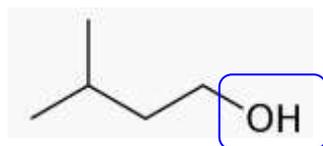


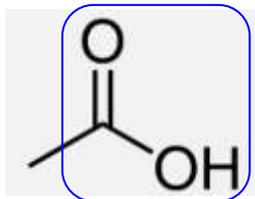
### 1. Identification des espèces mises en jeu dans la réaction

Q1. 3-méthylbutan-1-ol



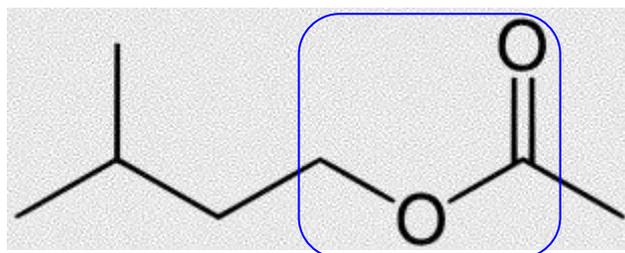
Famille : alcool

Acide éthanoïque



Famille : acide carboxylique

Éthanoate de 3-méthylbutyle



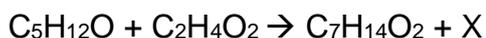
Famille : ester

Q2. On détermine les formules brutes

3-méthylbutan-1-ol :  $C_5H_{12}O$

acide éthanoïque :  $C_2H_4O_2$

éthanoate de méthylbutyle :  $C_7H_{14}O_2$



La conservation des éléments : montre que X contient 1 atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène, c'est bien de l'eau  $H_2O$ .

Q3. L'acide éthanoïque contient une liaison  $C=O$  qui donne une bande forte et fine autour de  $1650-1750\text{ cm}^{-1}$  et une liaison  $O-H$  qui donne une bande forte et large. Cela correspond au spectre A.

L'éthanoate de méthylbutyle contient une liaison  $C=O$  qui donne une bande forte et large autour de  $1650-1750\text{ cm}^{-1}$ . C'est le spectre B. Il ne montre pas la bande de la liaison  $O-H$ .

### 2. Comparaison de protocoles de synthèse

Q4. Étape 2 : transformation chimique

Étape 3 : extraction et purification du produit

*Justification non demandée pour l'étape 3 : extraction car l'éthanoate de 3-méthylbutyle est très peu soluble dans l'eau salée donc il est extrait de cette phase aqueuse.*

*Purification car le sulfate de magnésium permet de se débarrasser d'éventuelles traces d'eau dans la phase organique contenant l'ester.*

Q5. Un catalyseur est une espèce chimique qui permet de réduire la durée de la transformation.

Q6. Le montage à reflux permet de chauffer le mélange, or la température est un facteur cinétique qui permet de diminuer la durée de la transformation. Par ailleurs, les vapeurs étant liquéfiées par le réfrigérant, on évite les pertes de matière.

Q7. La formation d'un gaz est liée au couple acide-base  $CO_2(g), H_2O(l) / HCO_3^-$ .

La base  $HCO_3^-$  réagit avec soit l'acide éthanoïque (si celui-ci était introduit en excès), soit avec l'acide sulfurique (catalyseur non consommé). Il se forme alors l'acide conjugué  $CO_2(g), H_2O(l)$  qui provoque le dégagement gazeux.

Cette étape permet d'éliminer le catalyseur et/ou l'acide éthanoïque en excès.

**Q8.** Calculons les quantités de matière des réactifs.

Acide éthanoïque :  $V_1 = 15 \text{ mL}$

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{\rho \cdot V_1}{M_1} = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d_1 \cdot V_1}{M_1}$$

La masse volumique de l'eau est supposée connue du candidat ?

$$n_1 = \frac{1,0 \text{ g.mL}^{-1} \times 1,05 \times 15 \text{ mL}}{60,0 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,26 \text{ mol}$$

$$\frac{1.05 \times 15}{60} = 2.625 \text{E} -1$$

3-méthylbutan-1-ol :

$$n_2 = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot d_2 \cdot V_2}{M_2}$$

$$n_2 = \frac{1,0 \text{ g.mL}^{-1} \times 0,81 \times 22 \text{ mL}}{88,2 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,20 \text{ mol}$$

$$\frac{0.81 \times 22}{88.2} = 2.020408163 \text{E} -1$$

$\frac{n_2}{1} < \frac{n_1}{1}$  donc le 3-méthylbutan-1-ol est le réactif limitant.

