Synthèse d'un arôme

Bac 2021 Métropole Septembre Sujet 1 · Exercice 1 **10 points** **Durée conseillée 1 h 45**

1.1 Justifier le nom du 3-méthylbutan-1-ol.

- La chaîne carbonée la plus longue compte 4 atomes de carbone liés par des liaisons simples : « butan ».
- Elle porte un groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$ (terminaison « ol »). On numérote la chaîne à partir de l'extrémité la plus proche de ce groupe : il est sur le carbone 1, d'où « butan-1-ol ».
- Un groupe méthyle $-\mathrm{CH_3}$ est fixé sur le carbone 3 : « 3-méthyl ».

Chaîne à 4 C, $-\mathrm{OH}$ sur le carbone 1, $-\mathrm{CH_3}$ sur le carbone 3 : 3-méthylbutan-1-ol.

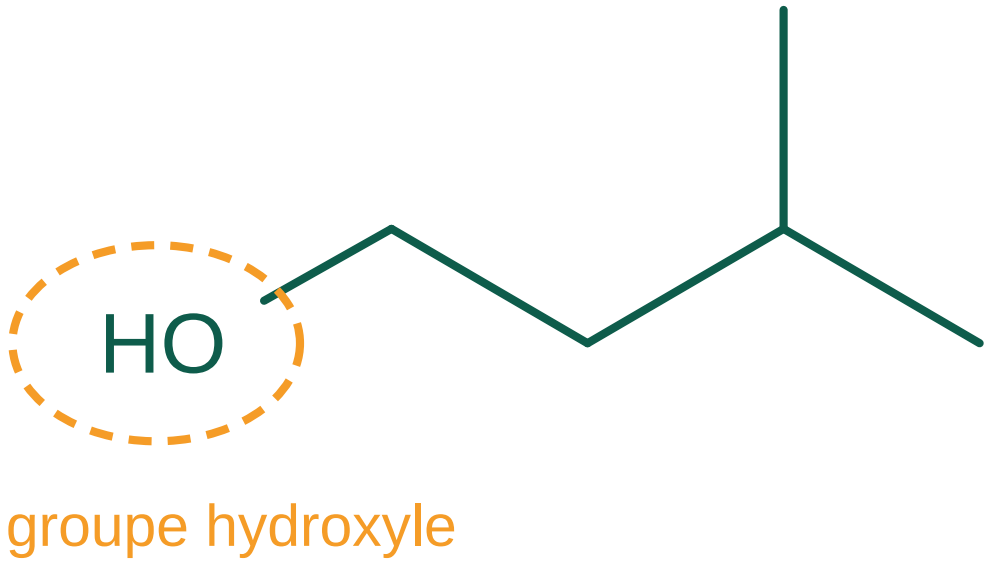
PIÈGE
Numéroter depuis l'autre extrémité donnerait « 2-méthylbutan-4-ol » : c'est le groupe caractéristique, et non la ramification, qui impose le sens de numérotation.

1.2 Donner la représentation topologique du 3-méthylbutan-1-ol, entourer le groupe caractéristique et nommer la famille fonctionnelle correspondante.

Voir la représentation ci-dessous : chaque sommet ou extrémité de segment est un atome de carbone, les atomes d'hydrogène liés aux carbones ne sont pas écrits.

Le groupe caractéristique entouré est le groupe hydroxyle $-\mathrm{OH}$.

Famille fonctionnelle : **alcool**.



1.2 · Représentation topologique du 3-méthylbutan-1-ol, groupe hydroxyle entouré

1.3 Identifier, en justifiant, le spectre infrarouge (A ou B) correspondant au 3-méthylbutan-1-ol.

Données utiles O−H d'un alcool : 3 200 à 3 500 cm^{-1} ; C=O : 1 650 à 1 800 cm^{-1} ; O−H d'un acide carboxylique : 2 500 à 3 200 cm^{-1}

Le 3-méthylbutan-1-ol possède une liaison O−H d'alcool mais aucune liaison C=O.

- Spectre A : bande large et intense vers 3 350 cm^{-1} (O−H d'un alcool) et aucune bande entre 1 650 et 1 800 cm^{-1}.
- Spectre B : bande intense vers 1 700 cm^{-1} (C=O) et bande très large entre 2 500 et 3 200 cm^{-1} (O−H d'un acide carboxylique) : c'est l'acide éthanoïque.

