

DEVOIR SURVEILLE N°12 PHYSIQUE-CHIMIE

Série S

DURÉE DE L'ÉPREUVE : 1h00

L'usage d'une calculatrice EST autorisé

Exercice 1: D'UNE ODEUR ÂCRE À UNE ODEUR FRUITÉE (9 points)

Les esters ont souvent une odeur agréable. On les trouve naturellement dans les fruits dont ils sont souvent responsables de l'arôme. La parfumerie et l'industrie alimentaire utilisent aussi les esters et les obtiennent par extraction ou par synthèse.

Ester	Odeur
méthanoate d'éthyle	fruitée
méthanoate de butyle	fruitée
éthanoate de méthyle	fruitée
éthanoate de propyle	poire

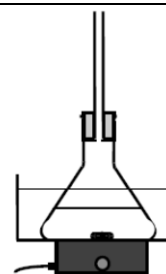
Ester	Odeur
éthanoate de butyle	pomme
éthanoate d'octyle	orange
propanoate d'éthyle	fraise
butanoate d'éthyle	ananas

De tous temps, certains « nez » éduqués ont été capables de distinguer des odeurs très voisines et d'identifier ainsi des esters. De nos jours, les espèces organiques peuvent être identifiées par des méthodes spectroscopiques (infrarouge, résonance magnétique nucléaire, etc.).

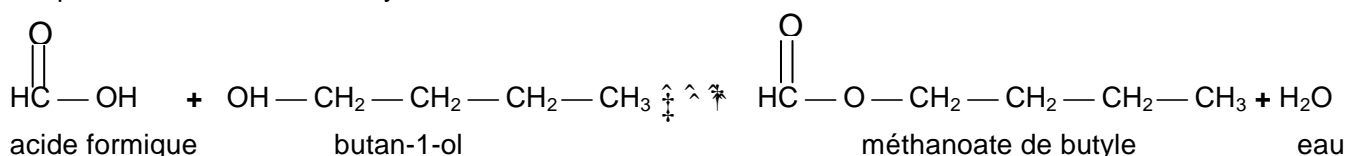
Il est relativement aisé de passer d'un produit ayant une odeur âcre, comme l'acide formique, à l'odeur fruitée d'un ester. C'est ce qu'illustre le protocole décrit ci-après de la synthèse du méthanoate de butyle à partir de l'acide formique.

Protocole

Préparer un bain-marie à une température d'environ 50 °C. Sous la hotte, verser dans un erlenmeyer 7,5 mL d'acide formique, puis 18,0 mL de butan-1-ol, ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Surmonter l'erlenmeyer contenant le mélange d'un réfrigérant à air, le placer dans le bain-marie et assurer une agitation douce.



L'équation de la réaction de synthèse est :



On se propose d'étudier les caractéristiques de la synthèse du méthanoate de butyle à partir de l'acide formique puis d'identifier des esters.

Le candidat utilisera ses connaissances ainsi que les informations fournies en pages 3, 4 et 5.

1. Réaction de synthèse du méthanoate de butyle et son mécanisme

1.1. Quel est le nom en nomenclature officielle de l'acide formique ?

1.2. Recopier l'équation de la réaction de synthèse étudiée en utilisant une écriture topologique. Encadrer les groupes caractéristiques et nommer les fonctions correspondantes.

1.3. Décrire la modélisation de l'étape (a) du mécanisme réactionnel dans le **document 1**.

1.4. Après avoir recopié les étapes (c) et (e), compléter chaque étape à l'aide des flèches courbes nécessaires. Pour chacun des cas, indiquer s'il s'agit d'une formation ou d'une rupture d'une liaison.

1.5. Comment peut-on expliquer l'existence des charges positives portées par les atomes d'oxygène et de carbone dans l'étape (e) ?

2. Optimisation du protocole de synthèse

2.1. Le mélange de réactifs dans le protocole décrit est-il stœchiométrique ? Justifier.

2.2. Identifier dans le **document 2**, la courbe correspondant au protocole décrit. Justifier.

2.3. Déterminer le rendement de la synthèse dans le cas de ce protocole.

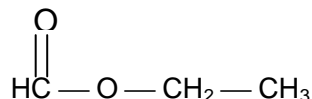
2.4. Effectuer une analyse détaillée de l'influence des conditions expérimentales sur la synthèse du méthanoate de butyle.

