



L'équilibre d'estérification-hydrolyse

Sujet 1

Bac STL SPCL --- Métropole juin 2013

Parmi les 12 critères de base définissant la "chimie verte" (green chemistry), énoncés en 1998 par deux chimistes, Paul Anastas et John C. Warner, on trouve :

- produire moins de déchets plutôt qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets ;
- lorsque c'est possible, supprimer l'utilisation de substances auxiliaires (solvants, agents de séparation...) ou utiliser des substances inoffensives (utilisation de l'eau comme solvant, utilisation de fluides supercritiques, de liquides ioniques) ;
- économiser l'énergie.

Des méthodes non conventionnelles d'activation peuvent être utilisées : chauffage par micro-ondes, réaction par voie photochimique, sonochimique, etc.

La chimie sous micro-ondes est une technique de plus en plus utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie car elle répond aux critères de la chimie verte.

A la fois simple à mettre en œuvre, rapide et sélective, elle présente de nombreux intérêts et permet de synthétiser de nombreux composés.

Les réactions mises en œuvre industriellement sont plus ou moins longues et complexes. On choisit d'étudier la réaction d'estérification.

COMPARAISON DES PROTOCOLES : Travail d'analyse et d'argumentation à partir des documents ci-dessous

Préparation classique : le chauffage à reflux.

Introduire dans le ballon :

- 15 mL de 3-méthylbutan-1-ol à 98 % correspondant à 0,14 mol.
- 20 mL d'acide éthanoïque à 99 % correspondant à 0,35 mol.
- Quelques grains de pierre ponce ou quelques billes de verre.
- 1 mL d'acide sulfurique concentré.

Adapter le réfrigérant et porter le mélange à l'ébullition douce à 120°C pendant 45 min.

Après le chauffage à reflux, les réactifs et les produits restent dans le milieu réactionnel. Procéder alors à une extraction liquide-liquide, filtrer puis sécher pour récupérer l'ester.

A la fin de la synthèse, on obtient ainsi un volume d'ester $V(\text{ester}) = 15,5 \text{ mL}$.

Remarque : pour un mélange équimolaire d'acide carboxylique et d'alcool primaire, le rendement est de 67 %.

Autre voie de préparation : le micro-ondes.

Introduire dans un récipient adapté :

- 15 mL de 3-méthylbutan-1-ol à 98 % correspondant à 0,14 mol.
- 8 mL d'acide éthanoïque à 99 % correspondant à 0,14 mol.
- 1 mL d'acide sulfurique concentré.

Placer le récipient sur le bord du plateau tournant de sorte qu'il soit agité en permanence.

Sur la position de puissance maximale (1000 W), la température du milieu réactionnel atteint 180°C.

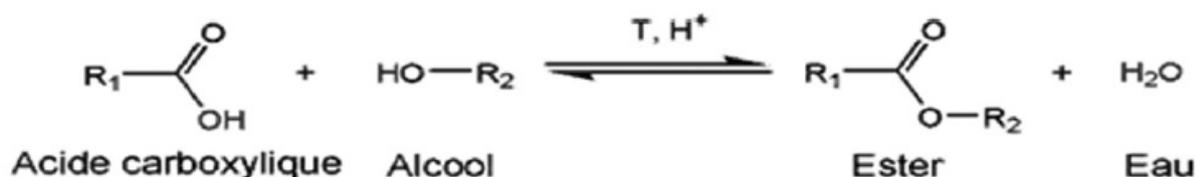
Le temps d'irradiation est fractionné en courtes périodes afin de limiter l'évaporation des réactifs et de l'ester.

Sortir le récipient avec des gants adaptés et laisser refroidir le mélange. Une forte odeur de banane devrait se dégager.

Procéder alors à une extraction liquide-liquide, filtrer puis sécher pour récupérer l'ester.

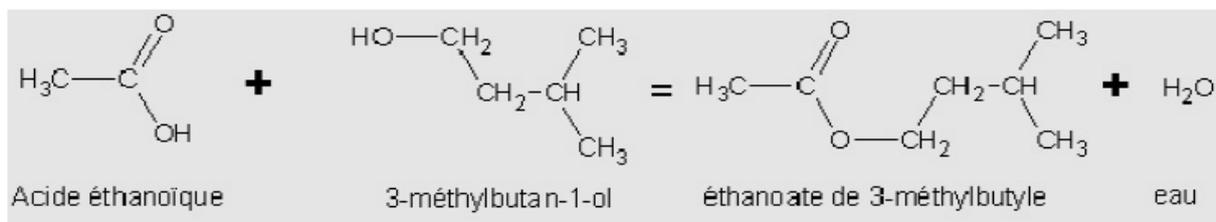
A la fin de la synthèse, on obtient ainsi un volume d'ester $V(\text{ester}) = 19,5 \text{ mL}$ correspondant à un rendement de 93%.

Une réaction d'estérification est une réaction lente, équilibrée et athermique:



L'étude concerne la synthèse d'un ester : l'éthanoate de 3-méthylbutyle (arôme de banane).

L'équation de la réaction est :



La synthèse assistée par micro-ondes est la meilleure voie pour les laboratoires de recherches car elle permet d'effectuer en quelques secondes (refroidissement inclus) des synthèses pouvant durer plusieurs heures dans un système de chauffage conventionnel.