**Rendement :**

Par définition, le rendement d'une synthèse est :  $r = \frac{n(\text{produit})_{\text{récupérée expérimentalement}}}{n(\text{produit})_{\text{formée si transformation totale}}}$

$$\text{Ici : } r = \frac{n_B}{n_2} = \frac{m_B}{M_B}$$

$$r = \frac{19,7}{130,2} = 0,75 = 75\%$$

$$\frac{2.020408163 \text{E} -1}{(19.7/130.2)/2.020408163 \text{E} -1} = 7.488867167 \text{E} -1$$

**Q9.**  $E = P \cdot \Delta t$

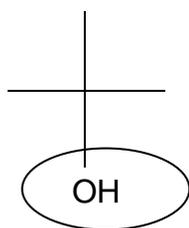
$$E = 800 \times 30 = 2,4 \times 10^4 \text{ J}$$

Cette valeur est beaucoup plus faible que celle obtenue avec un chauffe-ballon ( $4,1 \times 10^5 \text{ J}$ ). Le protocole B permet de faire d'importantes économies d'énergie.

**Q10.** Le protocole B permet de limiter les dépenses énergétiques et il n'utilise pas le solvant cyclohexane du protocole C. Or les pictogrammes de sécurité du cyclohexane montrent que celui-ci est inflammable, nocif et dangereux pour l'environnement et pour la santé. Enfin le protocole B possède un meilleur rendement.

## EXERCICE 3 PRÉPARATION DU CHLORURE DE TERTIOBUTYLE (4 pts)

Q.1. Représenter la formule topologique du tertiobutanol. Entourer le groupe caractéristique et nommer la famille fonctionnelle correspondante.



Famille des alcools

groupe hydroxyle

À partir d'acide chlorhydrique commercial concentré à 37 % en masse, on prépare un volume  $V = 250,0 \text{ mL}$  d'une solution d'acide chlorhydrique S à la concentration  $C = 2,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Q.2. Présenter la démarche à mettre en œuvre pour préparer la solution S, en indiquant la verrerie utilisée parmi la liste suivante :

- Bêchers : 50 mL ; 100 mL ; 250 mL
- Éprouvettes graduées : 50 mL ; 100 mL ; 250 mL ; 500 mL
- Pipettes jaugées de 5,0 mL ; 10,0 mL ; 20,0 mL ; 50,0 mL
- Fioles jaugées de 50,0 mL ; 100,0 mL ; 250,0 mL ; 500,0 mL

Il faut déterminer la concentration en quantité de la solution concentrée à 37% en masse dont la densité est  $d = 1,19$ .

$$w = \frac{\text{masse d'acide}}{\text{masse de la solution}} = \frac{m_{\text{acide}}}{m_{\text{sol}}}$$

$$d = \frac{\rho_{\text{sol}}}{\rho_{\text{eau}}} \text{ donc } \rho_{\text{sol}} = d \cdot \rho_{\text{eau}} \quad \text{et } \rho_{\text{sol}} = \frac{m_{\text{sol}}}{V_{\text{sol}}}$$

$$\text{ainsi } m_{\text{sol}} = \rho_{\text{sol}} \cdot V_{\text{sol}} = d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V_{\text{sol}}$$

$$m_{\text{sol}} = 1,19 \times 1,00 \times 10^3 \times 1,000 \text{ L}$$

$$m_{\text{sol}} = 1,19 \times 10^3 \text{ g}$$

$$m_{\text{acide}} = w \cdot m_{\text{sol}}$$

$$n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M} = \frac{w \cdot m_{\text{sol}}}{M}$$

$$C_0 = \frac{n_{\text{acide}}}{V_{\text{sol}}} = \frac{w \cdot m_{\text{sol}}}{M \cdot V_{\text{sol}}}$$

$$C_0 = \frac{37}{100} \times \frac{1,19 \times 10^3}{36,5 \times 1,000} = 12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$\frac{37}{100} \times \frac{1,19 \times 10^3}{36,5}$	$1,20630137 \text{ E}1$
---	-------------------------

On procède à une dilution.

