## EXERCICE II - 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 |

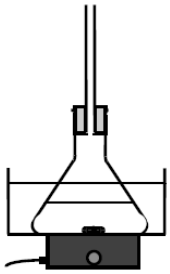
| Ester | Odeur |
|---|---|
| éthanoate de butyle | pomme |
| éthanoate d'octyle | orange |
| propanoate d'éthyle | fraise |
| butanoate d'éthyle | ananas |

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.).

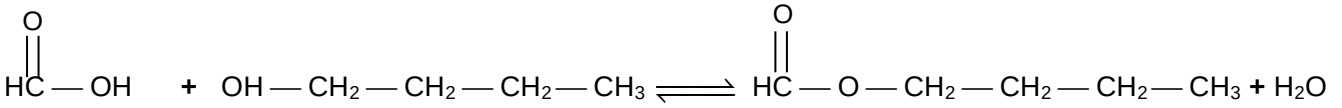
Il est relativement aisé de passer d'un produit ayant une odeur âcre, comme l'acide formique, à l'odeur fruitée d'un ester. C'est ce qu'illustre le protocole décrit ci-après de la synthèse du méthanoate de butyle à partir de l'acide formique.

**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 :




acide formique — butan-1-ol — méthanoate de butyle — eau

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.

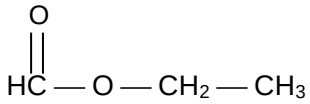
2.4. Effectuer une analyse détaillée de l'influence des conditions expérimentales sur la synthèse du méthanoate de butyle.

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 :**

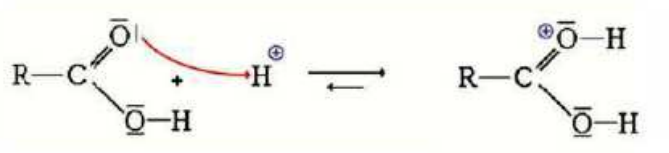
- masse molaire moléculaire et densité :

| Espèce chimique | Masse molaire moléculaire ($g.mol^{-1}$) | Densité |
|---|---|---|
| acide formique | 46,0 | 1,22 |
| butan-1-ol | 74,0 | 0,81 |

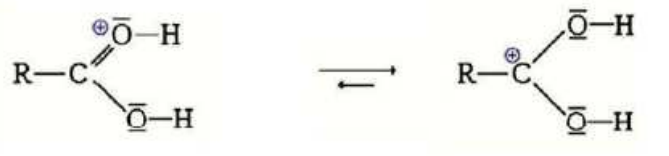
- masse volumique de l'eau : $\rho_{eau}$ = 1,0 $g.mL^{-1}$ ;
- numéros atomiques Z(C) = 6 ; Z(O) = 8.

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

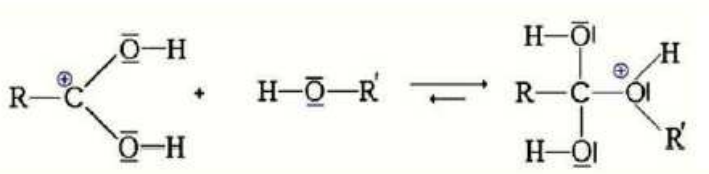
Étape (a) :



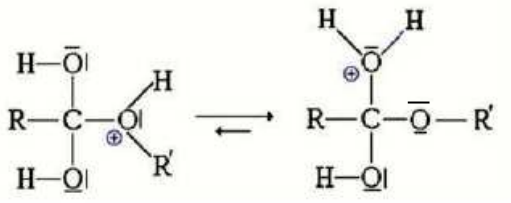
Étape (b) :



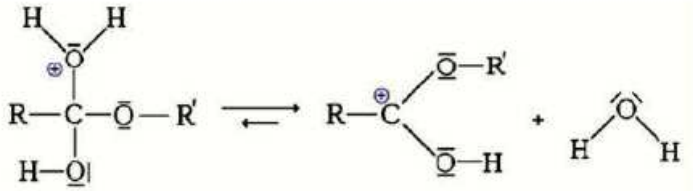
Étape (c) :



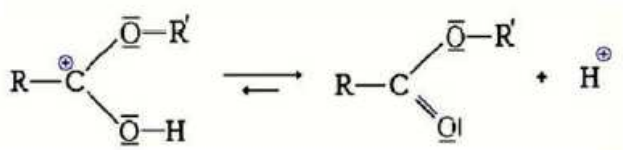
Étape (d) :



