

EXERCICE 2 (5 points)
SYNTHÈSE DE L'ARÔME DE BANANE

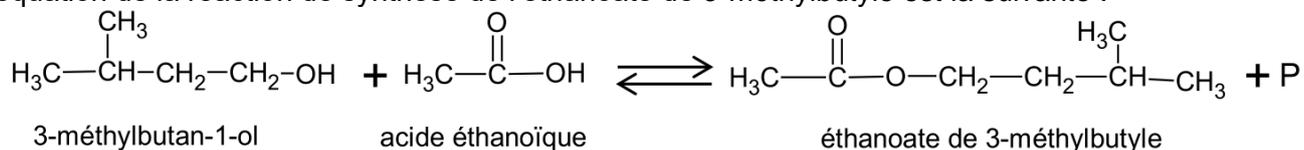
L'arôme de banane est un mélange complexe de plusieurs espèces chimiques naturelles. Le principal constituant de cet arôme est l'éthanoate de 3-méthylbutyle aussi appelé acétate d'isoamyle : il est utilisé en parfumerie et comme additif alimentaire.

L'objectif de cet exercice est de comparer plusieurs protocoles permettant de synthétiser au laboratoire cette espèce chimique, afin de déterminer quelle synthèse est la plus éco-responsable.



*Flacon d'arôme alimentaire
banane commercial*

L'équation de la réaction de synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle est la suivante :



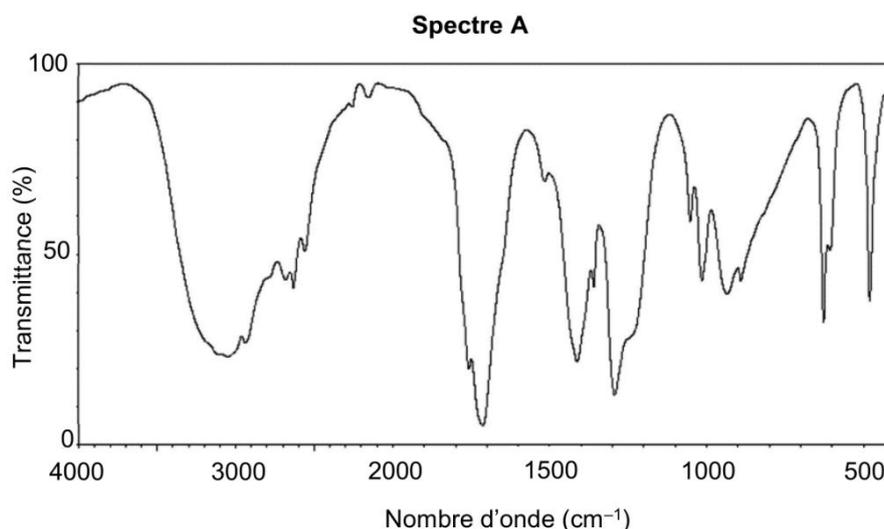
Données :

➤ table de données de spectroscopie infrarouge :

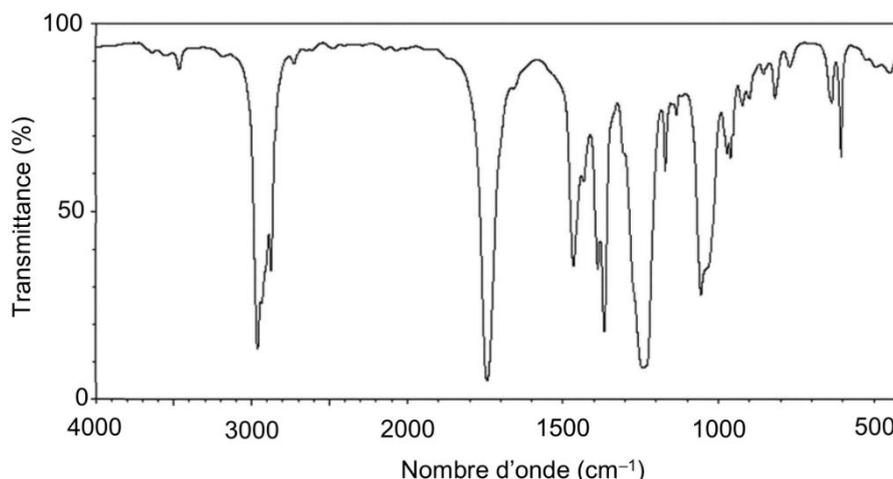
Liaison	O-H	C-H	C=C	C=O
Nombre d'onde (en cm^{-1})	3200 – 3700	2850 – 3100	1620 – 1680	1650 – 1750
Allure de la bande caractéristique	Forte et large	Forte	Faible et fine	Forte et fine