Solution mère concentrée à 37%

$$C_0 = 12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$V_0 = ?$  à prélever

Au cours d'une dilution, il y a conservation de la quantité de matière de soluté.

$$C_0 \cdot V_0 = C \cdot V$$

$$V_0 = \frac{C \cdot V}{C_0}$$

$$V_0 = \frac{2,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 250,0 \text{ mL}}{12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} = 50 \text{ mL}$$

Solution fille, solution S

$$C = 2,4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$V = 250,0 \text{ mL}$$

Protocole :

À l'aide d'une pipette jaugée de 50,0 mL, on prélève de la solution mère préalablement placée dans un bécher de 100 mL.

On verse la solution mère dans une fiole jaugée de 250,0 mL.

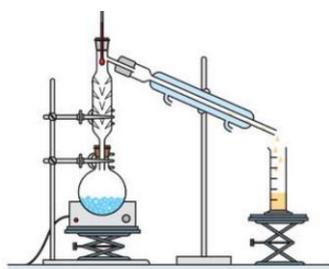
On ajoute de l'eau distillée jusqu'au 1/3 de la fiole. On agite. On poursuit l'ajout d'eau jusqu'au trait de jauge. On agite.

**Q.3. Écrire l'équation de la réaction acide-base qui modélise la transformation chimique ayant lieu dans l'ampoule à décanter (étape 2) et préciser le nom du gaz formé.**

Parmi les couples acide-base proposés, on a le couple  $\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HCO}_3^-$  dont l'acide conjugué est le dioxyde de carbone gazeux. C'est lui qui se forme et provoque l'effervescence. Il réagit avec les ions oxonium apportés par l'acide chlorhydrique.

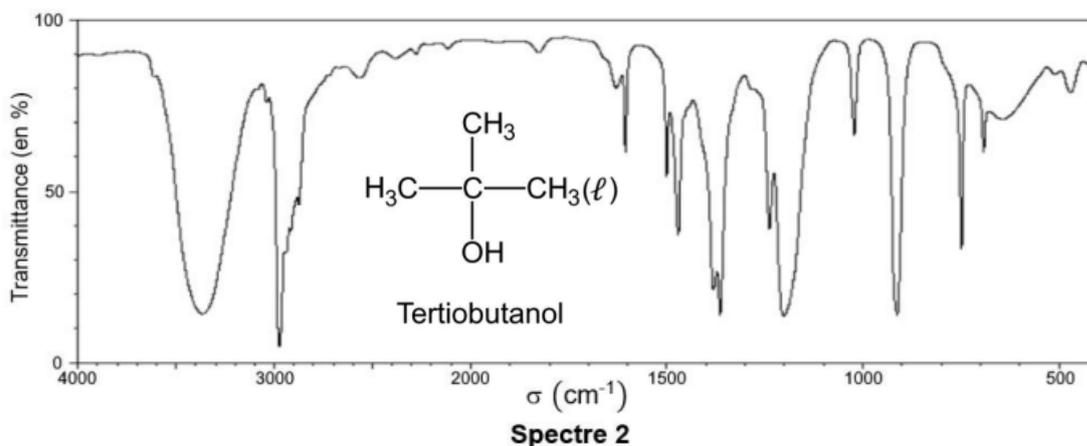
On peut avoir la réaction :  $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$ .

**Q.4. Parmi les montages ci-après, indiquer celui utilisé pour purifier le chlorure de tertio-butyle par distillation.**