En effet, chaque réaction chimique est régie par une cinétique. Plus la température de la synthèse est élevée, plus la synthèse s'effectue rapidement. **On montre qu'une augmentation de dix degrés permet de diviser par deux le temps de réaction.** Ainsi, le gain de temps peut alors être considérable. La contrainte limitant cette possibilité reste toutefois les températures d'ébullition des espèces chimiques concernées.

Parmi les techniques utilisées dans les laboratoires de synthèse, on retrouve le four à micro-ondes de synthèse.

Caractéristiques : chauffage et refroidissement très rapides (10°C par seconde) ;
plusieurs synthèses en simultanée possibles,
grande répétabilité.

| Produits | Données physiques |
|-----------------------------|---|
| 3-méthylbutan-1-ol | M = 88 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 128 °C ρ = 0,81 g.mL ⁻¹ Très peu soluble dans l'eau |
| Acide éthanoïque | M = 60 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 118 °C ρ = 1,05 g.mL ⁻¹ Très soluble dans l'eau |
| Éthanoate de 3-méthylbutyle | M = 130 g.mol ⁻¹ T _{eb} = 142 °C ρ = 0,87 g.mL ⁻¹ Très peu soluble dans l'eau |

1. Concernant la synthèse par chauffage à reflux.

1.1. Un réactif a été introduit en excès. Lequel ? Justifier.

1.2. Calculer le rendement R1 de la réaction d'estérification. Le comparer à celui obtenu à partir d'un mélange équimolaire. Conclure.

2. Concernant la synthèse par micro-ondes.

2.1. Quel est l'écart entre les températures de réaction des deux protocoles ?

2.2. En déduire que le temps de réaction dans le four micro-ondes est égal à 42 s.

2.3. Les rendements obtenus lors de plusieurs essais de cette synthèse sont rassemblés dans le tableau ci-dessous

| Essai | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|--------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Rendement R ₂ | 95 | 87 | 92 | 89 | 90 | 93 | 92 | 97 | 94 | 91 |

On rappelle différents éléments permettant de calculer l'incertitude sur la détermination du rendement.

Résultat pour une grandeur G : $G = \bar{g} \pm U_G$ avec \bar{g} la valeur moyenne de G et U_G son incertitude

Calcul de l'incertitude U_G : $U_G = t_{\%} \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

Valeur moyenne du rendement : $\bar{R}_2 = 92\%$

$t_{\%}$: coefficient de Student pour 10 mesures et un intervalle de confiance de 95% : $t_{\%} = 2,3$

$\sigma = 2,9$

n : nombre d'essais

Calculer à partir de ces données l'incertitude U_G sur le rendement R2 pour un intervalle de confiance de 95%. Présenter votre résultat sous la forme d'un encadrement.

3. Consommation d'énergie.

3.1. Calculer l'énergie consommée lors du chauffage à reflux sachant que la puissance électrique du chauffe-ballon est 250 W.

3.2. Calculer l'énergie consommée lors du chauffage par micro-ondes sachant que la puissance électrique du four est 1000 W.

4. En quoi la technologie micro-ondes répond-elle à certains des critères de la chimie verte ? Rédiger en quelques lignes votre réponse.

Synthèse d'un arôme

Une entreprise souhaite élargir sa gamme d'arômes en proposant un bonbon aromatisé à la groseille.

Cet arôme artificiel est constitué d'un ester, le benzoate d'éthyle, qui est préparé à partir d'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$.

Cette transformation est lente et limitée.

La réaction admet pour équation : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} = \text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Pour tester la qualité du produit sur un échantillon, le technicien chargé de la synthèse, introduit dans un ballon un volume $V = 50 \text{ mL}$ d'éthanol, une masse $m_a = 3,00 \text{ g}$ d'acide benzoïque et 1 mL d'acide sulfurique concentré commercial. On obtient, après transformation et purification, une masse $m_e = 2,25 \text{ g}$ d'ester.

Données :

Masse volumique de l'éthanol : $\mu = 0,805 \text{ g.mL}^{-1}$

Températures d'ébullition : $T_{eb(\text{éthanol})} = 78^\circ\text{C}$; $T_{eb(\text{benzoate d'éthyle})} = 212^\circ\text{C}$

Masses molaires :

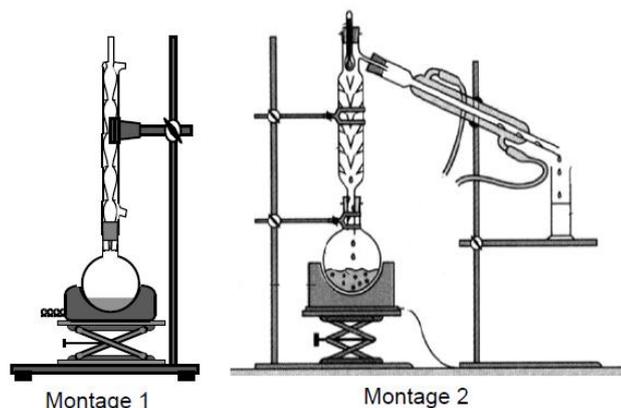
- de l'éthanol $M_{ét} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$
- de l'acide benzoïque $M_{ab} = 122 \text{ g.mol}^{-1}$
- du benzoate d'éthyle $M_{be} = 150 \text{ g.mol}^{-1}$

1. Choisir parmi les deux montages présentés ci-contre celui utilisé pour réaliser la synthèse. Préciser le rôle du chauffage.

