

## METROPOLE 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.

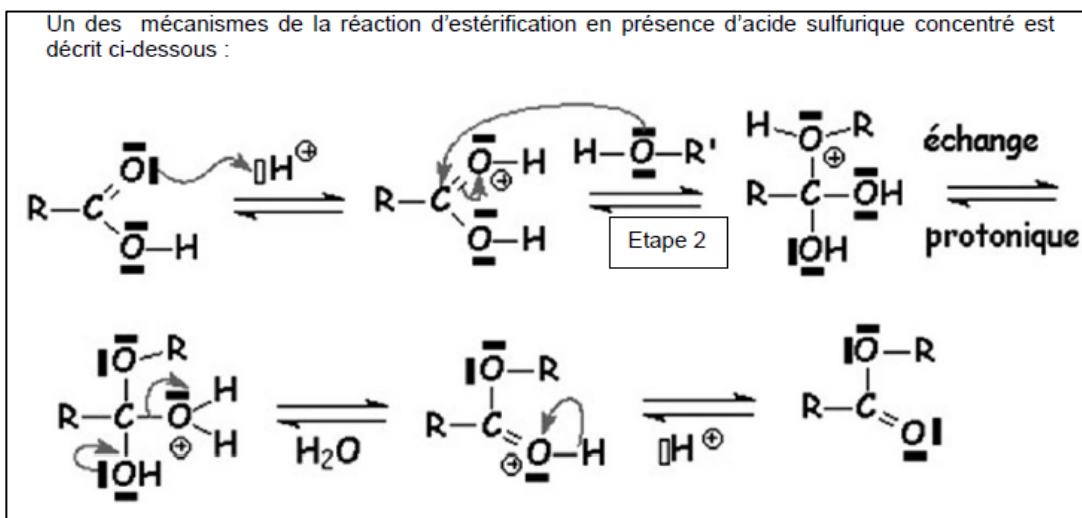
La chimie sous micro-ondes est une technique de plus en plus utilisée dans les laboratoires et dans l'industrie car elle répond aux critères de la chimie verte.

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.

### A – ETUDE DU MECANISME

**Analyse du mécanisme réactionnel de la réaction d'estérification fourni dans le document ci-dessous.**



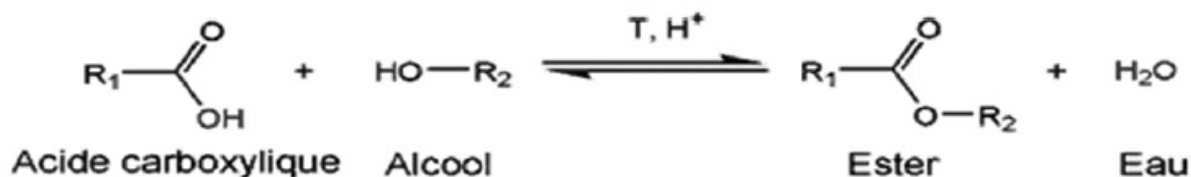
1. Expliquer le mécanisme réactionnel de l'étape n°2 du document en précisant la nature des sites concernés et le type de réaction.

2. Préciser le rôle de l'acide sulfurique concentré utilisé lors de la réaction.

## B – COMPARAISON DES PROTOCOLES

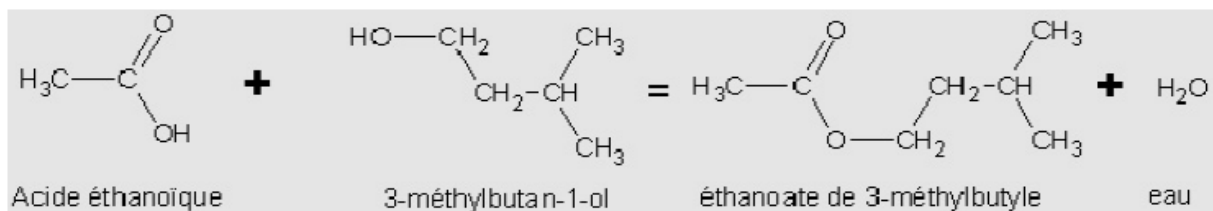
### Travail d'analyse et d'argumentation à partir des documents ci-dessous

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 simultané possibles,  
grande répétabilité.