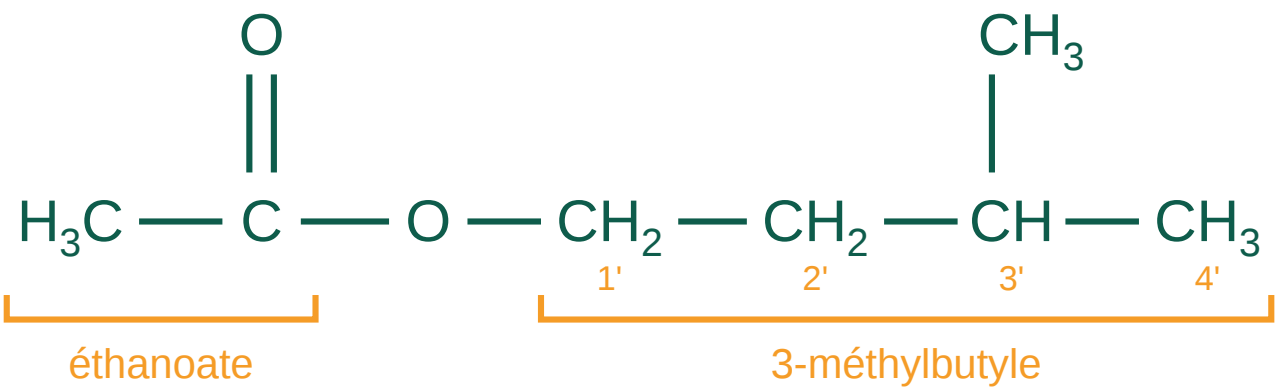
Le spectre du 3-méthylbutan-1-ol est le **spectre A**.

MÉTHODE
Lister d'abord les liaisons de chaque molécule, puis chercher la bande qui les distingue : ici la présence ou l'absence de C=O vers 1 700 cm^{-1} suffit à trancher.

1.4 Représenter la formule semi-développée de l'éthanoate de 3-méthylbutyle en exploitant les règles de nomenclature fournies.

- « Éthanoate » : la partie qui porte le carbone du groupe ester compte 2 atomes de carbone, $CH_3-C(=O)-O^-$.
- « 3-méthylbutyle » : le groupe lié à l'oxygène est une chaîne de 4 carbones, numérotée à partir de l'oxygène, avec un méthyle sur le carbone 3'.

$CH_3-COO-CH_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$, de formule brute $C_7H_{14}O_2$.



1.4 · Formule semi-développée de l'éthanoate de 3-méthylbutyle

2.1 Écrire, à l'aide des formules brutes, l'équation de la réaction modélisant la synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle, en identifiant l'autre espèce produite. Justifier.

Les réactifs apportent au total 7 C, 16 H et 3 O ($C_5H_{12}O$ et $C_2H_4O_2$). L'ester $C_7H_{14}O_2$ contient 7 C, 14 H et 2 O.

Par conservation des éléments, l'autre produit contient 2 H et 1 O : c'est l'eau H_2O.

$C_5H_{12}O + C_2H_4O_2 \rightleftharpoons C_7H_{14}O_2 + H_2O$

COMPRENDRE
La transformation est non totale : on écrit une double flèche. L'acide sulfurique, catalyseur, n'apparaît pas dans l'équation.

2.2 En exploitant les résultats expérimentaux, indiquer les conditions expérimentales permettant d'optimiser la cinétique de cette synthèse.

Optimiser la cinétique, c'est réduire le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. On compare les expériences deux à deux, un seul paramètre changeant à chaque fois :

- expériences 1 et 2 : l'ajout d'acide sulfurique fait passer $t_{1/2}$ de plusieurs mois à plusieurs heures ; c'est un catalyseur ;
- expériences 2 et 3 : en passant de 30 °C à 60 °C, $t_{1/2}$ tombe à une dizaine de minutes ; la température est un facteur cinétique ;
- expériences 3 et 4 : en triplant le volume d'alcool (réactif en excès), $t_{1/2}$ diminue encore.

Conditions optimales : celles de l'expérience 4 (catalyseur, température élevée, un réactif en excès).

