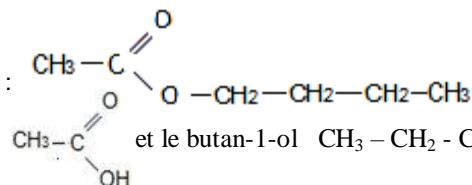


Bac S 2013. Correction. Centres étrangers. L'estérification (8 points)

1. Mécanisme.

1.1. (0,5pt) L'éthanoate de butyle a pour formule semi-développée :



(0,5pt) Il a été formé lors de la réaction entre l'acide éthanoïque et le butan-1-ol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$

1.2. (0,75 pt) $\text{R}_1\text{COOH} + \text{R}_2\text{OH} \rightleftharpoons \text{R}_1\text{COOR}_2 + \text{H}_2\text{O}$ Il s'agit d'une réaction de **substitution** car le OH du groupe carboxyle de l'acide carboxylique a été substitué par le groupe O-R₂ soit O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₃ de l'alcool.

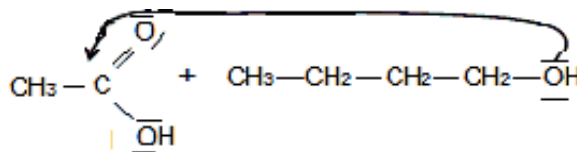
1.3. Pour l'acide éthanoïque :

(0,25 pt) L'atome de carbone lié aux atomes d'oxygène est partiellement chargé positivement car l'électronégativité de l'élément C est inférieure à celle de l'élément O.

(0,25 pt) Cet atome C est un site accepteur de doublet d'électrons.

Pour le butan-1-ol : (0,5 pt) L'atome d'oxygène avec ses deux doublets non liants est un site donneur de doublets d'électrons.

(0,25 pt) On peut imaginer comme première étape, le transfert de doublet schématisé par la flèche courbe ci-après :



2. Synthèse.

2.1. (0,75 pt) L'estérification est réalisée avec un montage de chauffage à reflux. Le chauffe-ballon permet d'agir sur le facteur cinétique qu'est la température : le chauffage permet de diminuer la durée de la réaction.

Le réfrigérant à boules permet de condenser les vapeurs qui retournent dans le mélange réactionnel, ce qui maintient constant le volume du milieu réactionnel : il y a ainsi conservation de la quantité de matière globale.

2.2. (0,5 pt) Le protocole proposé a pour objectif d'étudier la cinétique de la réaction d'estérification. Il s'agit d'une « trempé » du système réactionnel. La diminution de la température augmente fortement la durée de réaction (diminution de la vitesse). Combinée à la dilution, la réaction d'estérification s'arrête.

Ainsi lors de l'étape 1, les réactifs en contact ne réagissent quasiment pas. On choisit l'instant de début de réaction.

Lors de l'étape 2, la réaction d'estérification au sein du prélèvement qui pourrait se poursuivre est bloquée par le refroidissement. Le titrage reflétera bien la composition du système chimique à la date du prélèvement.

2.3. Calculons les quantités de matière des réactifs, afin de déterminer le réactif limitant. $n = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M}$ avec ρ en g.ml⁻¹ ; V en mL

(0,25 pt) Quantité de matière d'alcool initiale : On a introduit un volume V = 44,8 mL d'alcool. $n = \frac{0,81 \cdot 44,8}{74} = \mathbf{0,49 \text{ mol}}$ d'alcool

(0,25 pt) Quantité de matière d'acide initiale : On a introduit un volume V = 28 mL d'acide. $n' = \frac{1,05 \cdot 28}{60} = \mathbf{0,49 \text{ mol}}$ d'acide.

(0,25 pt) Réactif limitant : Le mélange réactionnel est équimolaire (il contient la même quantité de chaque réactif), ainsi les proportions stœchiométriques de l'équation de la réaction sont respectées. Il n'y a pas de réactif en excès, ni en défaut.

D'après l'équation de la réaction, une mole d'acide fournit une mole d'ester.

(0,25 pt) On obtiendrait **0,49 mol d'ester** si la réaction était totale.

2.4. (0,5 pt) **Expliquer** : « La solution d'hydroxyde de sodium permet de doser l'acide éthanoïque. ». Cela est vrai si la réaction de la base HO⁻ avec l'acide CH₃COOH est totale, rapide, unique. C'est le cas. On remarque que l'acide est miscible avec la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, ce qui facilite la réaction. De plus il faut que les ions H₃O⁺ apportés par l'acide sulfurique soient présents en quantité négligeable face à la quantité d'acide éthanoïque.

(0,25 pt) **Expliquer** : « Le titrage de l'acide éthanoïque par la solution d'hydroxyde de sodium permet de déterminer la quantité d'ester formée. ». Equation du titrage de l'acide éthanoïque restant : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$.

A l'équivalence : $\frac{n(\text{CH}_3\text{COOH})}{1} = \frac{n(\text{HO}^-)}{1}$ soit $n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{restant}} = n_{\text{HO}^- \text{ versé}} = C_B V_E$.

Connaissant $n(\text{CH}_3\text{COOH})_{\text{restant}}$, on en déduit x : avancement de la réaction qui représente aussi n_{ester} formé : il disparaît autant d'acide qu'il ne se forme d'ester soit x mol.

équation chimique		alcool	+	acide	\rightleftharpoons	ester	+	eau	
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)							
État initial	x = 0	n		n'		0		0	
En cours de transformation	x	n - x		n' - x = n(CH ₃ COOH) _{restant}		x		x	
État final	x _{final}	n - x _{final}		n' - x _{final}		x _{final}		x _{final}	

2.5. (0,25 pt) **La température influence l'évolution temporelle d'une réaction chimique** : La comparaison des courbes relatives aux variantes 1 et 3, montre qu'en **augmentant la température** on obtient, en une même durée, une plus grande quantité d'ester.

(0,25 pt) **Un catalyseur influence l'évolution temporelle d'une réaction chimique** : La comparaison des courbes relatives aux variantes 1 et 2, montre que le catalyseur permet d'obtenir, en une même durée, une plus grande quantité d'ester.

(0,25 pt) **Excès d'un réactif** : La comparaison des courbes relatives aux variantes 4 et 5, montre que l'excès de butan-1-ol permet d'obtenir davantage d'ester.

3. Extraction, purification et identification.

(5x0,25 pts) On applique la règle des (n+1)uplet où n représente le nombre d'atomes H voisins.

Les protons portés par l'atome C1 n'ont pas d'atomes H voisins. Le signal correspondant est un singulet.

Les protons portés par l'atome de carbone 2 ont deux atomes H voisins. Le signal correspondant est un triplet.

Les protons portés par l'atome de carbone 3 ont quatre atomes H voisins. Le signal correspondant est un quintuplet.

Les protons portés par l'atome de carbone 4 ont cinq atomes H voisins. Le signal correspondant est un hexuplet.

Les protons portés par l'atome de carbone 5 ont deux atomes H voisins. Le signal correspondant est un triplet.