2. Déterminer les quantités initiales d'acide benzoïque et d'éthanol introduites initialement. En déduire que l'éthanol a été introduit en excès.

3. Quel est l'intérêt d'utiliser un excès d'alcool ?

4. Calculer le rendement de la réaction.



Montage 1

Montage 2

La sonochimie est un domaine de la chimie qui étudie les effets des ondes ultrasonores sur les réactions chimiques. Lorsqu'une onde ultrasonore se propage dans un milieu liquide (solvant), elle peut générer des petites bulles de gaz ou de vapeur appelées bulles de cavitation. Celles-ci grossissent avec le temps jusqu'à atteindre une taille critique où elles implosent. Cette implosion fournit l'énergie nécessaire aux transformations chimiques.

Rendement d'une réaction chimique

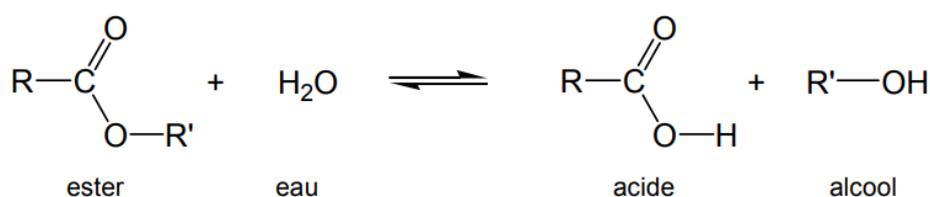
En laboratoire, pour tester l'efficacité de la sonochimie, on réalise l'hydrolyse d'une mole d'ester. On compare trois protocoles : deux traditionnels de chimie et un de sonochimie. Les résultats expérimentaux sont consignés dans le document ci-dessous.

Différents protocoles d'hydrolyse d'un ester

| Protocole 1 : hydrolyse acide | Protocole 2 : hydrolyse basique | Protocole 3 : hydrolyse sonochimique |
|---|--|---|
| $V_1 = 80$ mL d'éthanoate de méthyle (soit une mole) $V_2 = 20$ mL d'eau Quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (catalyseur) | $V_1 = 80$ mL d'éthanoate de méthyle (soit une mole) $V_2 = 100$ mL de solution d'hydroxyde de sodium à 6 mol.L^{-1} $V_3 = 60$ mL d'éthanol (solvant) | $V_1 = 80$ mL d'éthanoate de méthyle (soit une mole) $V_2 = 20$ mL d'eau |
| Chauffage à reflux 1h30 | Chauffage à reflux 1h30 | Température ambiante 60 minutes dans un réacteur sonochimique. |
| Quantité d'acide carboxylique obtenu pour 1 mol d'ester ayant réagi (après purification) | | |
| 0,33 mol | 0,75 mol | 0,94 mol |

Étude du protocole 1 :

L'hydrolyse acide d'un ester conduit à la formation d'un acide carboxylique et d'un alcool. Cette réaction est lente à température ambiante, limitée et athermique.



1. Pour déterminer la quantité d'acide carboxylique obtenu, on effectue un titrage à froid à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_b = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équation de la réaction est : $\text{RCOOH} + \text{HO}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$

Pour titrer, on prélève un volume $V = 5,0$ mL du mélange réactionnel. L'équivalence est obtenue pour un volume d'hydroxyde de sodium versé $V_{bE} = 16,2$ mL. On négligera le volume d'hydroxyde de sodium nécessaire à la neutralisation de l'acide sulfurique.

Déterminer la quantité de matière n d'acide carboxylique présent dans le volume $V = 5,0$ mL du mélange réactionnel.

2. En déduire que la quantité de matière n_{AC} d'acide carboxylique présent dans le mélange réactionnel est $n_{AC} = 0,32$ mol.

3. L'incertitude sur la quantité de matière n_{AC} d'acide carboxylique présent dans le mélange réactionnel est donnée par la relation ci-contre :

$$U_{n_{AC}} = n_{AC} \times \sqrt{\left(\frac{U_V}{V}\right)^2 + \left(\frac{U_{V_{bE}}}{V_{bE}}\right)^2 + \left(\frac{U_{C_b}}{C_b}\right)^2}$$

On donne les incertitudes relatives avec un intervalle de confiance à 95 % sur les mesures :

| Incertitude due à l'utilisation de la pipette jaugée de 5,0 mL | Incertitude due à l'utilisation de la burette | Incertitude sur la concentration de la solution d'hydroxyde de sodium |
|--|--|---|
| $\frac{U_V}{V} = 3 \times 10^{-3}$ | $\frac{U_{V_{bE}}}{V_{bE}} = 6 \times 10^{-3}$ | $\frac{U_{C_b}}{C_b} = 3 \times 10^{-2}$ |

Calculer l'incertitude à 95% sur la quantité de matière n_{AC} d'acide carboxylique présent dans le mélange réactionnel. Exprimer la quantité de matière n_{AC} sous la forme d'un encadrement.