1. Identification des espèces mises en jeu dans la réaction

- Q1.** Représenter la formule topologique des réactifs et de l'éthanoate de 3-méthylbutyle. Entourer les groupes caractéristiques et identifier les familles fonctionnelles correspondantes.
- Q2.** Justifier que le produit P obtenu lors de cette synthèse est de l'eau.
- Q3.** Attribuer, à l'aide des données et en justifiant, chacun des spectres A et B représentés ci-après soit à l'acide éthanoïque, soit à l'éthanoate de 3-méthylbutyle.



Spectre B



Source : <https://sdfs.db.aist.go.jp/>

2. Comparaison de protocoles de synthèse

Données :

- l'ion hydrogencarbonate HCO_3^- est une espèce amphotère appartenant aux couples acide-base suivants : $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$ et $(\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\text{l})) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$;
- données physico-chimiques à 20°C et données de sécurité :

Espèce chimique	Masse molaire en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Densité	Solubilité dans l'eau salée	Pictogrammes de sécurité
3-méthylbutan-1-ol	88,2	0,81	Peu soluble	
Acide éthanoïque	60,0	1,05	Très soluble	
Éthanoate de 3-méthylbutyle	130,2	0,87	Très peu soluble	
Cyclohexane	84,2	0,78	Insoluble	

Dans la suite de l'exercice on compare trois protocoles de synthèse.

Protocole A : synthèse avec montage de chauffage à reflux

- Étape 1 : dans un ballon on introduit 22 mL de 3-méthylbutan-1-ol, 15 mL d'acide éthanoïque pur et 10 gouttes d'acide sulfurique concentré, ainsi que quelques grains de pierre ponce.
- Étape 2 : le mélange est chauffé à reflux pendant 45 minutes puis refroidi à la température ambiante.
- Étape 3 : la phase organique est ensuite lavée avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium puis avec une solution aqueuse d'hydrogencarbonate de sodium. La phase organique est alors séchée à l'aide de sulfate de magnésium anhydre.
- La masse d'éthanoate de 3-méthylbutyle obtenue est $m_B = 19,7 \text{ g}$.

Q4. Nommer les étapes 2 et 3 du protocole A.

L'acide sulfurique concentré est utilisé comme catalyseur dans ce protocole.

Q5. Préciser le sens du mot catalyseur.

Q6. Préciser l'utilité du montage de chauffage à reflux dans ce protocole.

Lors du second lavage de l'étape 3 du protocole, on observe un dégagement gazeux.

Q7. À l'aide des données, proposer une explication à cette observation et justifier l'utilité de cette étape.

Q8. Déterminer le réactif limitant utilisé dans le protocole A puis calculer le rendement de la synthèse réalisée en suivant ce protocole.

Dans les protocoles B et C, les étapes 1 et 3 sont identiques à celles du protocole A mais l'étape 2 est modifiée comme indiqué ci-dessous :

	Protocole B	Protocole C
	Synthèse au four à micro-ondes	Synthèse avec un appareil de Dean-Stark
Modifications de l'étape 2	Chauffage avec une puissance de 800 W pendant 30 s.	Chauffage à l'aide de l'appareil de Dean-Stark permettant d'extraire l'eau au cours de sa formation, en présence de cyclohexane jouant le rôle de solvant.
Rendement	87 %	85 %

Le chauffe-ballon utilisé dans les protocoles A et C lors de l'étape 2 consomme une énergie de $4,1 \times 10^5$ J.

Q9. Calculer l'énergie utilisée pour chauffer le mélange réactionnel dans le protocole B. Commenter.

L'objectif de la chimie verte est de réduire l'impact de la chimie sur la santé humaine et l'environnement. Il s'agit donc de rechercher des milieux réactionnels alternatifs et respectueux de l'environnement tout en s'efforçant, dans le même temps, d'augmenter les vitesses et d'abaisser les températures de réaction. Paul T. Anastas et John C. Warner ont développé 12 principes de la chimie verte en 1991. Ces principes se divisent en deux groupes : "réduire le risque" et "réduire le plus possible l'empreinte environnementale".

