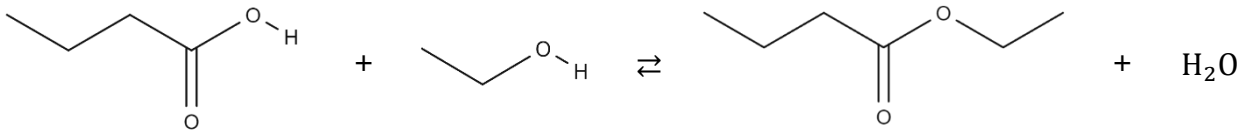
EXERCICE 1 – L'ARÔME D'ANANAS (9 points)

Les esters sont des composants organiques qui ont des arômes souvent agréables et fruités. Ils sont utilisés dans l'industrie alimentaire pour reproduire des arômes de fruits.

Certains arômes de fruits sont obtenus à partir de mélanges d'esters et d'autres espèces. C'est le cas pour l'arôme d'ananas, fruit dont l'odeur est très complexe à reproduire. Son arôme est obtenu en mélangeant plusieurs substances, dont le butanoate d'éthyle qui constitue l'espèce majoritaire du mélange.

Cet exercice s'intéresse aux caractéristiques (rendement, durée) de la synthèse de cet ester afin de chercher à l'optimiser. Les trois parties de cet exercice peuvent être traitées indépendamment les unes des autres.

La synthèse de l'ester « butanoate d'éthyle » est modélisée par l'équation chimique suivante :



A B ester

1. Caractérisation des réactifs

Les formules chimiques des réactifs A et B sont données dans le document 1.

Document 1 - Données sur les espèces chimiques en jeu dans la transformation

Noms	Formules chimiques	Caractéristiques physiques		Pictogrammes
		Masses molaires et masses volumiques	Températures d'ébullition	
acide butanoïque A	$C_4H_8O_2$	$M_A = 88{,}0\ g \cdot mol^{-1}$ $\rho_A = 0{,}96\ g \cdot mL^{-1}$	$T_{ébullition} = 164\ °C$	
B	C_2H_6O	$M_B = 46{,}0\ g \cdot mol^{-1}$ $\rho_B = 0{,}79\ g \cdot mL^{-1}$	$T_{ébullition} = 79\ °C$	
butanoate d'éthyle	$C_6H_{12}O_2$	$M_{ester} = 116\ g \cdot mol^{-1}$ $\rho_{ester} = 0{,}88\ g \cdot mL^{-1}$	$T_{ébullition} = 121\ °C$	
eau	H_2O	$M_{eau} = 18{,}0\ g \cdot mol^{-1}$ $\rho_{eau} = 1{,}0\ g \cdot mL^{-1}$	$T_{ébullition} = 100\ °C$	

Q1. Nommer le réactif B de la synthèse et donner le nom de la fonction présente dans ce réactif.

Q2. Dessiner la représentation de Lewis du réactif A de la synthèse et expliquer pourquoi cette molécule est un acide au sens de Brönsted.

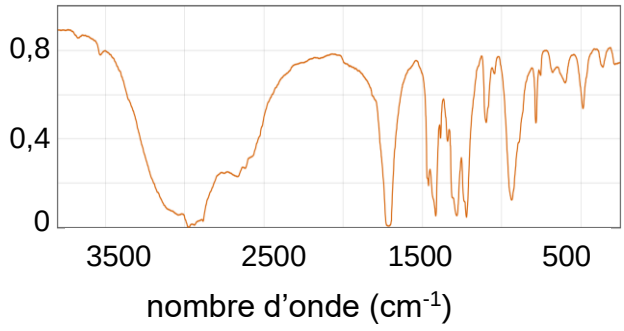
Sur l'étagère, deux flacons sans étiquette sont présents, appelés par la suite « flacon 1 » et « flacon 2 ». L'un d'entre eux contient de l'acide butanoïque, l'autre contient de la butanone. Les spectres infrarouge (IR) du contenu de chaque flacon sont réalisés pour les identifier. Les spectres obtenus sont reproduits dans le document 2.