Étape (e) :



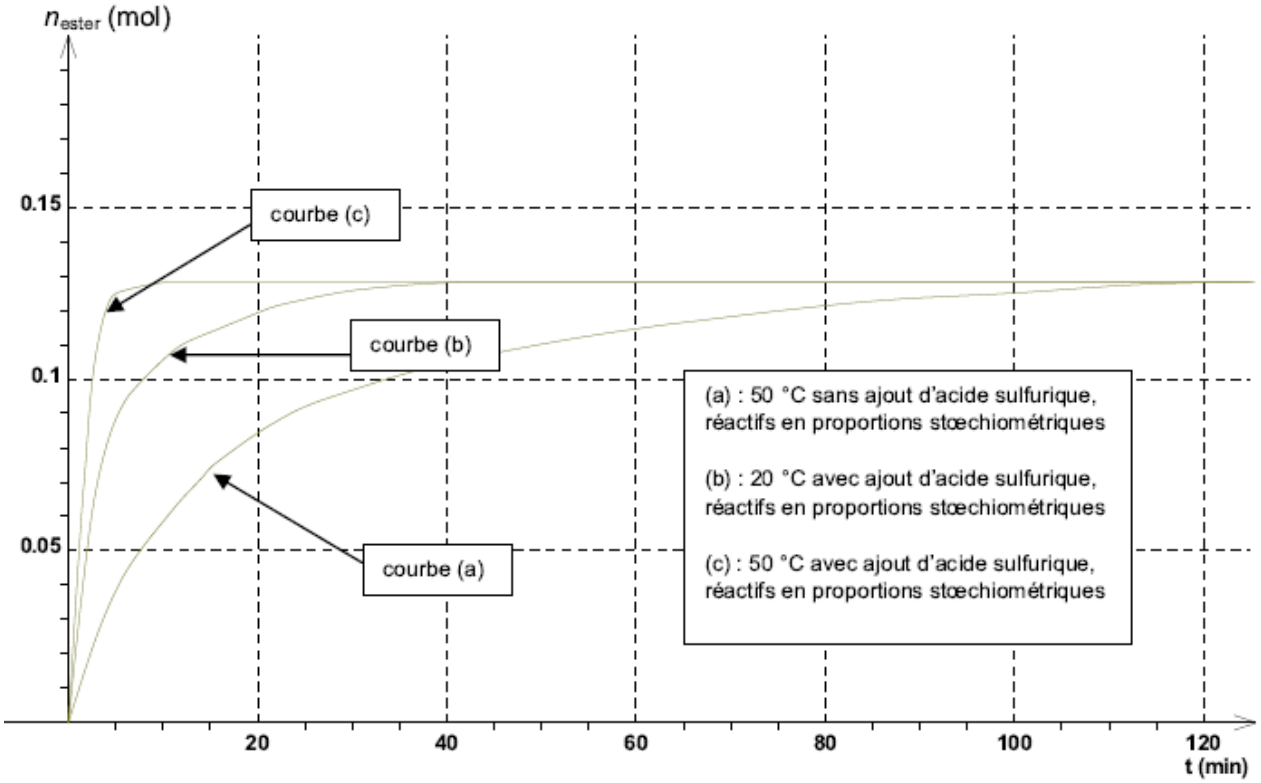
Étape (f) :