D'après <https://www.sigmaaldrich.com/>

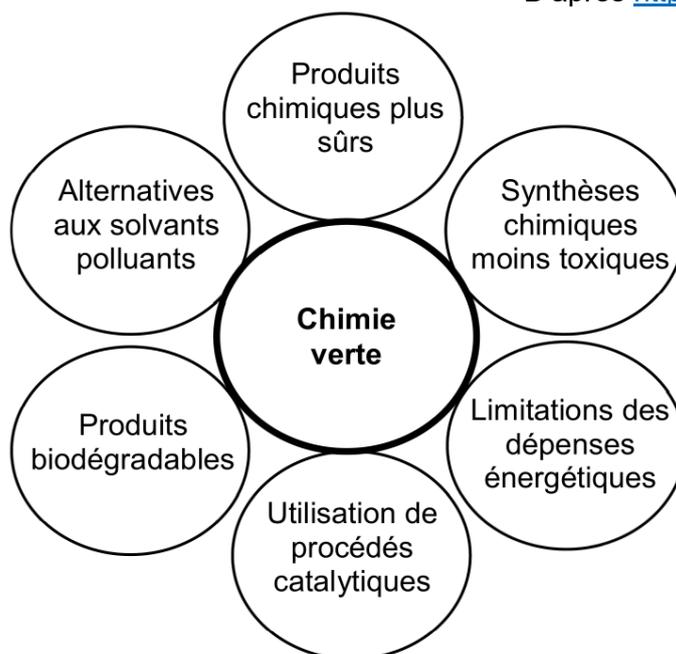


Figure 1. Schéma illustrant quelques principes directeurs de la chimie verte

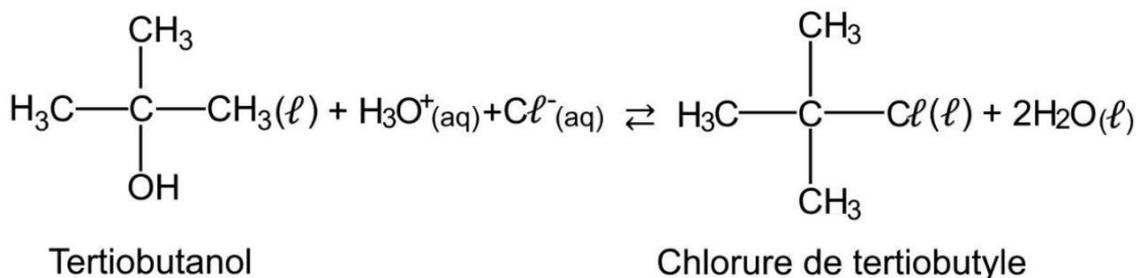
Q10. À l'aide de la figure 1, identifier, en le justifiant, quel protocole répond le mieux aux principes directeurs de la chimie verte.

EXERCICE 3 : PRÉPARATION DU CHLORURE DE TERTIOBUTYLE (4 points)

Les halogénoalcane sont des espèces chimiques très réactives et très utilisées comme agents de synthèse. Les halogénoalcane existants peu à l'état naturel, la grande majorité doit être synthétisée.

On s'intéresse à la préparation du chlorure de tertiobutyle (ou 2-chloro-2-méthylpropane) à partir du tertiobutanol (ou 2-méthylpropan-2-ol).

En effet, le tertiobutanol réagit avec de l'acide chlorhydrique pour former le chlorure de tertiobutyle et de l'eau selon la réaction d'équation :



Données :

	M (g·mol ⁻¹)	Température d'ébullition (°C)	Température de fusion (°C)	Densité d	Miscibilité à l'eau
Tertiobutanol	74,0	83	26	0,775	oui
Chlorure de tertiobutyle	92,5	52	-25	0,851	non

- acide chlorhydrique commercial concentré HCl (aq) :
 - pourcentage massique : $w = 37 \%$
 - densité à 20 °C : $d = 1,19$
- masse molaire de l'acide chlorhydrique : $M = 36,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$;
- masse volumique de l'eau à 20 °C : $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \times 10^3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$;
- couples acide/base : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}(\text{aq}) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$; $\text{HCO}_3^-(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$; $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) / \text{H}_2\text{O}(\ell)$; $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HO}^-(\text{aq})$.
- extrait d'une table de spectroscopie infrarouge :

Liaison	Nombre d'onde σ (en cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	Forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	Forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	Forte à moyenne, large
C-H alcène	3000 - 3100	Moyenne
C-H alcane	2800 - 3000	Forte
C - O	1000 - 1300	Forte
C = O	1650 - 1750	Forte

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

À partir d'acide chlorhydrique commercial concentré à 37 % en masse, on prépare un volume $V = 250,0$ mL d'une solution d'acide chlorhydrique S à la concentration $C = 2,4$ mol·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

Protocole de synthèse du chlorure de tertiobutyle à partir du tertiobutanol :

Étape 1 : dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire successivement une masse $m_A = 5,00$ g de tertiobutanol, préalablement fondu au bain-marie et un volume $V = 100$ mL d'acide chlorhydrique S à une concentration $C = 2,4$ mol·L⁻¹, réactif en excès. Boucher et porter sous agitation magnétique pendant 10 minutes.