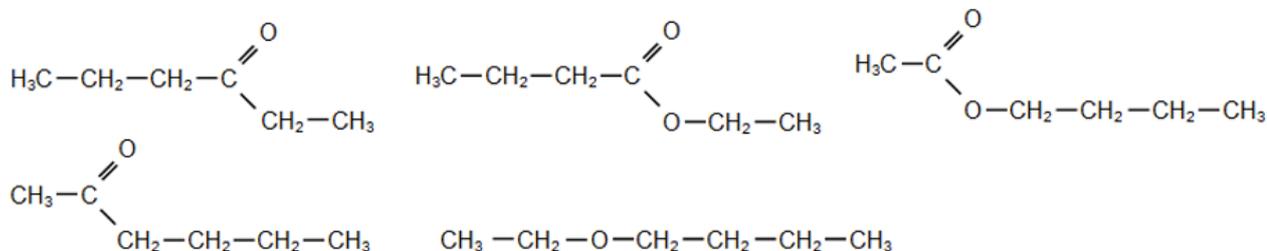
4. Indiquer si la valeur de la quantité de matière indiquée dans le tableau du 1^{er} document est compatible avec le résultat précédent.

| | |
|----------------|----------------------------|
| Sujet 4 | Bac S --- juin 2010 |
|----------------|----------------------------|

De plus en plus souvent des arômes naturels ou de synthèse sont utilisés en cuisine ou dans l'industrie alimentaire. Les arômes de fruits peuvent être obtenus à partir de mélanges d'esters. Le parfum artificiel d'ananas est constitué d'un mélange d'esters et d'acides carboxyliques ; l'ester prépondérant est le butanoate d'éthyle.

1) L'arôme ananas du commerce.

1.1. Après avoir identifié le butanoate d'éthyle dans les formules suivantes, recopier sa formule et entourer le groupe caractéristique ester.



1.2. Pour vérifier la présence de butanoate d'éthyle dans un flacon d'arôme ananas du commerce (en phase aqueuse), on souhaite réaliser une extraction liquide-liquide à l'aide d'une ampoule à décanter. On dispose de trois solvants : dichlorométhane, éthanol et cyclohexane.

| Solvant | Eau | Éthanol | Cyclohexane | Dichlorométhane |
|----------------------------------|--------|----------|--------------|-----------------|
| Solubilité du butanoate d'éthyle | Faible | Bonne | Moyenne | Bonne |
| Densité | 1 | 0,8 | 0,6 | 1,3 |
| Miscibilité avec l'eau | / | Miscible | Non miscible | Non miscible |

- a) Quel solvant faut-il choisir parmi ceux du tableau pour extraire le maximum de butanoate d'éthyle ? Justifier
- b) Dessiner l'ampoule à décanter après agitation en précisant le contenu.

2) Synthèse du butanoate d'éthyle au laboratoire.

On chauffe à reflux un mélange de 0,20 mol d'acide et de 0,20 mol d'alcool afin d'obtenir l'ester à odeur d'ananas, le butanoate d'éthyle.

2.1. Identifier le montage de chauffage à reflux. Quel est l'intérêt de ce montage ?

2.2. Écrire à l'aide des formules semi-développées l'équation de la réaction d'estérification envisagée (réaction 2) et préciser le nom des espèces chimiques.

2.3. Donner les caractéristiques de cette réaction.

2.4. Un suivi cinétique de la réaction permet de tracer le graphe de la quantité d'ester formée en fonction du temps:

- Définir le rendement de cette réaction et le calculer.

2.5. On utilise maintenant pour cette synthèse 0,50 mol d'acide et 0,20 mol d'alcool.

Le rendement va-t-il évoluer ? Expliquer.

3) Chromatographie sur couche mince

Lors de cette synthèse, après refroidissement, on récupère la phase organique ; elle est nommée solution S_2 .

Sur une plaque de silice sensible au rayonnement UV, on effectue trois dépôts :

(a) - solution contenant du butanoate d'éthyle pur

(b) - solution S_1

(c) - solution S_2 diluée

La plaque est révélée avec une lampe émettant des radiations ultraviolettes, on obtient le chromatogramme suivant :