PIÈGE
Comparer directement les expériences 1 et 4 ne prouve rien : trois paramètres changent à la fois. Chaque conclusion s'appuie sur deux expériences qui ne diffèrent que par un paramètre.

2.3.1 Déterminer les quantités de matière des réactifs dans le mélange initial de l'expérience 3 et donner un qualificatif à ce mélange initial.

Données utiles $V_1 = 12{,}0$ mL ; $\rho_1 = 0{,}81$ g · mL^{-1} ; $M_1 = 88{,}1$ g · mol^{-1} ; $m_2 = 6{,}62$ g ; $M_2 = 60{,}0$ g · mol^{-1}

3-méthylbutan-1-ol (liquide) : $n_1 = \dfrac{\rho_1 V_1}{M_1} = \dfrac{0{,}81 \times 12{,}0}{88{,}1} = 0{,}11$ mol

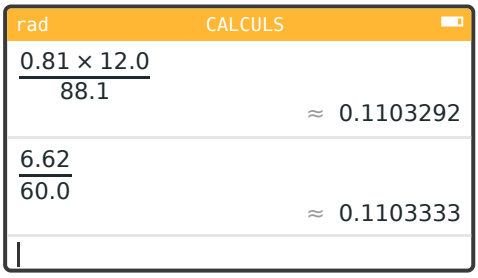
Acide éthanoïque : $n_2 = \dfrac{m_2}{M_2} = \dfrac{6{,}62}{60{,}0} = 0{,}110$ mol

Les deux quantités sont égales et les nombres stœchiométriques valent tous 1.

$n_1 = n_2 = 0{,}11$ mol : le mélange initial est **équimolaire**, donc **stœchiométrique**.

COMPRENDRE
ρ_1 n'a que deux chiffres significatifs : n_1 s'écrit 0,11 mol. Les données de l'acide en ont trois : $n_2 = 0{,}110$ mol, valeur conservée pour les calculs de rendement.

À LA CALCULATRICE



2.3.2 La masse d'éthanoate de 3-méthylbutyle obtenue est $m_3 = 6{,}20$ g. Déterminer le rendement de la synthèse dans l'expérience 3. Commenter.

Données utiles $M_{\text{ester}} = 130{,}2\ \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $n_2 = 0{,}110$ mol (2.3.1)

Quantité d'ester obtenue : $n_{\text{exp}} = \dfrac{m_3}{M_{\text{ester}}} = \dfrac{6{,}20}{130{,}2} = 4{,}76 \times 10^{-2}$ mol

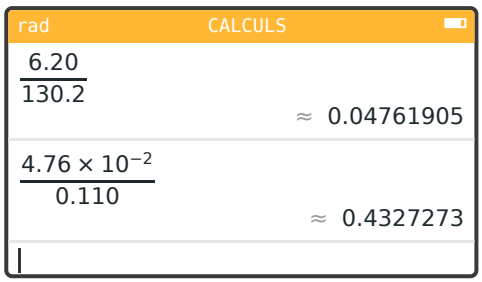
Si la transformation était totale, le mélange étant stœchiométrique, on obtiendrait $n_{\text{max}} = n_2 = 0{,}110$ mol d'ester.

$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}} = \frac{4{,}76 \times 10^{-2}}{0{,}110} = 0{,}43$$

Le rendement est inférieur à 50 % : c'est cohérent avec une transformation non totale, qui s'arrête à un état d'équilibre où il reste des réactifs.

$\eta_3 = 43\ \%$: rendement faible.

À LA CALCULATRICE



2.4.1 Écrire l'équation de la réaction support du titrage entre l'acide éthanoïque et l'ion hydroxyde.

L'acide éthanoïque cède un ion H^+ à la base HO^- ; une réaction support de titrage est totale (flèche simple).

$$CH_3COOH\,(aq) + HO^-\,(aq) \longrightarrow CH_3COO^-\,(aq) + H_2O\,(l)$$

2.4.2 Déterminer le volume d'hydroxyde de potassium nécessaire pour titrer l'acide éthanoïque.

Données utiles figure 3 : courbes $\text{pH} = f(V_B)$ et $\dfrac{\text{dpH}}{\text{d}V_B} = f(V_B)$