Étape 2 : introduire le mélange dans une ampoule à décanter. Effectuer un premier lavage en introduisant, dans l'ampoule à décanter, 150 mL d'une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HCO}_3^-(\text{aq})$. Agiter en dégazant le contenu de l'ampoule, laisser décanter et séparer la phase aqueuse. Effectuer un second lavage de la phase organique en ajoutant 25 mL d'eau déminéralisée. Agiter, laisser décanter et recueillir la phase organique dans un erlenmeyer bien sec.

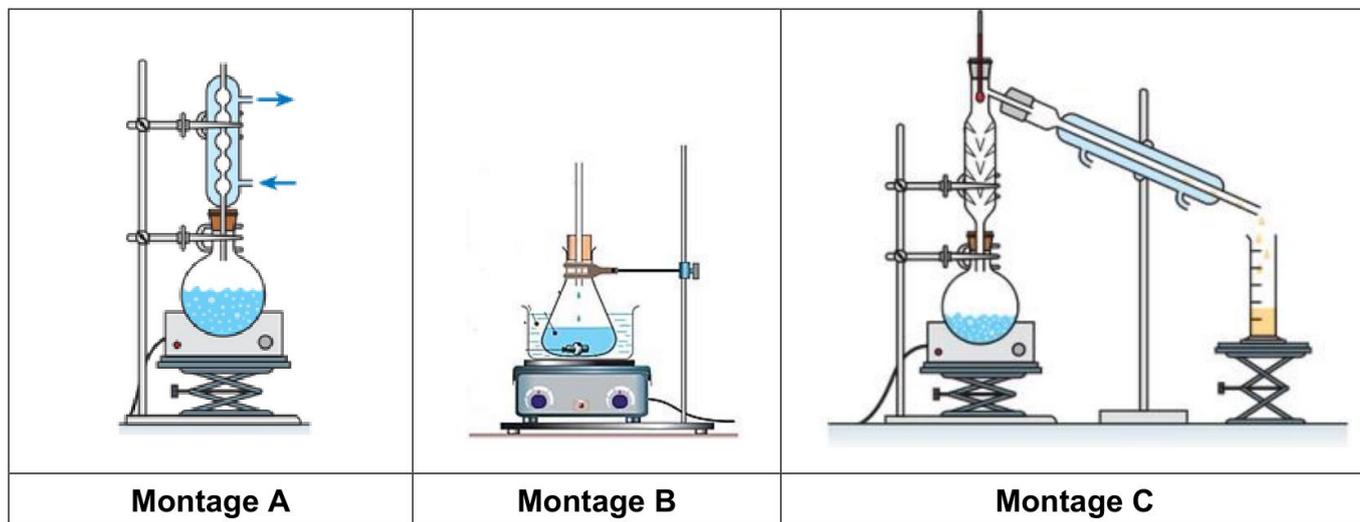
Étape 3 : sécher la phase organique avec du chlorure de calcium anhydre. Filtrer et récupérer le filtrat dans un ballon de 100 mL. Effectuer une distillation afin de recueillir le chlorure de tertiobutyle pur.

Étape 4 : identifier le chlorure de tertiobutyle obtenu par spectroscopie infra-rouge.

Le premier lavage, à l'aide de la solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium, permet d'éliminer les ions oxonium.

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.

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



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.