2.5. Présenter les conditions optimales de la synthèse du méthanoate de butyle et les justifier.

3. Identification d'esters

La distinction des esters par l'odeur peut être incertaine, en particulier dans le cas du méthanoate d'éthyle et de l'éthanoate de méthyle.

La formule semi-développée du méthanoate d'éthyle est :



3.1. Indiquer la formule semi-développée de l'éthanoate de méthyle.

3.2. La spectroscopie IR permet-elle de distinguer l'éthanoate de méthyle du méthanoate d'éthyle ? Justifier.

3.3. Associer chacun des spectres du **document 3** à l'ester correspondant. Justifier.

DOCUMENTS DE L'EXERCICE II

Données :

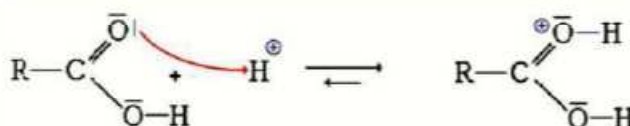
- masse molaire moléculaire et densité :

Espèce chimique	Masse molaire moléculaire (g.mol ⁻¹)	Densité
acide formique	46,0	1,22
butan-1-ol	74,0	0,81

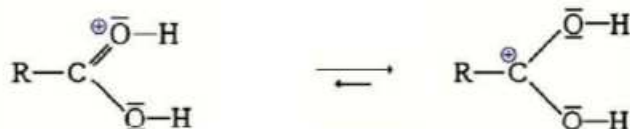
- masse volumique de l'eau : $\rho_{eau} = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$;
- numéros atomiques $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$.

Document 1. Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanoate de butyle

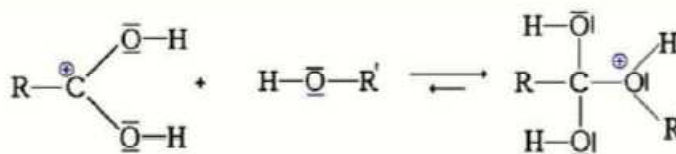
Étape (a) :



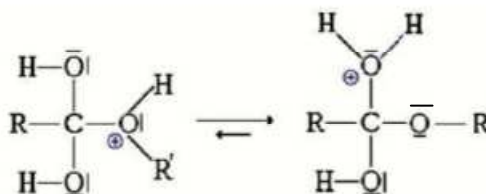
Étape (b) :



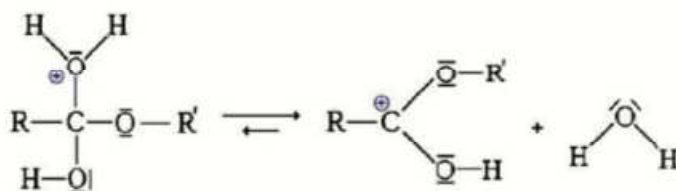
Étape (c) :



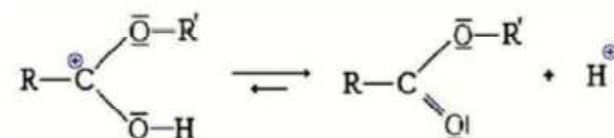
Étape (d) :



Étape (e) :



