2003/09 National **Exercice II. L'ARÔME DE BANANE** **(6,5 points)** **Calculatrice interdite**

Les parties 1, 2, 3, 4, et 5 sont indépendantes.

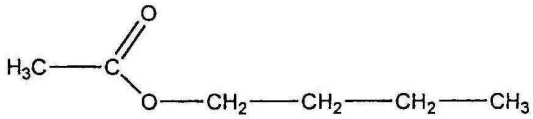
L'arôme de banane est dû :
- soit à la présence d'extraits naturels de banane;
- soit à la présence d'un composé artificiel, l'acétate de butyle (ou éthanoate de butyle).

1. COMPOSÉ NATUREL OU COMPOSÉ ARTIFICIEL?

Donner une des raisons qui font qu'un industriel puisse plutôt avoir recours à l'utilisation du composé artificiel.

2. QUESTIONS PRÉLIMINAIRES.

L'acétate de butyle a pour formule semi-développée:



2.1. À quelle famille de composés organiques appartient cette espèce chimique ?

2.2. *La synthèse de l'acétate de butyle (E) peut être réalisée à partir d'un acide carboxylique (A) et d'un alcool (B).*
L'équation associée à la réaction modélisant la synthèse de E s'écrit :

$$A + B = E + H_2O$$

Parmi les composés cités ci-dessous reconnaître les composés A et B.

Acide carboxylique		***Alcool***	
acide méthanoïque	HCO_2H	*butan-1-ol*	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-OH$
acide acétique (ou acide éthanoïque)	CH_3-CO_2H	*éthanol*	CH_3-CH_2-OH
acide butanoïque	$CH_3-CH_2-CH_2-CO_2H$	*propan-1-ol*	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$

3. SYNTHÈSE DE L'ACÉTATE DE BUTYLE AU LABORATOIRE.

On se propose de synthétiser au laboratoire l'acétate de butyle (E) à partir des composés A et B et de réaliser un suivi cinétique de cette synthèse.
Pour cela, dans un becher placé dans un bain d'eau glacée, on introduit :
- un volume V_A = 5,8 mL d'acide carboxylique A ;
- un volume V_B = 9,2 mL d'alcool B (soit 0,10 mol) ;
- quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

Données:

	masse molaire M (en g.mol^{-1})	*masse volumique μ (en g.mL^{-1})*	*température d'ébullition sous pression normale $\theta_{éb}$ (en °C)*
A	*60*	*1,05*	*118,2*
B	*74*	*0,81*	*117,7*
E	*116*	*0,87*	*126,5*
eau	*18*	*1,00*	*100,0*

3.1. Indiquer pourquoi il est nécessaire de placer initialement le becher dans un bain d'eau glacée.

3.2. Justifier succinctement l'intérêt d'ajouter de l'acide sulfurique sachant qu'il ne participe pas à la transformation chimique étudiée.

3.3. *Le mélange initial {acide + alcool} est équimolaire: la quantité d'acide introduit est égale à 0,10 mole.*
En utilisant les données, écrire l'expression littérale permettant de calculer la quantité d'acide carboxylique A introduite dans un volume V_A.

3.4. Déterminer l'avancement maximal de la réaction dans ces conditions. *Pour la résolution de cette question, l'utilisation ou non d'un tableau d'avancement est laissée au choix du candidat.*

4. SUIVI DE LA SYNTHÈSE PAR TITRAGE DE L'ACIDE RESTANT.

On agite le mélange initial et on répartit avec précision le mélange dans 10 tubes à essais placés préalablement dans un bain d'eau glacée ; chaque tube contient ainsi un dixième du volume du mélange initial. On munit chaque tube d'un réfrigérant.
On place ensuite simultanément tous les tubes dans un bain thermostaté à 80°C et on déclenche alors le chronomètre (instant de date $t_0 = 0$ s).
Afin de réaliser un suivi temporel de la synthèse de l'acétate de butyle, on dose, à des dates déterminées, les acides restants (acide sulfurique et acide carboxylique A) dans chacun des tubes par une solution de soude de concentration molaire apportée $c = 1{,}0$ mol.L^{-1}, en présence d'un indicateur coloré. Avant chaque titrage, on plonge le tube dans un bain d'eau glacée.

Une étude préalable a permis de connaître le volume de soude nécessaire au titrage de l'acide sulfurique présent dans chacun des tubes.
Les résultats expérimentaux des titrages successifs sont donnés ci-dessous. On désigne par V_{eq} le volume de soude nécessaire au titrage de l'acide carboxylique seul.

t (en min)	0	5	10	15	20	30	45	60	75	90
V_{eq} (en mL)	10,0	6,3	5,0	4,4	4,0	3,7	3,4	3,3	3,3	3,3

4.1. Quel est le rôle de l'indicateur coloré?

4.2. Justifier, sans calcul, l'évolution au cours du temps du volume de soude à verser pour atteindre l'équivalence.

4.3. L'équation chimique associée au titrage de l'acide carboxylique seul par la soude est la suivante :

$$RCO_2H_{(aq)} + HO^-_{(aq)} = RCO_2^-{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

Définir l'équivalence correspondant à ce titrage.

4.4. En raisonnant sur le contenu d'un tube (c'est-à-dire sur un volume égal au dixième du volume du mélange réactionnel initial), exprimer la quantité d'acide carboxylique présent dans un tube à un instant de date t en fonction de c et V_{eq}. Pour la résolution de cette question, le candidat pourra, s'il le souhaite, utiliser un tableau d'avancement.