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

### 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%.

## 1. Concernant la synthèse par chauffage à reflux.

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

1.2. Calculer le rendement  $R_1$  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  $R_2$  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.*

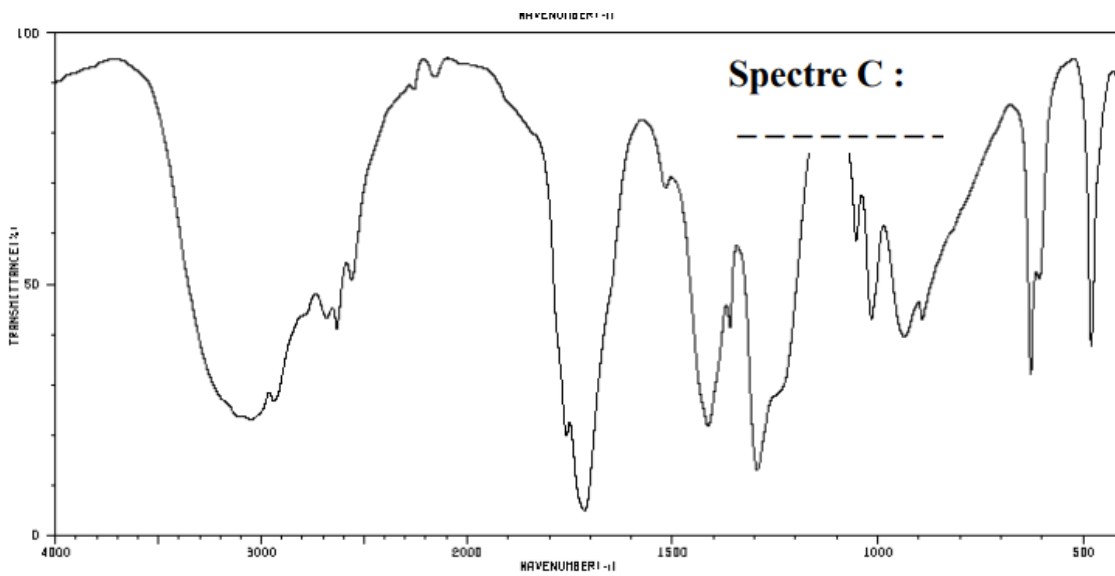
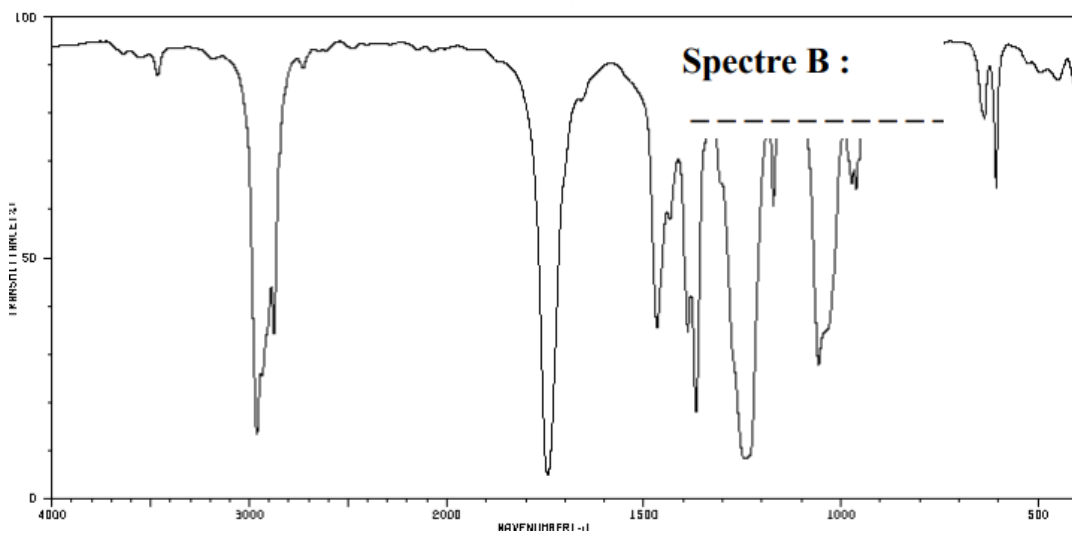
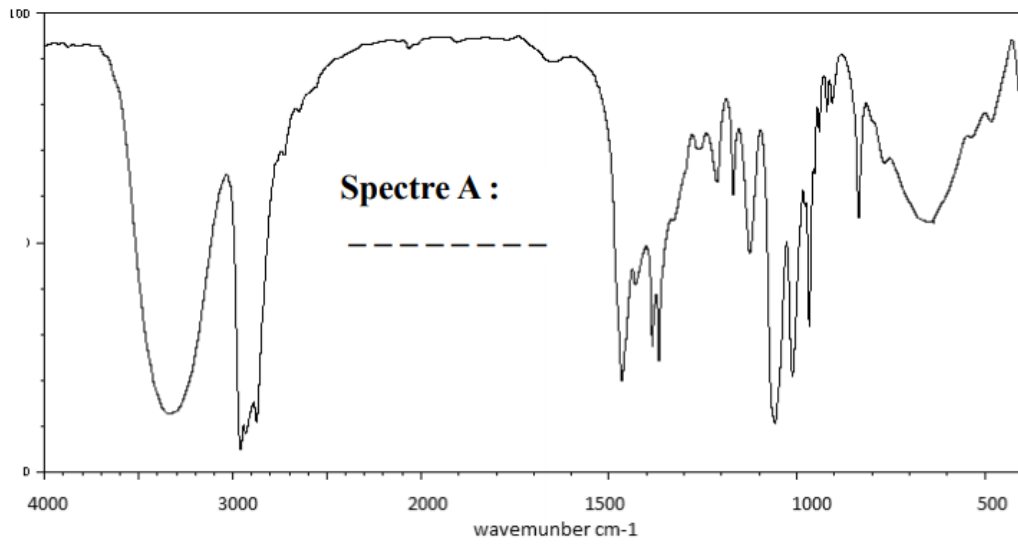
## C- ETUDE DES SPECTRES INFRAROUGE DES REACTIFS ET PRODUIT.