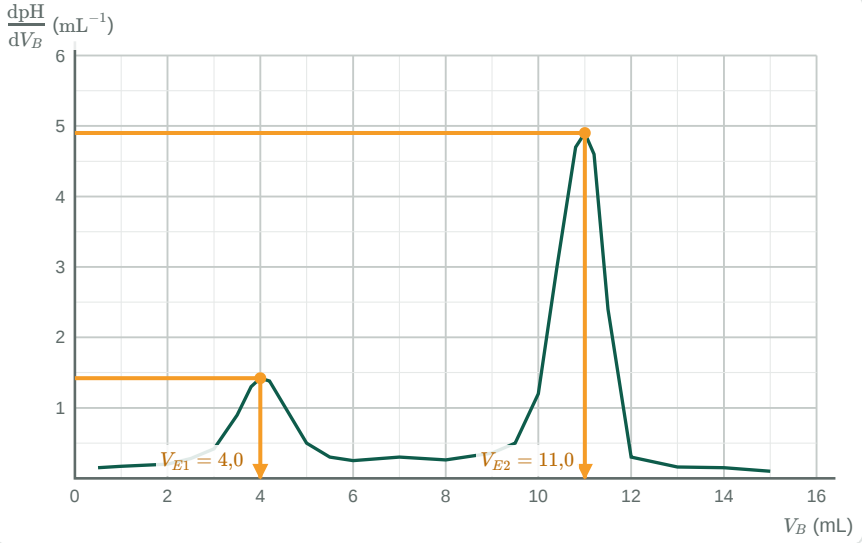
Chaque équivalence est repérée par un maximum de la courbe dérivée :

- première équivalence (acide sulfurique seul) : $V_{E1} = 4{,}0$ mL ;
- seconde équivalence (acidité totale) : $V_{E2} = 11{,}0$ mL.

L'acide éthanoïque est titré entre les deux équivalences :

$$V = V_{E2} - V_{E1} = 11{,}0 - 4{,}0 = 7{,}0\ \text{mL}$$

PIÈGE
Répondre 11,0 mL : ce volume titre l'acidité totale, acide sulfurique compris. Il faut retrancher les 4,0 mL consommés par l'acide sulfurique.



2.4.2 · Courbe dérivée de la figure 3 : repérage des deux équivalences

2.4.3 En déduire la quantité de matière d'acide éthanoïque restant à la fin de la synthèse dans l'expérience 4.

Données utiles $C_B = 1{,}0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $V = 7{,}0$ mL (2.4.2)

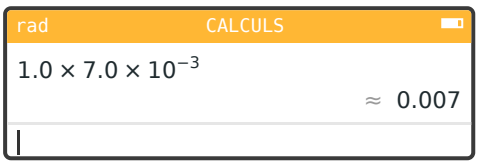
D'après l'équation du titrage, l'acide éthanoïque et les ions hydroxyde réagissent mole à mole. Le volume V a donc apporté autant d'ions HO^- qu'il restait d'acide :

$$n_{\text{restant}} = C_B \times V = 1{,}0 \times 7{,}0 \times 10^{-3}$$

$$\boxed{n_{\text{restant}} = 7{,}0 \times 10^{-3}\ \text{mol}}$$

PIÈGE
Laisser V en millilitres : avec C_B en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, le volume doit être converti en litres.

À LA CALCULATRICE



2.4.4 Déterminer la quantité de matière d'ester formé et calculer le rendement de la synthèse dans l'expérience 4. En déduire un moyen d'optimiser le rendement de cette synthèse.

Données utiles $V_1 = 36{,}0$ mL ; $n_2 = 0{,}110$ mol (2.3.1) ; $n_{\text{restant}} = 7{,}0 \times 10^{-3}$ mol (2.4.3) ; $\eta_3 = 43\ \%$ (2.3.2)

Dans l'expérience 4, $n_1 = \dfrac{0{,}81 \times 36{,}0}{88{,}1} = 0{,}33\ \text{mol} > n_2$: l'alcool est en excès, l'acide éthanoïque est le réactif limitant, donc $n_{\text{max}} = n_2 = 0{,}110$ mol.

