

**EXERCICE 1 commun à tous les candidats (10 points)**

**SYNTHÈSE D'UN ARÔME**

L'éthanoate de 3-méthylbutyle est une espèce chimique odorante présente notamment dans les pommes mûres. Son odeur agréable et sa faible toxicité permettent de l'utiliser comme arôme dans les bonbons. Cette espèce chimique appartient à la famille fonctionnelle des esters.

Cet exercice a pour objectif d'étudier dans un premier temps les espèces chimiques intervenant dans la synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle, puis d'étudier les conditions d'optimisation de cette synthèse.

**Données :**

- données physico-chimiques de quelques espèces chimiques :

Nom de l'espèce chimique en nomenclature officielle	3-méthylbutan-1-ol	Acide éthanoïque	Éthanoate de 3-méthylbutyle	Eau	Cyclohexane
Formule brute	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
Masse volumique (g·mL <sup>-1</sup> ) à 25°C	0,81	1,05	0,87	1,00	0,78
Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	88,1	60,0	130,2	18,0	84,2
Solubilité dans l'eau à 25°C	Peu soluble	Très soluble	Très peu soluble		Très peu soluble

- tableau de quelques bandes d'absorption infrarouge :

Liaison	C = C	C = O	C – H	O – H d'un acide carboxylique	O – H d'un alcool
Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	1 550 à 1 650	1 650 à 1 800	2 800 à 3 100	2 500 à 3 200	3 200 à 3 500

- règles de nomenclature :

- squelettes carbonés

Pour les hydrocarbures ramifiés, la position de la ramification sur la chaîne principale est indiquée par un chiffre et le groupe est indiquée par le préfixe. Des exemples de groupes sont donnés ci-dessous :

<i>Méthyl</i> -CH <sub>3</sub>	<i>Éthyl</i> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	<i>Propyl</i> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	<i>Butyl</i> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>
-----------------------------------	---	---	---

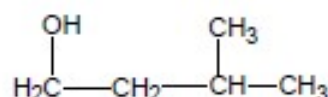
- famille fonctionnelle des esters

Famille	Nom	Suffixe	Exemples de molécules	
<p>Ester</p> $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{R}' \end{array}$	Alcanoate d'alkyle	« oate »	<p>Éthanoate de méthyle</p> $\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>(2) (1) (1')</p>	<p>Propanoate de 2-méthylpentyle</p> $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ // \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \end{array}$ <p>(3) (2) (1) (1') (4') (5') (2') (3')</p>

**1. Des réactifs aux produits de la synthèse**

Pour réaliser la synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle au laboratoire, on utilise les deux réactifs suivants : l'acide éthanoïque et le 3-méthylbutan-1-ol.

La représentation semi-développée du 3-méthylbutan-1-ol est :



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

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

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

## 2. Optimisation de la synthèse au laboratoire de l'éthanoate de 3-méthylbutyle

La synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle est une transformation lente et non totale.

Protocole de la synthèse :

Verser dans un ballon un volume  $V_1$  de 3-méthylbutan-1-ol, une masse  $m_2$  d'acide éthanoïque et un volume  $V_3$  d'acide sulfurique concentré.

Comme indiqué sur la figure 2, le ballon, surmonté d'un réfrigérant à air, est placé dans un bain-marie maintenant la température constante.

Pour montrer l'influence de certaines conditions expérimentales sur cette synthèse, quatre expériences sont réalisées. Le tableau ci-après présente les résultats expérimentaux pour quatre conditions différentes.