A partir de la table des nombres d'ondes des vibrations d'élongation et de déformation, identifier les spectres IR du 3-méthylbutan-1-ol, de l'acide éthanoïque et de l'éthanoate de 3-méthylbutyle.

Entourer la ou les vibration(s) ayant permis l'identification de la molécule et donner le nom de la liaison correspondante.

**Table des nombres d'onde de vibrations de valence de quelques liaisons.**

Liaison	Espèce	Nature des vibrations	Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H	Alcool ou phénol libre	Valence	3590-3650	F (fine)
O-H	Alcool ou phénol lié	Valence	3200-3600	F (large)
C-H	Aromatique	Valence	3000-3100	m
C-H	Alcane	Valence	2850-3000	F
C-H	Aldéhyde	Valence	2700-2900	m (2 bandes)
OH	Acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m (large)
C=O	Aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730	F
C=O	Acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O	Ester	Valence	1735-1750	F
C=O	Amide	Valence	1630-1700	F
C=C	Alcène	Valence	1620-1690	m



A la suite de douleurs très violentes dans le ventre, un homme est transporté aux urgences. A son arrivée, une prise de sang et une analyse d'urine sont réalisées pour vérifier son état de santé général. Son sang est analysé à l'aide d'un microscope. Les résultats d'analyse d'urine montrent la présence de résidus de calculs rénaux dans la vessie. Une échographie confirme la présence de calculs rénaux dans les reins et la vessie. Ainsi localisés, les calculs seront détruits par une méthode adaptée. Pour soulager ses douleurs, un antidouleur lui est également prescrit par son médecin traitant.

### 1. Comment éliminer les calculs rénaux ?

Les calculs rénaux sont de l'oxalate de calcium solide.

Oxalate de calcium
L'oxalate de calcium est un composé ionique de formule $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Sa solubilité dans l'eau pure à $37^\circ\text{C}$ (température du corps humain) est $s = 6,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .
Masse molaire de l'ion calcium $\text{Ca}^{2+}$ : $M = 40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
Masse molaire de l'ion oxalate $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ : $M' = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Deux hypothèses peuvent être formulées pour les détruire :

- La dissolution chimique
- La lithotripsie : méthode de fragmentation des calculs par une onde de choc

On s'intéresse ici à la dissolution chimique

**1.1.** Écrire l'équilibre de dissolution de l'oxalate de calcium dans l'eau pure.

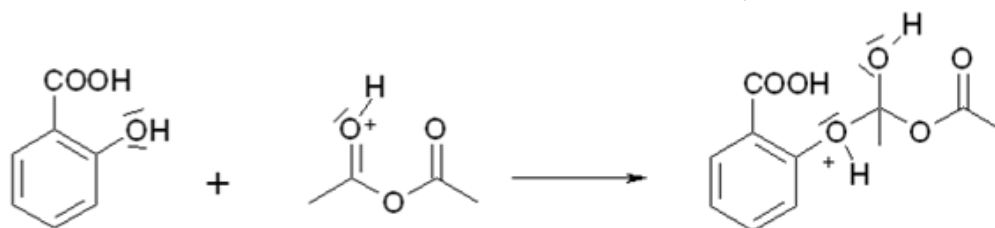
**1.2.** Donner l'expression de la constante d'équilibre  $K^\circ$  de cette réaction.

**1.3.** Quel volume d'eau pure devrait ingérer le patient pour dissoudre un calcul rénal de 0,80 g, en supposant que le calcul est composé uniquement d'oxalate de calcium ?

### 2. L'aspirine

En attendant d'être traité, un antidouleur, l'aspirine, permet de soulager les douleurs du patient.