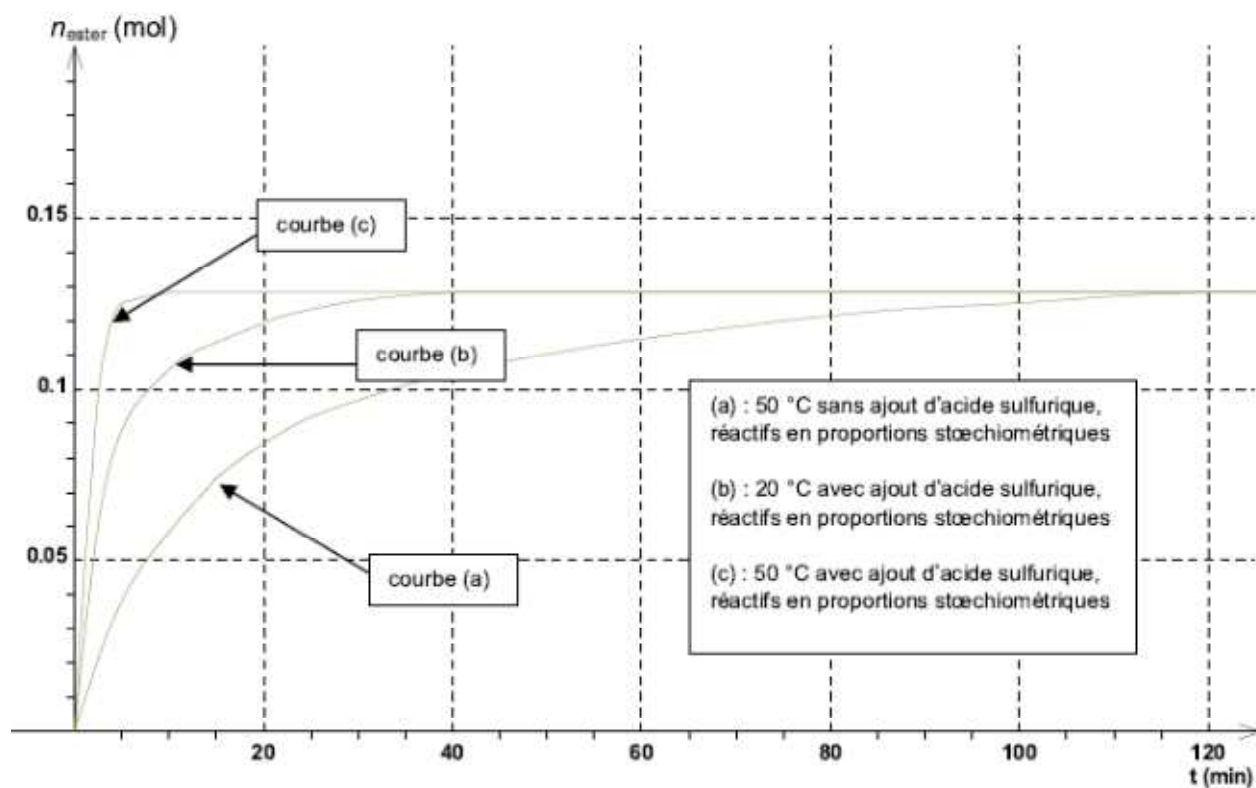
Étape (f) :



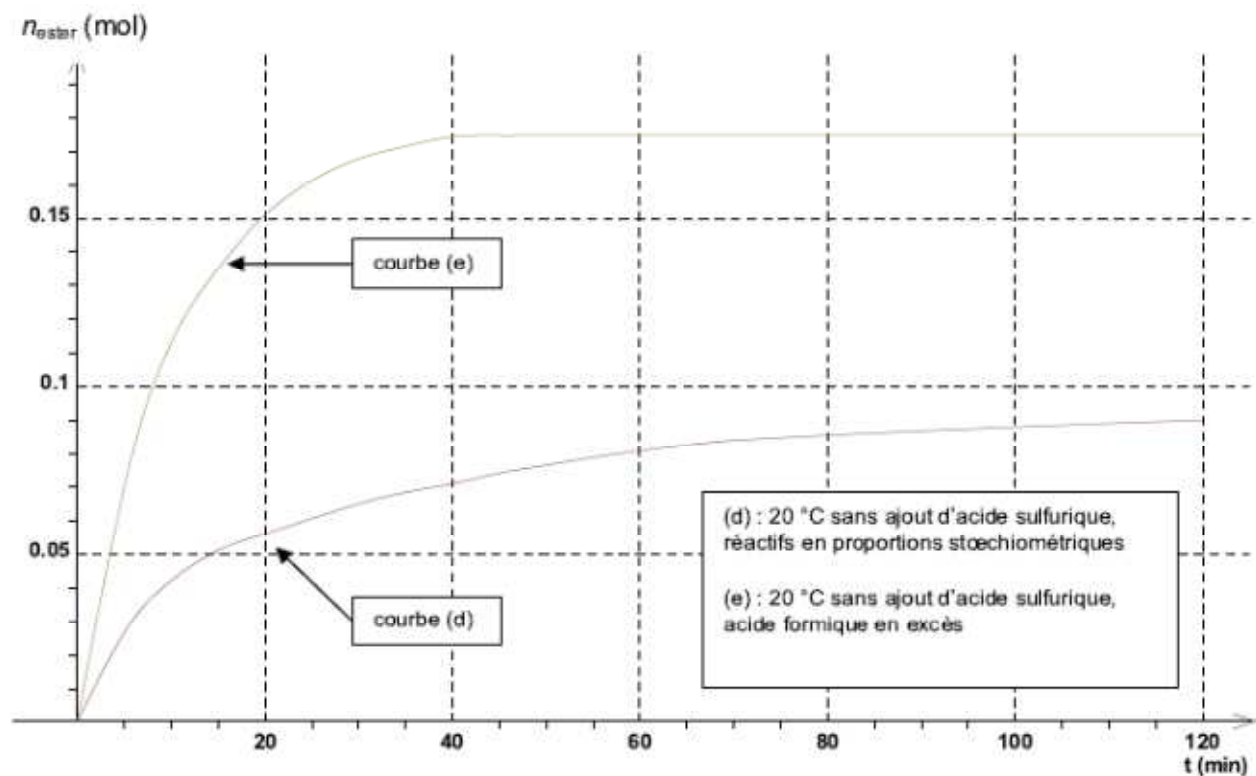
Document 2. Etude expérimentale de la synthèse du méthanoate de butyle