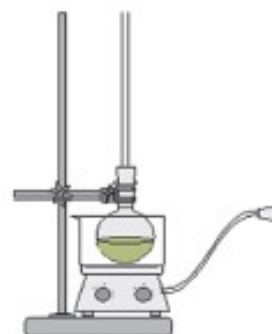


Figure 2. Schéma du montage expérimental

	Expérience 1	Expérience 2	Expérience 3	Expérience 4
Température (°C)	30	30	60	60
Volume initial $V_1$ de 3-méthylbutan-1-ol (mL)	12,0	12,0	12,0	36,0
Masse initiale $m_2$ d'acide éthanoïque (g)	6,62	6,62	6,62	6,62
Volume $V_3$ d'acide sulfurique (mL)	0	0,5	0,5	0,5
Ordre de grandeur du temps de demi-réaction	Plusieurs mois	Plusieurs heures	Une dizaine de minutes	Inférieur à une dizaine de minutes

- 2.1. Écrire à l'aide des formules brutes, l'équation de la réaction modélisant la synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle, sachant qu'une autre espèce chimique à identifier est aussi produite. Justifier.
- 2.2. En exploitant les résultats expérimentaux, indiquer les conditions expérimentales permettant d'optimiser la cinétique de cette synthèse.
- 2.3. Détermination expérimentale du rendement de la synthèse de l'expérience 3.
  - 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.
  - 2.3.2. La masse d'éthanoate de 3-méthylbutyle obtenue en fin de réaction est de  $m_3 = 6,20$  g. Déterminer le rendement de la synthèse dans l'expérience 3. Commenter.

### 3. Amélioration du rendement de la synthèse grâce à l'utilisation d'un tube décanteur de Dean-Stark

On réalise de nouveau l'expérience 3 mais en utilisant un dispositif de Dean-Stark (voir figure 4), qui permet de séparer en continu l'eau formée du reste du milieu réactionnel.

Le tube décanteur de ce dispositif est initialement vide. Un volume de 30 mL de cyclohexane est ajouté initialement dans le milieu réactionnel, puis on chauffe à reflux le mélange réactionnel.

On suppose que seuls l'eau et le cyclohexane se vaporisent alors que les réactifs et l'éthanoate de 3-méthylbutyle restent dans le ballon. Le cyclohexane et l'eau se liquéfient dans le réfrigérant à eau et tombent dans le tube décanteur du Dean-Stark. Lorsque le tube décanteur est plein, l'excès de phase A s'écoule dans le mélange réactionnel.

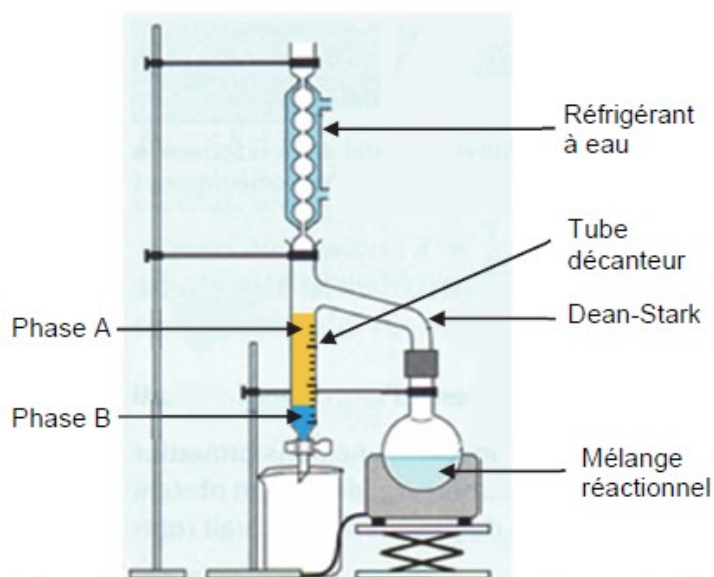


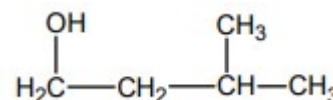
Figure 4. Schéma du montage avec dispositif Dean-Stark

- 3.1. Identifier la nature des phases A et B présentes dans le tube décanteur. Justifier.
- 3.2. Indiquer l'intérêt de ce dispositif pour optimiser cette synthèse.
- 3.3. Lorsque la transformation est terminée, le volume d'eau recueilli dans le tube décanteur est de  $V = 1,8$  mL. En déduire la quantité de matière d'ester formé. Conclure quant à l'efficacité de ce dispositif.