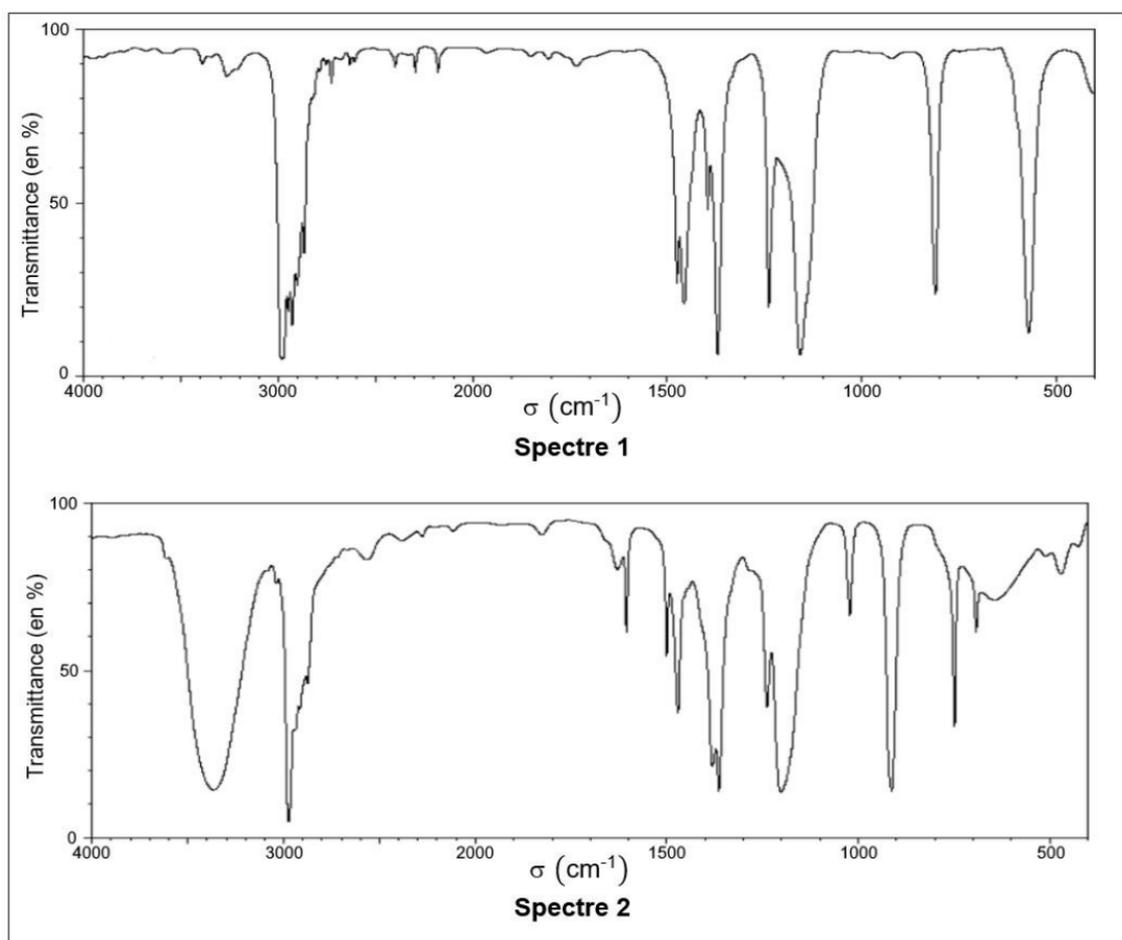


Figure 1. Les spectres IR

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

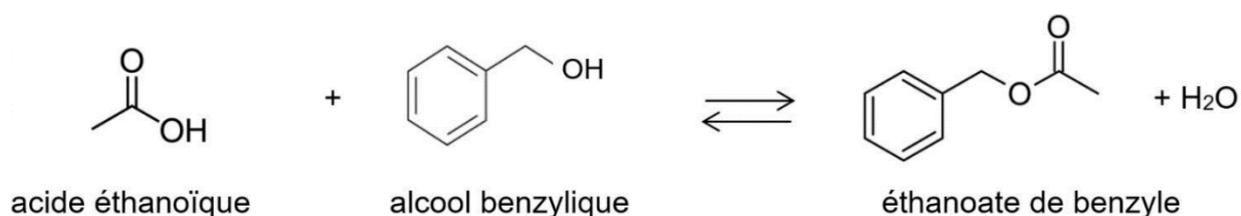
Le candidat est invité à présenter la démarche suivie même si elle n'a pas abouti.

EXERCICE 2 (5 points)
OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DE L'ÉTHANOATE DE BENZYLE.

L'éthanoate de benzyle est un ester qu'on trouve à l'état naturel dans beaucoup de fleurs, comme le jasmin. Son utilisation en quantité importante dans de nombreux domaines nécessite de recourir à sa synthèse industrielle.

A. Formation de l'ester

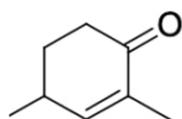
L'équation de la réaction modélisant la synthèse de l'éthanoate de benzyle est la suivante :



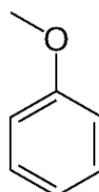
Q.1. Donner la formule brute de l'alcool benzylique.