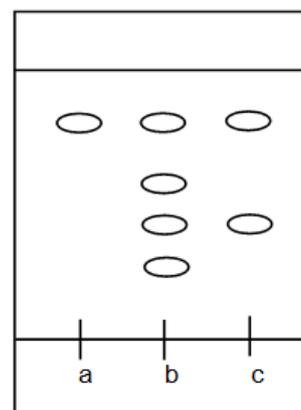
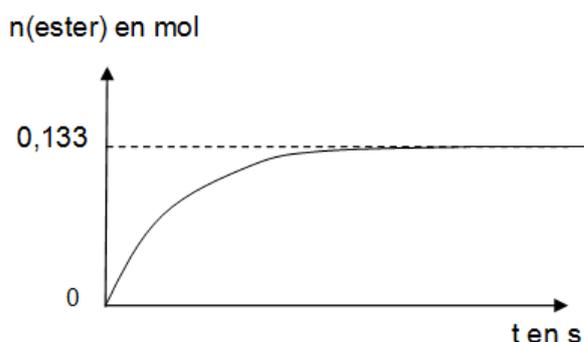
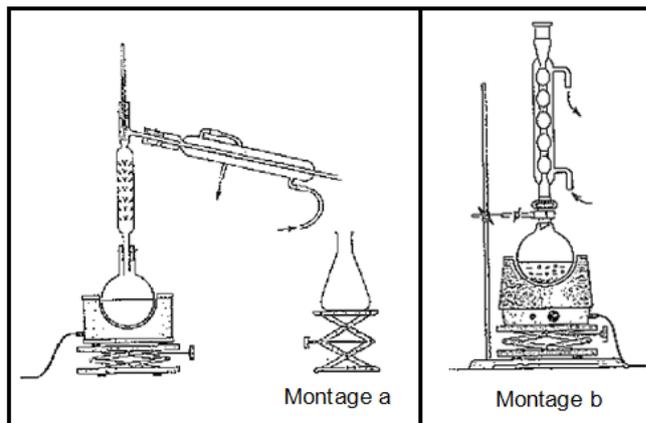
3.1. Quel est le rôle d'une chromatographie sur couche mince ?

3.2. Comment appelle-t-on le solvant ou mélange de solvants utilisé dans la cuve à chromatographie ?

3.3. Interpréter le chromatogramme pour les solutions S_1 et S_2 .

3.4. Le rapport frontal R_f d'une espèce chimique, dans un solvant ou mélange de solvants donné, est défini par : $R_f = \frac{x}{h}$ où h est la distance parcourue par le solvant ou mélange de solvants et x la distance parcourue par l'espèce chimique.

Déterminer la valeur du rapport frontal du butanoate d'éthyle dans les conditions de cette chromatographie.

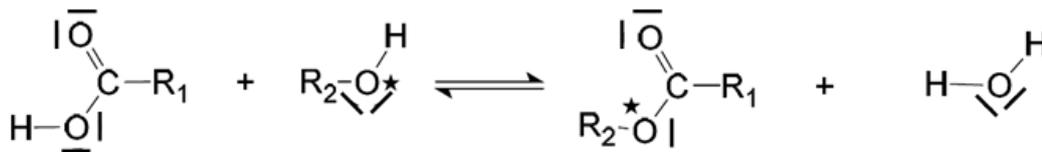


Les esters sont des composés organiques, souvent à l'origine de l'arôme naturel des fruits. À côté de leur production naturelle, ils sont aussi synthétisés pour satisfaire les besoins de l'industrie agroalimentaire, de la parfumerie et d'autres secteurs industriels.

Le butanoate d'éthyle est par exemple, un ester à l'odeur d'ananas, l'éthanoate de propyle rappelle l'odeur de la poire ...

L'estérification est une transformation chimique au cours de laquelle un ester, de formule générale $R_1-COO-R_2$, est obtenu par réaction entre un acide carboxylique R_1-COOH et un alcool

R_2-OH . Il se forme aussi de l'eau selon l'équation :



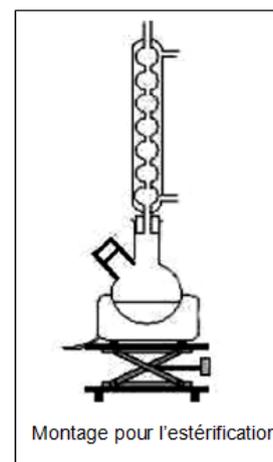
L'oxygène marqué O^* de l'alcool est celui qu'on retrouve généralement dans l'ester.

| Composé | Acide utilisé | Alcool utilisé | Ester obtenu |
|---------------------------------------|---|---|--|
| Masse volumique (g.mL ⁻¹) | 1,05 | 0,81 | 0,89 |
| Propriété | Acide | Acidité quasi nulle | Acidité nulle |
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | 60 | 74 | 102 |
| Miscibilité dans l'eau | importante | faible | très faible |
| Miscibilité dans le dichlorométhane | importante | importante | Importante |
| Pictogramme |  |  |  |

L'éthanoate de butyle peut être synthétisé dans un laboratoire de lycée en suivant le protocole expérimental décrit ci-après. **Les étapes du contrôle cinétique sont également exposées.**

Étape 1 :

- Au regard des pictogrammes des différentes espèces chimiques à manipuler, prendre les précautions nécessaires.
- Placer deux flacons, l'un contenant l'acide et l'autre l'alcool, dans un bain d'eau froide. Préparer le montage ci-contre. Réaliser le mélange en versant 28 mL d'acide, 44,8 mL d'alcool et quelques grains de pierre ponce dans le ballon bicol. Placer ce ballon dans un bain d'eau froide.
- Remplir une burette graduée avec une solution d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(aq)}$; $\text{HO}^-_{(aq)}$).
- Placer sept béchers dans un bain d'eau glacée, y introduire 30 mL d'eau distillée et quelques gouttes de phénolphtaléine.



Étape 2 :

- Retirer le ballon du bain d'eau froide, l'essuyer, et y ajouter avec précautions, quelques gouttes d'une solution d'acide sulfurique ($2 \text{H}_3\text{O}^+_{(aq)} + \text{SO}_4^{2-}_{(aq)}$).
- Insérer le ballon dans le montage et fixer la température de chauffage à $\theta = 20^\circ\text{C}$.
- Déclencher le chronomètre, prélever aussitôt 5 mL du mélange réactionnel, refermer le bicol, placer ce prélèvement dans un des béchers situés dans le bain d'eau glacée.