Q3. À l'aide du tableau des bandes d'absorption du document 2, retrouver parmi les deux spectres « flacon 1 » et « flacon 2 » celui correspondant au réactif A et justifier la réponse.

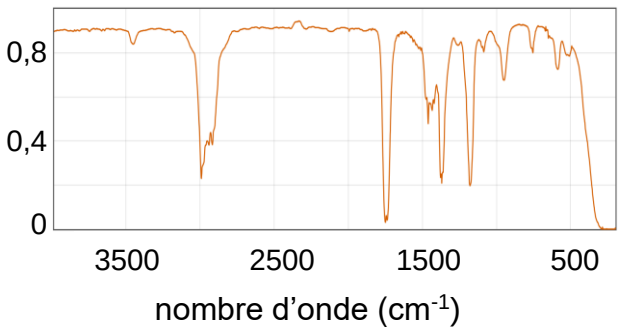
Document 2 - Bandes d'absorption caractéristiques en infrarouge (IR) et spectres étudiés

Liaison	Nombre d'onde (cm^{-1})	Intensité
O-H	2500 à 3200	forte, large
C-H	2800 à 3000	moyenne
C=O	1650 à 1750	forte

spectre « flacon 1 »



spectre « flacon 2 »



https://www.nist.gov/

2. Optimisation du rendement de synthèse

Dans cette partie, on souhaite déterminer le rendement η de la synthèse du butanoate d'éthyle effectuée selon le protocole ci-dessous, puis on s'intéresse à sa potentielle optimisation.

Pour réaliser cette synthèse, on introduit dans un ballon un volume $V_A = 13{,}8\ mL$ de réactif A et un volume $V_B = 8{,}8\ mL$ de réactif B correspondant à une quantité de matière $n_B = 0{,}15\ mol$ du réactif B. On chauffe à reflux pendant $30\ min$ dans un bain thermostaté. Après refroidissement, on isole l'ester synthétisé.

Q4. À l'aide du document 1, page 2, indiquer les précautions à prendre lors du prélèvement des réactifs de cette synthèse.

Q5. Donner deux avantages du chauffage à reflux dans ce type de synthèse.

Q6. Montrer que la quantité de matière de réactif A utilisé est $n_{\mathrm{A}} = 0{,}15\ \mathrm{mol}$.

Q7. Indiquer si le mélange réactionnel est stœchiométrique et justifier la réponse.

Après l'avoir isolé, on pèse l'ester formé, on obtient $m_{\mathrm{ester}} = 11{,}7\ \mathrm{g}$.

Q8. En déduire la valeur de η, le rendement de cette synthèse.

Q9. Citer deux méthodes permettant d'optimiser le rendement d'une estérification.

Une de ces méthodes n'est pas applicable à cette synthèse.

Q10. À l'aide des caractéristiques physiques des espèces chimiques mentionnées dans le document 1, page 2, indiquer quelle méthode n'est pas applicable et justifier pourquoi.

3. Suivi cinétique de la synthèse par titrage de l'acide A restant

Dans cette partie, on réalise le suivi cinétique de la synthèse de l'ester en comparant deux protocoles afin de déterminer si la cinétique de cette synthèse peut être optimisée par l'ajout d'acide sulfurique.

Dans un premier temps, on étudie la cinétique de la synthèse présentée précédemment, **sans ajout d'acide sulfurique concentré**.

À l'instant $t_0 = 0\ \mathrm{s}$, les réactifs A ($V_{\mathrm{A}} = 13{,}8\ \mathrm{mL}$) et B ($V_{\mathrm{B}} = 8{,}8\ \mathrm{mL}$) sont mélangés dans un ballon placé dans un bain thermostaté.

Afin de réaliser un suivi temporel de la synthèse du butanoate d'éthyle, on titre l'acide butanoïque restant dans le ballon à des dates choisies. Pour cela :

- À chaque date choisie, on prélève un volume $V = 1{,}0\ \mathrm{mL}$ de mélange réactionnel du ballon que l'on verse dans un bécher.
- Ce dernier est plongé instantanément dans un bain d'eau glacée.
- L'acide butanoïque A restant dans le volume V prélevé est titré par de la soude (solution aqueuse d'hydroxyde de sodium contenant les ions $\mathrm{Na^+}$ et $\mathrm{HO^-}$) de concentration en quantité de matière de soluté apporté $C_{\mathrm{base}} = 5{,}0 \times 10^{-1}\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$.