Q.2. Recopier les trois formules topologiques ci-dessus, entourer les groupes caractéristiques en précisant pour chacun d'eux la famille fonctionnelle correspondante.

Les formules topologiques de deux molécules A et B sont données ci-dessous :



Molécule A



Molécule B

Q.3. Préciser laquelle de ces deux molécules est un isomère de l'alcool benzylique. Justifier.

Q.4. La synthèse de l'éthanoate de benzyle est une transformation lente, citer deux conditions expérimentales qui peuvent la rendre plus rapide.

B. Optimisation du rendement de la synthèse

De nombreuses synthèses ont un rendement faible, en particulier parce que les transformations associées ne sont pas totales.

Afin de déterminer le rendement, on met en œuvre le protocole 1 suivant associant la synthèse puis le titrage du réactif restant :

- dans un ballon sec, introduire un volume $V_1 = 2,7$ mL d'acide éthanoïque et un volume $V_2 = 4,9$ mL d'alcool benzylique ;
- adapter le réfrigérant à eau au ballon, puis chauffer le mélange à ébullition pendant 25 min ;
- quand le reflux a cessé, ajouter dans le ballon 100 mL d'eau glacée ;
- verser la totalité du mélange réactionnel dans une bécher de 250 mL et procéder alors au titrage de l'acide éthanoïque restant comme schématisé ci-après.

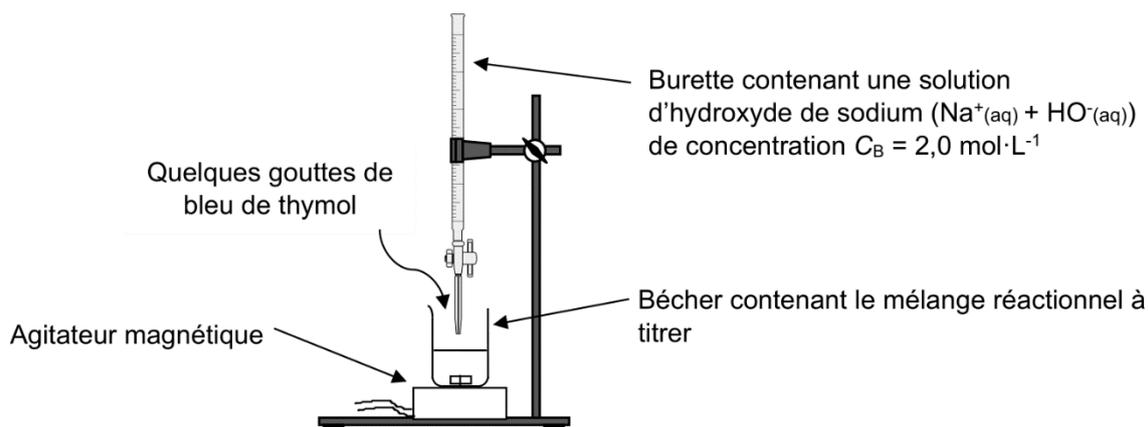


Schéma du dispositif expérimental du titrage

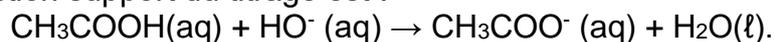
Données :

Espèce	Acide éthanoïque	Alcool benzylique	Éthanoate de benzyle
Masse molaire moléculaire M (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	60,0	108,0	150,0
Masse volumique ρ (en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) à $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$	1,05	1,04	1,05

Q.5. Déterminer les quantités de matière initiales n_{i1} d'acide éthanoïque et n_{i2} d'alcool benzylique introduites dans le ballon.

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_{ester} à partir de l'équation de la réaction modélisant la synthèse.

L'équation de la réaction support du titrage est :



On observe un changement de couleur du mélange réactionnel pour un volume d'hydroxyde de sodium versé de $V_E = 8,5 \text{ mL}$.

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

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.

Dans les mêmes conditions expérimentales que le protocole 1 mais en modifiant le volume d'acide éthanoïque introduit dans le ballon on réalise le protocole 2.

Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs du rendement selon les conditions initiales pour les deux protocoles :

Protocole	1	2
Volume d'acide éthanoïque V_1 (en mL)	2,7	4
Volume d'alcool benzylique V_2 (en mL)	4,9	4,9
Rendement r de la synthèse		0,71

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