Pour optimiser cette synthèse, des études expérimentales sont menées dans différentes conditions. La quantité initiale de butan-1-ol utilisée est celle du protocole. Les résultats sont représentés par les graphiques ci-dessous :

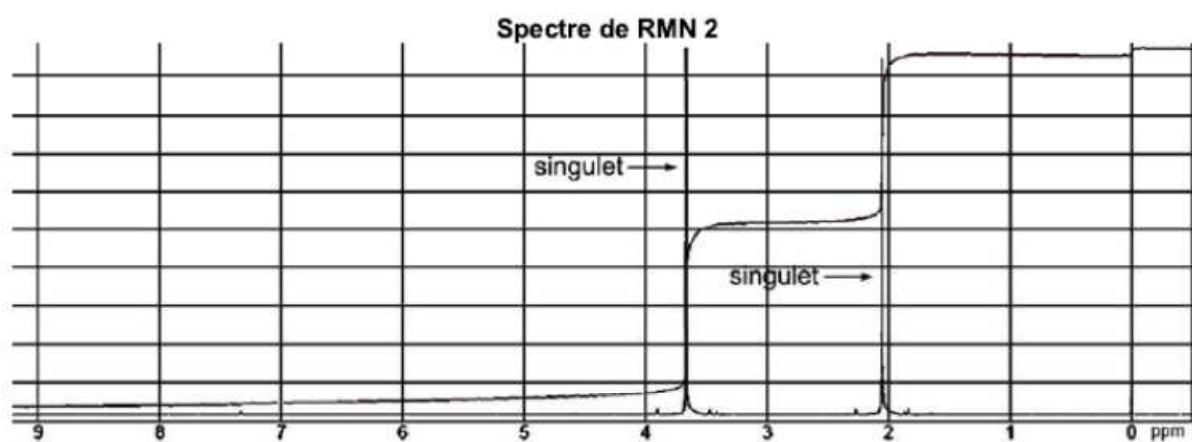
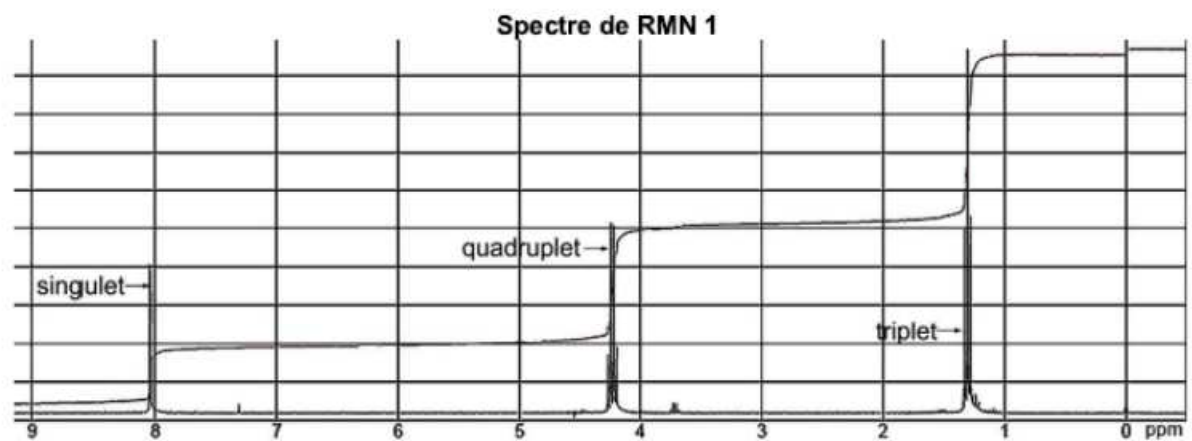
Document 2.a.