Étape 3 :

- Réaliser le titrage du prélèvement par la solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, jusqu'au virage de la phénolphthaléine. Noter le volume de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium versée.

Étape 4 :

- Faire six autres prélèvements et dosages successifs aux dates $t = 3$ min, puis 6 min, 12 min, 25 min, 60 min et 90 min.

Étape 5 :

- Reproduire les étapes 1, 2, 3 et 4 selon les variantes 1, 3, 4 et 5 décrites ci-dessous.

- variante 1 : $\theta = 20^\circ\text{C}$ (pas de chauffage) sans ajout d'acide sulfurique,
- variante 2 : $\theta = 20^\circ\text{C}$ (pas de chauffage) et ajout d'une solution d'acide sulfurique,
- variante 3 : $\theta = 50^\circ\text{C}$ (thermostat 5) sans ajout d'une solution d'acide sulfurique,
- variante 4 : $\theta = 50^\circ\text{C}$ (thermostat 5) avec ajout d'une solution d'acide sulfurique,
- variante 5 : $\theta = 50^\circ\text{C}$ (thermostat 5) avec ajout d'une solution d'acide sulfurique et excès de butan-1-ol ($V = 80$ mL).

A/ Analyse du protocole

A.1. Justifier la constitution du montage utilisé pour réaliser l'estérification.

A.2. Proposer une explication justifiant l'utilisation de bains d'eau froide et d'eau glacée.

A.3. À partir du mélange initial, déterminer la quantité maximale d'ester que l'on pourrait obtenir si la réaction était totale.

B/ Titrage des prélèvements

- Couples acide/base mis en jeu : $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}_{(\text{aq})} / \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$; $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} / \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{O} / \text{HO}^-_{(\text{aq})}$
- La phénolphthaléine est un indicateur coloré acido-basique de fin de réaction utilisé pour tout titrage d'un acide avec les ions hydroxyde HO^- , l'équivalence correspond au virage de l'indicateur (passage de l'incolore à une coloration rose).
- Pour les variantes 2, 4 et 5, on considérera que la quantité d'acide sulfurique présent dans le prélèvement est négligeable devant celle de l'acide éthanoïque.

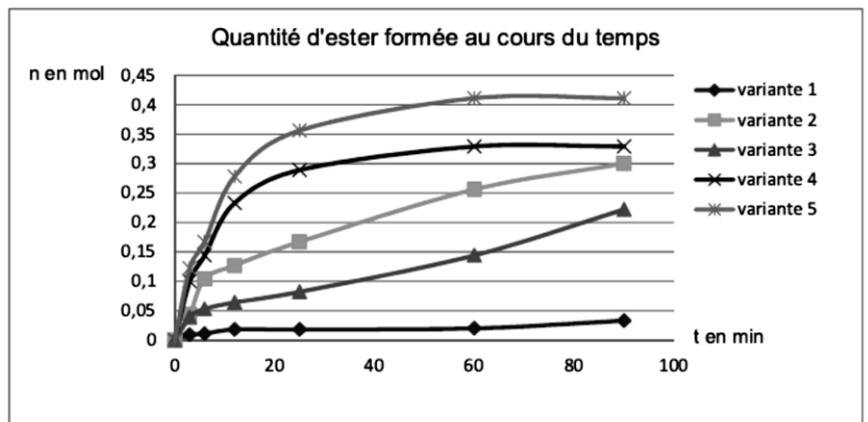
Les résultats expérimentaux obtenus sont représentés sur le graphique suivant :

À la lecture du graphique, quels arguments permettent de justifier les affirmations suivantes ?

- la température influence l'évolution temporelle d'une réaction chimique,

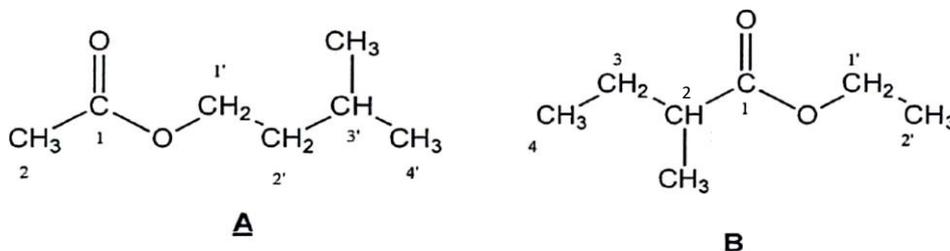
- un catalyseur influence aussi cette évolution,

- l'excès d'un réactif permet d'obtenir davantage d'ester.



Lorsque des pommes mûrissent, leurs membranes cellulaires s'oxydent, engendrant la dégradation des acides gras à longues chaînes qu'elles contiennent. Il en résulte la formation de deux molécules **A** et **B** représentées ci-dessous. Ces deux espèces chimiques, dont les concentrations augmentent lors du mûrissement des pommes, ont la propriété de masquer la saveur caractéristique du fruit non mûr.