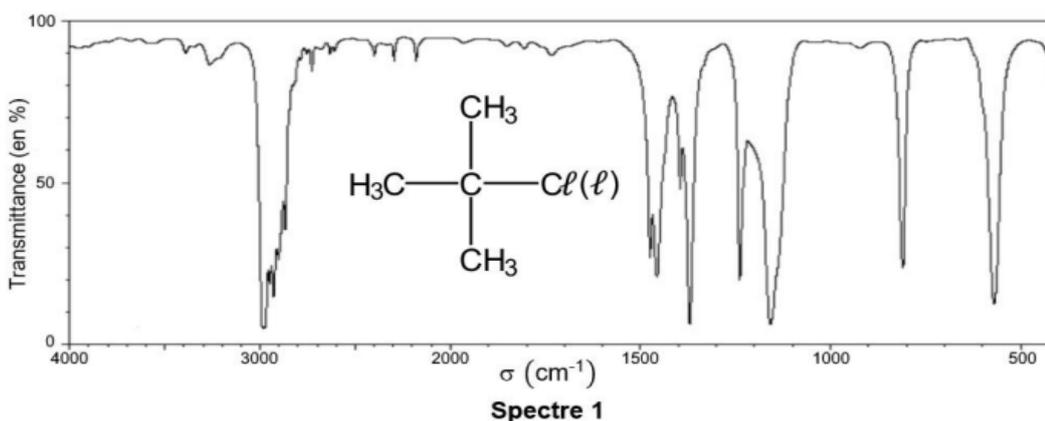


Montage C

**Q.5. La figure 1 fournit les spectres IR du tertio-butanol et du chlorure de tertio-butyle. Attribuer chaque spectre à une espèce chimique en explicitant le raisonnement.**



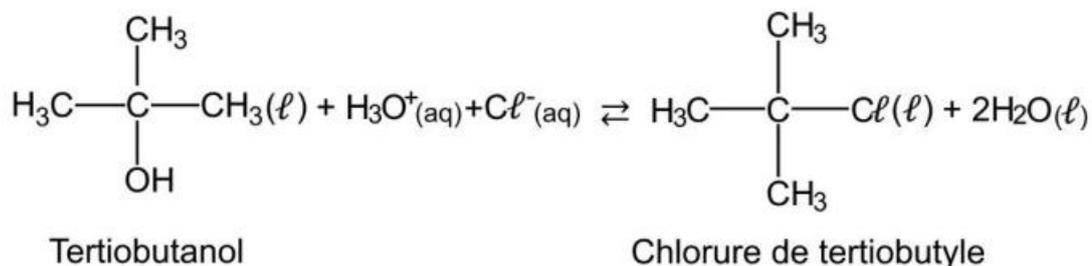
Présence d'une bande large et de forte intensité entre  $3200$  et  $3400 \text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison O–H alcool lié.



Absence de la bande caractéristique de l'alcool.

**Q.6. À l'issue de la distillation, on recueille une masse  $m = 4,45$  g de chlorure de tertiobutyle. Déterminer la valeur du rendement de la synthèse.**

Rendement  $\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théo}}}$  où  $m_{\text{exp}}$  est la masse de produit obtenu expérimentalement et  $m_{\text{théo}}$  la masse maximale obtainable.



Déterminons le réactif limitant.

Quantité de matière d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  apportée par un volume  $V = 100$  mL de la solution préparée d'acide chlorhydrique :

$$n_1 = C \cdot V$$

$$n_1 = 2,4 \times 0,100 = 0,24 \text{ mol}$$

Quantité de matière de tertiobutanol :

$$n_2 = \frac{m_A}{M_{\text{tertio}}}$$

$$n_2 = \frac{5,00}{74,0} = 6,76 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

L'équation de la réaction indique que pour consommer une mole de tertiobutanol, il faut une mole d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Ici  $\frac{n_1}{1} > \frac{n_2}{1}$  donc le tertiobutanol est le réactif limitant.

Remarque : cela confirme l'information donnée dans le sujet pour l'étape 1 qui précise que l'acide chlorhydrique est en excès.

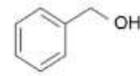
On peut donc obtenir au maximum  $x_{\text{max}} = 6,76 \times 10^{-2}$  mol de chlorure de tertiobutyle.

Soit une masse  $m_{\text{théo}} = x_{\text{max}} \cdot M_{\text{tertriobutyle}}$

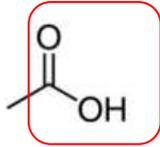
$$m_{\text{théo}} = 6,76 \times 10^{-2} \times 92,5 = 6,25 \text{ g.}$$

$$\eta = \frac{4,45}{6,25} = 0,712 = 71,2\%$$

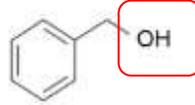
Merci de nous signaler d'éventuelles erreurs par email à [labolycee@labolycee.org](mailto:labolycee@labolycee.org)

**EXERCICE 2 : OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DE L'ÉTHANOATE DE BENZYLE (5 pts)****A. Formation de l'ester****Q1. Donner la formule brute de l'alcool benzylique.**C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O