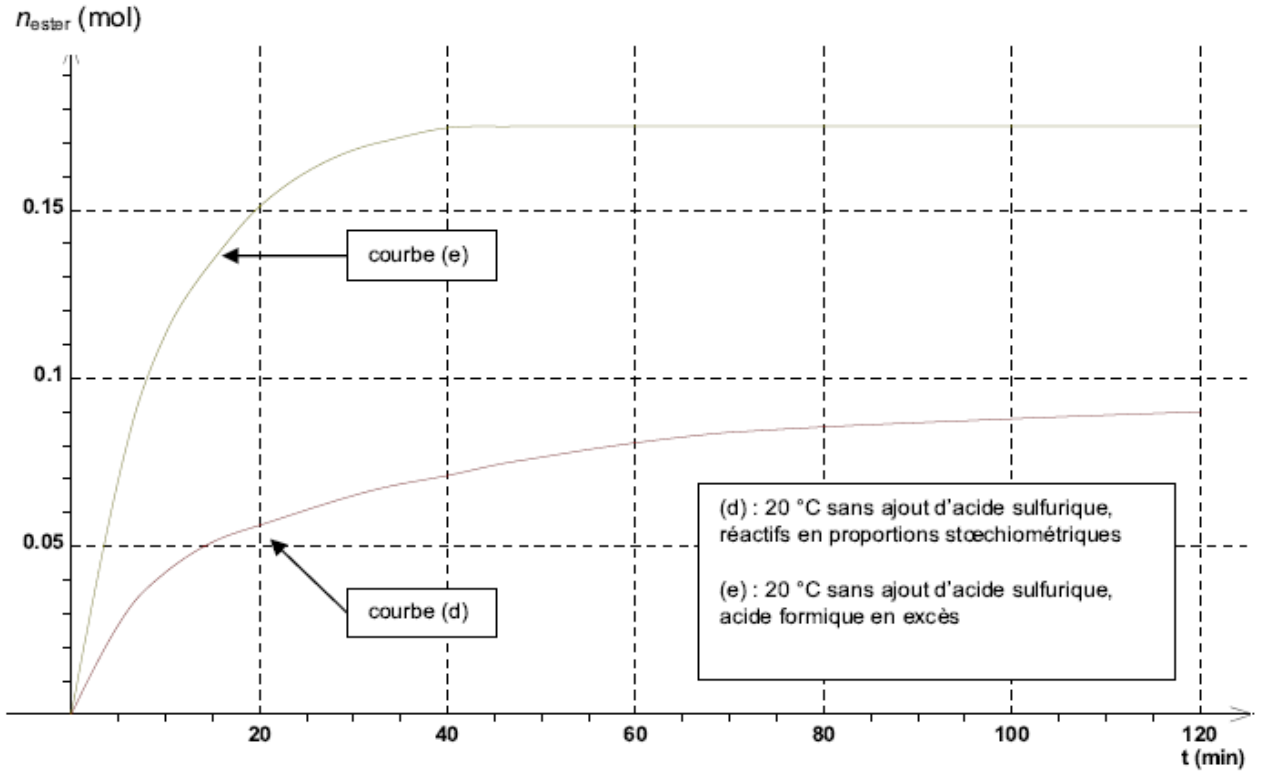
**Document 2. Etude expérimentale de la synthèse du méthanoate de butyle**

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.**

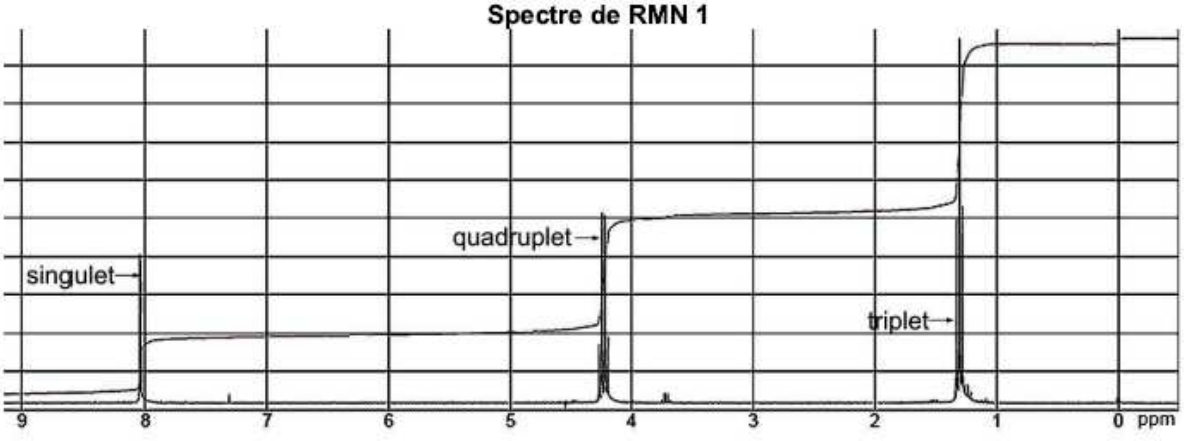



**Document 2.b**



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

Spectre de RMN 1




Spectre de RMN 2