Document 2.b

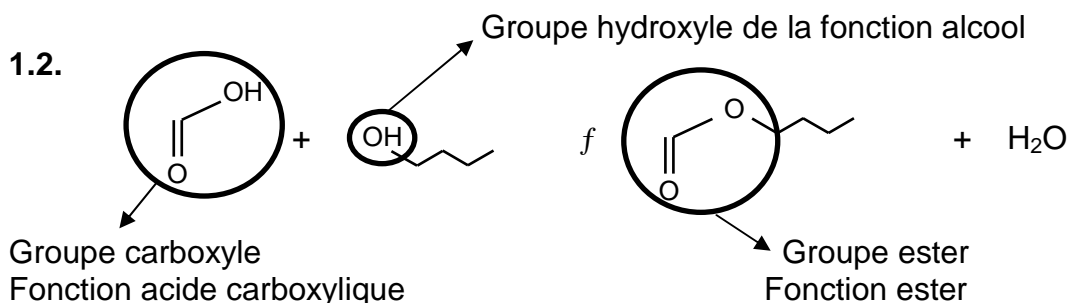


Document 3. Spectres de RMN du proton de l'éthanoate de méthyle et du méthanoate d'éthyle



Exercice 1: D'UNE ODEUR ÂCRE À UNE ODEUR FRUITÉE (9 points)**1. Réaction de synthèse du méthanoate de butyle et son mécanisme**

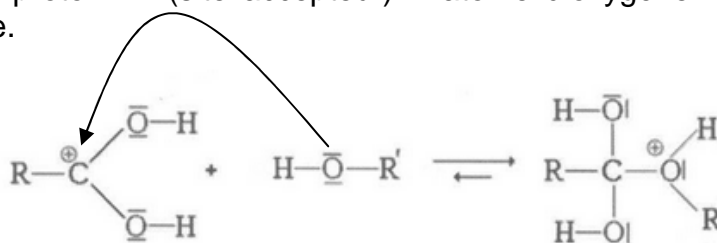
1.1. L'acide formique a pour formule HCOOH , il contient un seul atome de carbone, c'est l'acide méthanoïque.



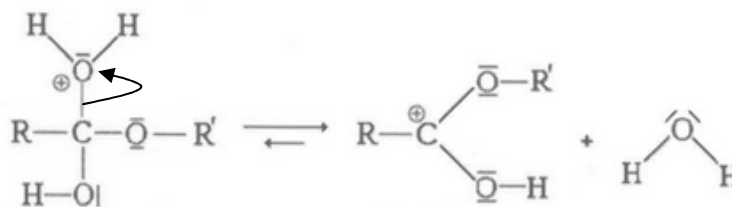
1.3. Au cours de l'étape (a) un doublet non-liant de l'atome d'oxygène (site donneur) va permettre de former une liaison avec le proton H^+ (site accepteur). L'atome d'oxygène va se trouver ainsi porteur d'une charge positive.

1.4. Étape (c)

Il s'agit de la formation d'une liaison.

**Étape (e)**

Il s'agit de la rupture d'une liaison.



1.5. Le numéro atomique du carbone est $Z(\text{C}) = 6$.

Sa structure électronique est $(\text{K})^2 (\text{L})^4$, l'atome C possède 4 électrons célibataires sur sa couche électronique externe. Or sur la formule semi-développée présentée dans l'étape (e), on ne voit que 3 liaisons covalentes simples ($= 3 e^-$) autour du C : il a perdu un électron.