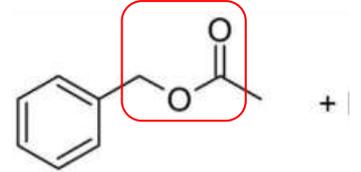
alcool benzylique

**Q2. Recopier les trois formules topologiques ci-dessus, entourer les groupes caractéristiques en précisant pour chacun d'eux la famille fonctionnelle correspondante.**

acide éthanoïque



alcool benzylique

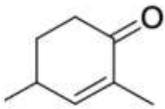


éthanoate de benzyle

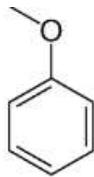
Famille : acide carboxylique

alcool

ester



Molécule A



Molécule B

**Q3. Préciser laquelle de ces deux molécules est un isomère de l'alcool benzylique.**

La molécule A contient 8 atomes de carbone tandis que l'alcool benzylique n'en possède que 7, or deux molécules sont isomères si elles possèdent la même formule brute.

Donc c'est la molécule B qui est l'isomère de l'alcool benzylique.

**Q4. La synthèse de l'éthanoate de benzyle est une transformation lente, citer deux conditions expérimentales qui peuvent la rendre plus rapide.**

On peut augmenter la température en chauffant.

On peut ajouter un catalyseur.

**B. Optimisation, du rendement de la synthèse****Q5. Déterminer les quantités de matières initiales  $n_{i1}$  d'acide éthanoïque et  $n_{i2}$  d'alcool benzylique introduites dans le ballon.**

$$n_{i1} = \frac{m_1}{M_1} = \frac{\rho_1 \cdot V_1}{M_1}$$

$$n_{i1} = \frac{1,05 \text{ g.mL}^{-1} \times 2,7 \text{ mL}}{60,0 \text{ g.mol}^{-1}} = 4,7 \times 10^{-2} \text{ mol} = 47 \text{ mmol}$$

$$\frac{1,05 \times 2,7}{60} = 4,725 \times 10^{-2}$$

$$n_{i2} = \frac{m_2}{M_2} = \frac{\rho_2 \cdot V_2}{M_2}$$

$$n_{i2} = \frac{1,04 \text{ g.mL}^{-1} \times 4,9 \text{ mL}}{108,0 \text{ g.mol}^{-1}} = 4,7 \times 10^{-2} \text{ mol} = 47 \text{ mmol}$$

$$\frac{1,04 \times 4,9}{108} = 4,718518519 \times 10^{-2}$$

**Q.6. Établir la relation entre la quantité de matière d'acide éthanoïque consommée  $n_{\text{acide cons.}}$  et la quantité de matière d'ester formé  $n_{\text{ester}}$  à partir de l'équation de la réaction modélisant la synthèse.**

Il se forme autant d'ester qu'il disparaît d'acide éthanoïque.

$$n_{\text{acide cons}} = n_{\text{ester}}$$

**Q.7. Déterminer la quantité de matière de l'acide éthanoïque restant dans le mélange réactionnel  $n_{\text{acide rest}}$ .**

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques

$$n_{\text{acide rest}} = n_{\text{HO}^- \text{ versée}}$$

$$n_{\text{acide rest}} = C_B \cdot V_E$$

$$n_{\text{acide rest}} = 2,0 \times 8,5 \times 10^{-3} = 17 \times 10^{-3} \text{ mol} = 17 \text{ mmol}$$

**Q.8. Définir et calculer le rendement  $r$  de la synthèse. Conclure.**

***Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.***

$$r = \frac{n_{\text{ester expérimentale}}}{n_{\text{ester théorique}}}$$

On avait introduit  $n_1 = 47$  mmol d'acide éthanoïque, il en reste  $n_{\text{acide rest}} = 17$  mmol donc

$n_{\text{acide conso}} = 30$  mmol d'acide ont été consommés.

$$r = \frac{30}{47} = 0,64 = 64\%$$

Comme  $r < 100\%$ , on peut supposer que la transformation n'est pas totale.

**Q.9. Justifier l'évolution du rendement de la réaction de synthèse.**

En augmentant la quantité d'acide éthanoïque, on l'a introduit en excès et non plus dans les proportions stœchiométriques comme lors du protocole 1.

C'est ce qui a permis d'augmenter le rendement.