Les molécules **A** et **B** présentent les formules semi-développées suivantes :



- Températures d'ébullition sous une pression de 1 bar :

| Composé | Molécule A | Molécule B |
|---|------------|------------|
| Température d'ébullition sous une pression de 1 bar (en °C) | 142 | 133 |

- Solubilités dans différents solvants :

| | Eau à 20 °C | Eau salée saturée à 20 °C | Eau à 0 °C |
|---------------------------|-----------------------|---------------------------|-------------------------|
| Molécule A | ≈ 2 g.L ⁻¹ | ≈ 0,5 g.L ⁻¹ | ≈ 1,0 g.L ⁻¹ |
| 3-méthylbutan-1-ol | faible | très faible | très faible |
| Acide éthanoïque | très forte | très forte | très forte |

- Densités par rapport à l'eau à 20 °C et masses molaires en g.mol⁻¹ :

| | Molécule A | 3-méthylbutan-1-ol | Acide éthanoïque | Eau salée saturée |
|---|------------|--------------------|------------------|-------------------|
| Densité | 0,87 | 0,81 | 1,05 | 1,20 |
| Masse molaire (g.mol⁻¹) | 130 | 88 | 60 | |

- Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g.mL}^{-1}$
- pK_a à 20 °C des couples : $\text{CO}_2(\text{g}), \text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$: 6,4 ; $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) / \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq})$: 4,8
- L'acide sulfurique est un diacide fort.

Partie A : Identification des molécules A et B

1) Propriétés des molécules A et B.

1.1. Donner le nom de la fonction chimique présente dans les deux molécules **A** et **B**.

1.2. Parmi les molécules **A** et **B**, l'une se nomme éthanoate de 3-méthylbutyle. Laquelle ? Justifier.

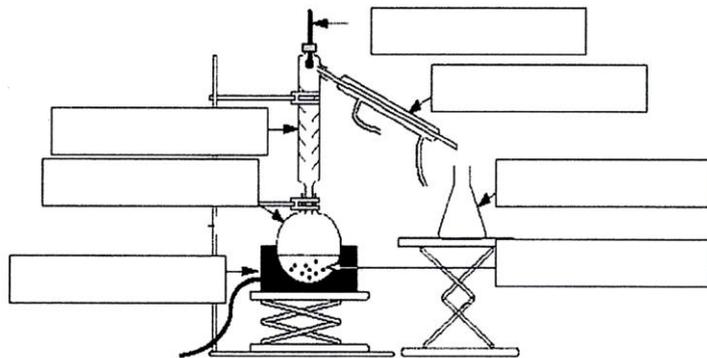
1.3. Préciser la formule brute des composés **A** et **B**. En déduire par quelle relation les molécules **A** et **B** sont liées.

2) Séparation des molécules A, et B par distillation fractionnée.

On souhaite séparer par distillation fractionnée un mélange de composés A et B.

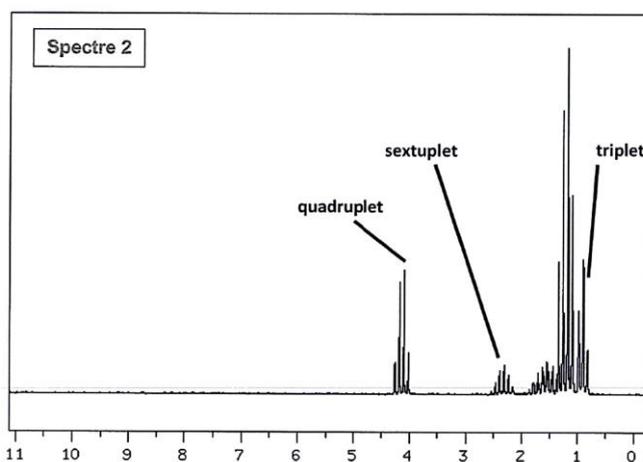
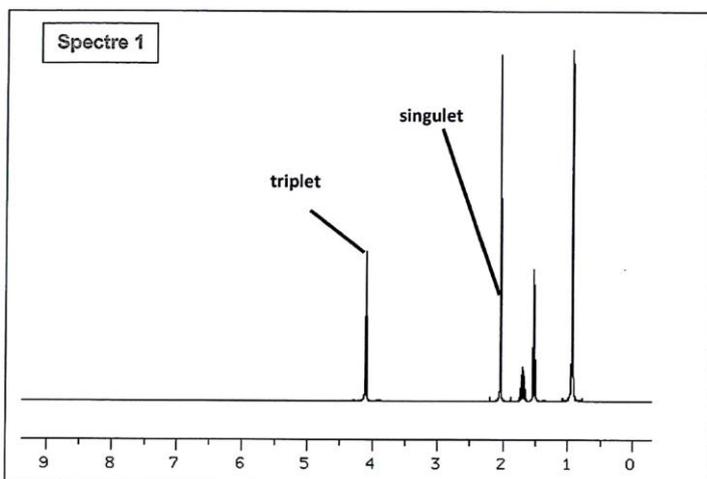
2.1. Annoter le schéma de distillation fractionnée

2.2. À l'aide des données, dire si une séparation est possible. En cas d'affirmation, préciser, en justifiant, quel est l'ordre dans lequel on recueille les composés dans le distillat.