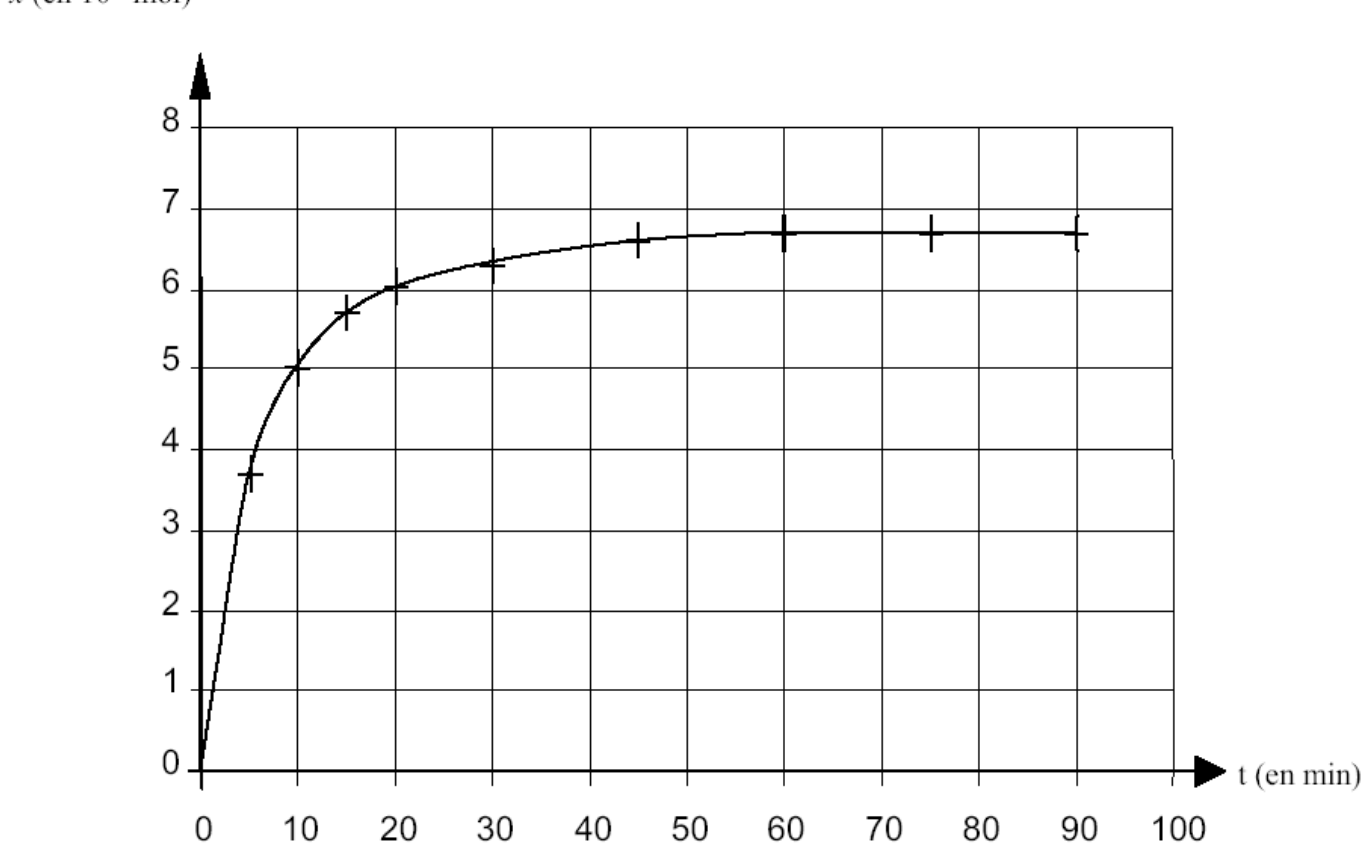
4.5. ***Pour la totalité du mélange initialement préparé***
{5,8 mL d'acide carboxylique A et 9,2 mL d'alcool B} :

4.5.1. Préciser la relation existant entre l'avancement de la **réaction de synthèse de l'ester** et la quantité d'ester formé. Pour la résolution de cette question, l'utilisation ou non d'un tableau d'avancement est laissée au choix du candidat.

4.5.2. Montrer qu'à une date t donnée, l'avancement de cette **réaction de synthèse de l'ester** est donné par la relation: $x = 0{,}10 - 10 \cdot c \cdot V_{eq}$.

5. ÉVOLUTION TEMPORELLE DE L'AVANCEMENT DE LA SYNTHÈSE ORGANIQUE.

À partir des résultats expérimentaux, il est donc possible de tracer la courbe donnant l'évolution temporelle de l'avancement x de la réaction de synthèse pour le mélange initial. La courbe est donnée ci-dessous:



5.1. Déterminer graphiquement la valeur de l'avancement final. En utilisant le résultat de la question **3.4**., montrer que le taux d'avancement final est inférieur à 1.

5.2. À partir des résultats de la question **5.1.** et de l'allure de la courbe $x = f(t)$, justifier chacune des deux propositions suivantes:
- la transformation chimique est lente ;
- la transformation chimique n'est pas totale.

5.3. Au bout d'une certaine durée, le système chimique est en état d' « équilibre dynamique». Expliquer cette expression.

5.4. *La transformation réalisée est lente et non totale ce qui entraîne deux inconvénients pour cette synthèse.*

5.4.1. À partir des mêmes réactifs (acide carboxylique A et alcool B) et du même catalyseur :
- indiquer une méthode permettant d'accélérer la synthèse de l'acétate de butyle ;
- indiquer une méthode permettant d'augmenter le taux d'avancement à l'équilibre.

5.4.2. *Pour synthétiser l'acétate de butyle par une transformation chimique rapide et totale, il est possible de remplacer l'acide carboxylique A par un de ses dérivés.*
Donner son nom et sa formule semi-développée.