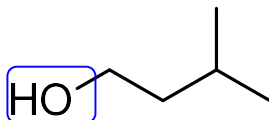
1.1. Pour nommer cette molécule, on recherche la chaîne carbonée la plus longue, elle comporte 4 atomes et ne comporte que des simples liaisons, on aura le préfixe « butan ».

Il y a 2 substituants : -OH et -CH<sub>3</sub>, le groupe -OH est prioritaire, il aura le plus petit nombre, il est placé sur le premier atome de carbone on aura donc « butan-1-ol ».

le groupe méthyle -CH<sub>3</sub> est placé sur le 3ème atome de carbone, on a donc « 3-méthylbutan-1-ol ».



1.2. Famille des alcools

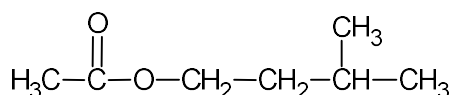


1.3. Le spectre B montre un pic vers 1700 cm<sup>-1</sup> caractéristique d'une liaison C=O non présente dans la molécule.

Le spectre A montre une large bande vers 3350 cm<sup>-1</sup> caractéristique d'une liaison -OH d'un alcool, bien présente.

On en conclût que le spectre IR du 3-méthylbutan-1-ol est le spectre A.

1.4.



### 3. Amélioration du rendement de la synthèse grâce à l'utilisation d'un tube décanteur de Dean-Stark

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

On considère que seuls l'eau et le cyclohexane se vaporise dans le mélange réactionnel, donc seuls l'eau et le cyclohexane se condensent au contact du réfrigérant et s'accumulent dans le tube décanteur.

Pour connaître la position respective des deux composés, on compare leur masse volumique, le composé ayant la masse volumique la plus élevée sera le composant de la phase inférieure. L'eau ayant une masse volumique supérieure à celle du cyclohexane ( $\rho_{\text{eau}}=1,00 \text{ g.mL}^{-1}$  ;  $\rho_{\text{cyclohexane}} = 0,78 \text{ g.mL}^{-1}$ ), la phase inférieure est l'eau et la phase supérieure est le cyclohexane.

3.2. L'intérêt de ce dispositif est d'extraire un des produits de la réaction (ici l'eau).

Ainsi le quotient de réaction  $Q_r = \frac{\frac{[\text{ester}]}{c^0} \cdot \frac{[\text{eau}]}{c^0}}{\frac{[\text{alcool}]}{c^0} \cdot \frac{[\text{acide}]}{c^0}}$  sera toujours nul car [eau] = 0 et donc  $Q_r$  sera

forcément inférieur au quotient de réaction dans l'état final d'équilibre  $Q_r < Q_{r,\text{éq}} = K$ .

La réaction aura lieu dans le sens direct de formation des produits.

Les produits ne peuvent plus réagir entre eux, la réaction ne peut avoir lieu que dans le sens direct.

3.3. D'après l'équation de la réaction, il se forme autant d'eau que d'ester.

$$n_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} = \frac{\rho_{\text{eau}} \cdot V}{M_{\text{eau}}} \quad n_{\text{eau}} = \frac{1,00 \text{ g.mL}^{-1} \times 1,8 \text{ mL}}{18,0 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,10 \text{ mol d'eau.}$$

Rendement avec le Dean-Stark :  $\eta = \frac{n_{\text{ester}} \text{ expérimentale}}{n_{\text{ester}} \text{ maximale}}$

$$\eta = \frac{0,10}{0,11} = 0,91 = 91 \% \quad \text{Le rendement est élevé, le dispositif Dean-Stark est très efficace.}$$