L'équation support de la réaction du titrage est :

$$\mathrm{C_4H_8O_2(aq) + HO^-(aq) \rightarrow C_4H_7O_2^-(aq) + H_2O(\ell)}$$

On note n_{A} la quantité de matière d'acide titré et $n_{\mathrm{base,éq}}$ la quantité de matière de base introduite à l'équivalence. On appelle $V_{\mathrm{éq}}$ le volume de soude versé à l'équivalence.

Q11. Définir l'équivalence et donner la relation entre les quantités de matière des réactifs à l'équivalence du titrage.

Les résultats expérimentaux des titrages successifs sont donnés ci-dessous. On désigne par $V_{\mathrm{éq}}$ le volume de soude nécessaire au titrage de l'acide butanoïque présent dans le volume V de mélange réactionnel à l'instant t.

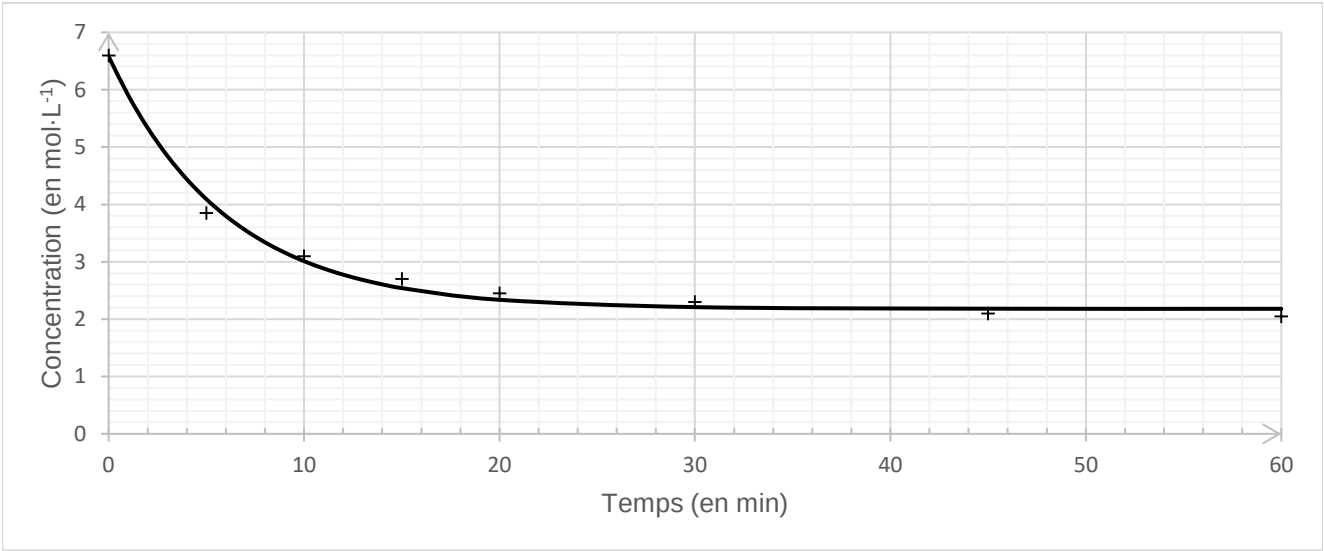
t (en min)	5	10	15	20	30	45	60
$V_{\mathrm{éq}}$ (en mL)	7,7	6,2	5,4	4,9	4,6	4,2	4,1

Pour étudier la cinétique de la synthèse, on souhaite tracer la représentation graphique de la concentration en quantité de matière d'acide butanoïque restant dans le mélange réactionnel, notée $[\mathrm{A}]$, en fonction du temps t.

Q12. Connaissant les valeurs du volume équivalent $V_{\mathrm{éq}}$ en fonction du temps, expliquer comment obtenir les valeurs de la concentration en quantité de matière d'acide butanoïque $[\mathrm{A}]$ en fonction du temps t. Illustrer la démarche en calculant la valeur de $[\mathrm{A}]$ à l'instant $t = 5\ \mathrm{min}$.