Une mole d'acide consommée forme une mole d'ester :

$$n_{\text{ester}} = n_2 - n_{\text{restant}} = 0{,}110 - 7{,}0 \times 10^{-3} = 0{,}103\ \text{mol}$$

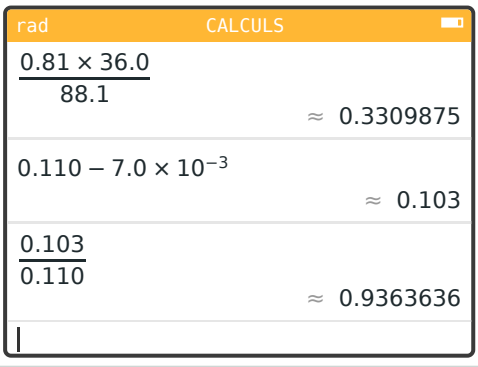
$$\eta = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{max}}} = \frac{0{,}103}{0{,}110} = 0{,}94$$

Le rendement passe de 43 % (mélange stœchiométrique) à 94 % : on améliore le rendement en introduisant l'un des réactifs en excès.

$$\boxed{n_{\text{ester}} = 0{,}103\ \text{mol}\ ;\ \eta_4 = 94\ \%\ ;\ \text{moyen : un réactif en excès.}}$$

COMPRENDRE
Le rendement se calcule par rapport au réactif limitant. L'excès d'alcool déplace l'équilibre vers la formation de l'ester : l'acide est presque entièrement consommé.

À LA CALCULATRICE



3.1 Identifier la nature des phases A et B présentes dans le tube décanteur. Justifier.

Données utiles $\rho_{eau} = 1{,}00\ g \cdot mL^{-1}$; $\rho_{cyclohexane} = 0{,}78\ g \cdot mL^{-1}$; cyclohexane très peu soluble dans l'eau

Seuls l'eau et le cyclohexane se vaporisent puis se liquéfient dans le réfrigérant : le tube décanteur ne contient que ces deux liquides.

Le cyclohexane est très peu soluble dans l'eau : les deux liquides forment deux phases distinctes. Le liquide de plus grande masse volumique se place en dessous, et $\rho_{eau} > \rho_{cyclohexane}$.

Phase B (inférieure) : **eau** ; phase A (supérieure) : **cyclohexane**.

COMPRENDRE
C'est cohérent avec le fonctionnement décrit : le trop-plein de phase A, le cyclohexane, retourne dans le ballon, tandis que l'eau reste piégée au fond du tube.

3.2 Indiquer l'intérêt de ce dispositif pour optimiser cette synthèse.

L'eau est un produit de la synthèse. En la retirant du ballon au fur et à mesure de sa formation, on empêche la réaction inverse (hydrolyse de l'ester), qui limitait l'avancement.

Le quotient de réaction reste inférieur à la constante d'équilibre : le système continue d'évoluer dans le sens direct, celui de la formation de l'ester, jusqu'à épuisement des réactifs.

Éliminer l'eau déplace l'équilibre dans le sens direct : le rendement augmente, sans excès de réactif.

3.3 Le volume d'eau recueilli dans le tube décanteur est $V = 1{,}8$ mL. En déduire la quantité de matière d'ester formé. Conclure quant à l'efficacité de ce dispositif.

Données utiles $\rho_{eau} = 1{,}00\ g \cdot mL^{-1}$; $M_{eau} = 18{,}0\ g \cdot mol^{-1}$; $n_{max} = 0{,}110$ mol (2.3.2) ; $\eta_3 = 43\ \%$ (2.3.2)

D'après l'équation de la synthèse, il se forme autant d'ester que d'eau :

$$n_{ester} = n_{eau} = \frac{\rho_{eau}\, V}{M_{eau}} = \frac{1{,}00 \times 1{,}8}{18{,}0} = 0{,}10\ mol$$

Les quantités initiales sont celles de l'expérience 3, donc $n_{max} = 0{,}110$ mol :

$$\eta = \frac{0{,}10}{0{,}110} = 0{,}91$$

À conditions initiales identiques, le rendement passe de 43 % à 91 % : il a plus que doublé.

$n_{ester} = 0{,}10$ mol ; $\eta = 91\ \%$: le dispositif de Dean-Stark est très efficace.

COMPRENDRE
Avec une transformation totale, on recueillerait $0{,}110 \times 18{,}0 \approx 2{,}0$ mL d'eau. Le volume d'eau piégée permet donc de suivre l'avancement de la synthèse.

À LA CALCULATRICE