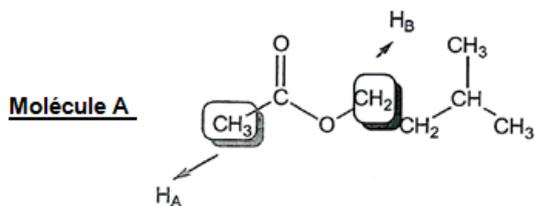


3) Identification des molécules A et B à l'aide de la spectroscopie RMN du proton ^1H .

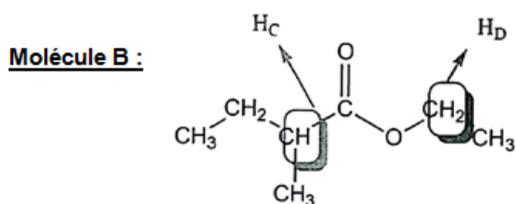
On donne deux spectres RMN du proton ^1H correspondant aux molécules A et B.



Noter dans les tableaux donnés ci-dessous, la multiplicité des hydrogènes proches des groupements $-\text{COO}-$ des molécules A et B. Associer alors les spectres 1 et 2 aux molécules A et B.



| Hydrogène | Multiplicité |
|---------------------|--------------|
| H_A | |
| H_B | |



| Hydrogène | Multiplicité |
|---------------------|--------------|
| H_C | |
| H_D | |

Données de RMN du proton ^1H : ordre de grandeur de déplacements chimiques (δ en ppm) de quelques types d'hydrogène :

| | | | |
|----------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------|
| $-\text{CH}_2-\text{COOR}$: 2,4 | $-\text{CH}-\text{COOR}$: 2,4 – 2,7 | $-\text{CH}_2-\text{OCOR}$: 4,0 – 4,5 | $-\text{CH}-\text{OCOR}$: 4,8 |
|----------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------|

Partie B : Synthèse de la molécule A

1) Analyse du protocole.

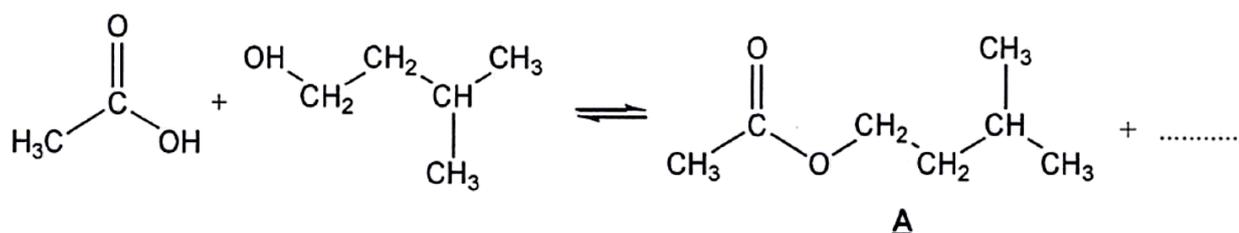
■ Introduction des réactifs et chauffage :

- ✓ Introduire dans un ballon 20,0 mL de 3-méthylbutan-1-ol, puis 30,0 mL d'acide éthanoïque pur et environ 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- ✓ Ajouter trois grains de pierre ponce.
- ✓ Adapter le réfrigérant à boules et chauffer à reflux pendant 30 minutes.

■ Extraction de la molécule A :

- ✓ Après refroidissement, verser dans le ballon environ 50 mL d'une solution froide et saturée de chlorure de sodium et transvaser le mélange dans une ampoule à décanter.
- ✓ Agiter, décanter, éliminer la phase aqueuse.
- ✓ Ajouter environ 50 mL d'une solution à 5 % d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$). Agiter l'ampoule jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'effervescence. Décanter. Éliminer alors la phase aqueuse.
- ✓ Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer, y ajouter une spatule de sulfate de magnésium anhydre.
- ✓ Agiter puis filtrer sur éprouvette graduée. On obtient un volume **V = 18,1 mL** de la molécule **A**.

1.1. Donner le nom et la formule du produit manquant dans l'équation :



1.2. Pour que la réaction se déroule en un temps relativement court, la présence de l'acide sulfurique est impérative. Sachant que l'acide sulfurique n'intervient pas dans le bilan réactionnel, déduire son rôle.

1.3. En utilisant les données, expliquer pourquoi on ajoute de l'eau salée (et non de l'eau) et pourquoi l'eau salée doit être froide.

1.4. Lors de la première décantation, dans quelle phase (organique ou aqueuse) se trouvent essentiellement la molécule **A**, l'eau, les ions, le 3-méthylbutan-1-ol (qui n'a pas réagi) et l'acide éthanoïque (en excès) ? Quelle est la phase située au-dessus ? Justifier.

1.5. Préciser la nature de l'effervescence observée lors de l'ajout de l'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$). Écrire l'équation de la réaction acido-basique mise en jeu.

2) Calcul du rendement :

2.1. Calculer les quantités de matière de 3-méthylbutan-1-ol et d'acide éthanoïque introduites dans le ballon.

2.2. En déduire le rendement r de la synthèse, défini comme le rapport entre la quantité de matière de produit **A** obtenu et la quantité de matière de réactif limitant.