On trace alors la représentation graphique de l'évolution de la concentration en quantité de matière d'acide butanoïque $[\mathrm{A}]$ restant au cours de la synthèse du butanoate d'éthyle en fonction du temps t (document 3).

Document 3 - Évolution temporelle de la concentration en A $[\mathrm{A}]$



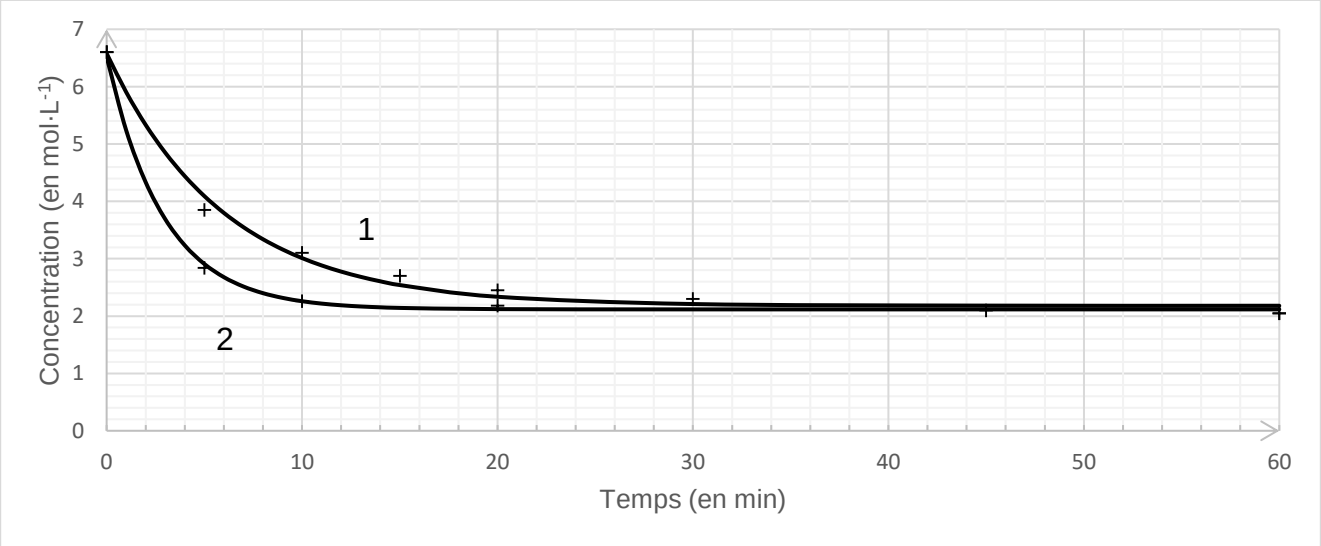
Q13. Donner la définition et l'unité de la vitesse volumique de disparition $v_{\mathrm{d,A}}$ du réactif A lors de la synthèse du butanoate d'éthyle.

Q14. Déterminer comment la vitesse volumique de disparition du réactif A varie au cours de la synthèse. Justifier sans calcul à l'aide de la courbe du document 3, page 5.

Dans un second temps, on étudie la synthèse de l'ester, réalisée avec le même mélange initial de réactifs A et B que dans le premier protocole, dans les mêmes conditions de température et de pression mais **avec ajout d'acide sulfurique concentré**. On admet que la variation du volume total du mélange réactionnel dû à l'ajout d'acide sulfurique est négligeable.

Le document 4 présente l'évolution de la concentration en quantité de matière d'acide butanoïque en fonction du temps dans le cas des deux protocoles de synthèse de l'ester. La courbe 1 correspond à la synthèse sans ajout d'acide sulfurique et la courbe 2 correspond à la synthèse avec ajout d'acide sulfurique.

Document 4 - Évolution temporelle de la concentration en A sans acide sulfurique (courbe 1) et avec acide sulfurique (courbe 2)



Q15. Déterminer, en justifiant, si l'ajout d'acide sulfurique a permis d'améliorer la cinétique de cette synthèse.

Q16. Identifier alors le rôle de l'acide sulfurique.