Le numéro atomique de l'oxygène est $Z(\text{O}) = 8$.

Sa structure électronique est $(\text{K})^2 (\text{L})^6$, l'atome O possède 2 électrons célibataires et 2 doublets non liants sur sa couche électronique externe. La formule semi-développée montre 3 liaisons covalentes simples ($= 3 e^-$) et un doublet non liant ($= 2 e^-$), donc O est entouré de seulement 5 électrons, il en a perdu un.

2. Optimisation du protocole de synthèse

2.1. Le mélange introduit est stœchiométrique si on a introduit les mêmes quantités de matière de chacun des réactifs (les coefficients stœchiométriques étant égaux à 1).

$$\text{Quantité d'acide formique introduite initialement : } n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{\rho_1 \cdot V_1}{M_1}$$

$$\text{Or } d_1 = \frac{\rho_1}{\rho_{\text{eau}}} \text{ alors } \rho_1 = d_1 \cdot \rho_{\text{eau}} \text{ donc } n_1 = \frac{d_1 \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V_1}{M_1} \quad n_1 = \frac{1,22 \times 1,0 \times 7,5}{46,0} = \mathbf{0,20 \text{ mol}}$$

Quantité de butan-1-ol introduite initialement : $n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{d_2 \cdot \rho_{eau} \cdot V_2}{M_2}$

$$n_2 = \frac{0,81 \times 1,0 \times 18,0}{74,0} = \mathbf{0,20 \text{ mol}}$$

Le mélange est bien stœchiométrique.

2.2. Le protocole indique un bain-marie à une température de 50°C, en présence d'acide sulfurique concentré (catalyseur). On a donc un mélange stœchiométrique, avec catalyseur et un chauffage de 50°C, soit la **courbe (c)**.

2.3. Le rendement de la synthèse est $\eta = \frac{m_{\text{expérimentale}}}{m_{\text{attendue}}} = \frac{n_{\text{expérimentale}}}{n_{\text{attendue}}}$

Le mélange est stœchiométrique donc on obtiendra, au maximum, $n_1 = n_2 = n$ mol d'ester. D'après la courbe (c), la quantité d'ester obtenue est de 0,13 mol.

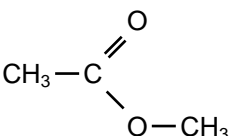
$$\eta = \frac{0,13}{0,20} = 0,65 = 65\%$$

2.4. Trois facteurs influencent la synthèse de l'ester :

- la température : si on compare les courbes (c) et (b), le même état final d'équilibre est atteint plus rapidement en chauffant (50°C).
- la présence du catalyseur : on compare les courbes (a) et (c) : le même état final d'équilibre est atteint plus rapidement en utilisant un catalyseur.
- l'excès d'un des réactifs : si on compare les courbes (e) et (d), on voit sur la courbe (e) que l'état final d'équilibre est atteint plus vite et la quantité finale d'ester formée est plus importante. L'excès d'un réactif favorise la formation de l'ester.

2.5. Si on veut augmenter le rendement il faut mettre un réactif en excès, si on veut atteindre plus vite l'état final d'équilibre (= diminuer la durée de réaction) il faut chauffer (vers 50°C) et enfin il faut utiliser un catalyseur.

3. Identification des esters.

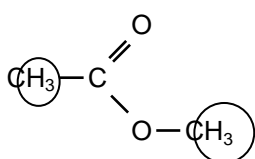
3.1. Molécule d'éthanoate de méthyle : 

3.2. Le méthanoate d'éthyle et l'éthanoate de méthyle possèdent le même groupe caractéristique ester ce qui provoquera la même bande d'absorption en spectroscopie IR, on ne pourra donc pas différencier ces deux molécules.

3.3. La molécule d'éthanoate de méthyle présente deux groupes d'atomes d'hydrogène équivalents, donc son spectre présente deux signaux alors que la molécule de méthanoate d'éthyle présente trois groupes d'atomes d'hydrogène équivalents, soit trois signaux.

Le spectre de RMN 1 correspond au méthanoate d'éthyle et le spectre de RMN 2 à l'éthanoate de méthyle.

éthanoate de méthyle



méthanoate d'éthyle

