une précaution se justifie toujours par un danger lu sur le pictogramme : nommer l'espèce, son danger, puis la protection adaptée.

2.3 Pourquoi chauffe-t-on à reflux ?

Chauffer : la température est un facteur cinétique, la transformation est plus rapide à chaud.

À reflux : les vapeurs qui s'échappent du mélange (l'éthanol bout dès 79 °C) se liquéfient dans le réfrigérant et retombent dans le ballon.

Le chauffage à reflux accélère la réaction sans perte de matière.

PIÈGE

Écrire que le chauffage « augmente le rendement ». Ici il réduit seulement la durée de la synthèse ; l'acide sulfurique, catalyseur, joue le même rôle.