**2.1.** Pour l'étape du mécanisme proposée ci-dessous, dire s'il s'agit d'une réaction d'addition, de substitution, d'élimination, ou d'une réaction acide-base, sans justification.



**2.2.** Identifier le site nucléophile et le site électrophile impliqués dans l'étape proposée du mécanisme. Les valeurs d'électronégativité sont les suivantes :  
pour C : 2,5 ; pour H : 2,1 ; pour O : 3,4

**2.3.** Représenter les transferts électroniques à l'aide du formalisme des flèches courbes.

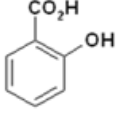
2.4. A partir des documents ci-dessous, établir un compte-rendu d'expérience dans lequel apparaît :

- un protocole à mettre en œuvre pour **initier** la synthèse de l'aspirine,
- une discussion qui prouve que le produit synthétisé est l'aspirine,
- la présentation détaillée du calcul du rendement noté  $\rho$ , de la synthèse.

On rappelle que  $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g.mL}^{-1}$

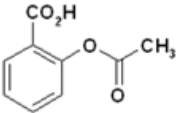
**synthèse de l'aspirine en laboratoire**

Schéma de synthèse :



Acide salicylique (10 g)

$\xrightarrow[\text{Reflux 30 min}]{\text{Anhydride acétique (14,0 mL)}  
\text{Acide sulfurique (5 gouttes)}}$



Aspirine (11 g)

$r = 84 \%$

Équation de la réaction et données physico-chimiques:

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$   
Acide salicylique

+

$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$   
Anhydride éthanoïque

$\rightarrow$

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$   
Aspirine

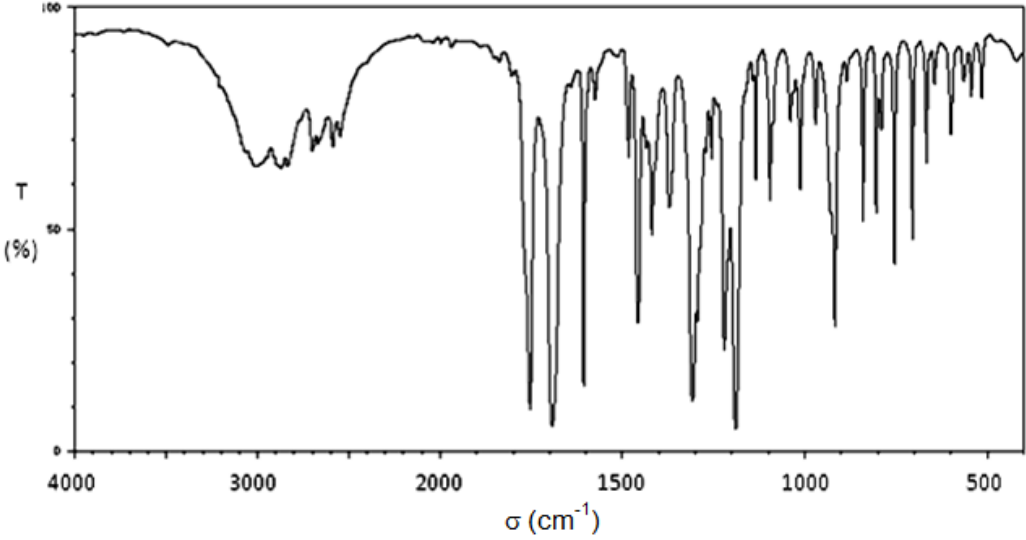
+

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$   
Acide éthanoïque

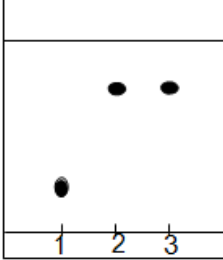
	M (en $\text{g.mol}^{-1}$ )	d (densité)	$\Theta_{\text{ébullition}}$ (en $^{\circ}\text{C}$ )
Anhydride éthanoïque	102	1,08	139
Acide salicylique	138		211
Aspirine	180		

**Analyses réalisées sur le produit de la synthèse**

**Spectre IR :**



**Chromatogramme CCM obtenu :**



1 : acide salicylique de référence

2 : aspirine de référence

3 : produit obtenu

Eluant : 80 % cyclohexane et 20% acétate d'éthyle. Phase stationnaire : silice



## table spectroscopie IR

Liaison	Espèce	Nature des liaisons	Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H	Alcool libre	Valence	3590-3650	F (fine)
O-H	Alcool lié	Valence	3200-3600	F (large)
C-H	Alcène	Valence	3030-3100	m
C-H	Aromatique	Valence	3000-3100	m
C-H	Alcane	Valence	2850-3000	F
C-H	Aldéhyde	Valence	2700-2900	m (2 bandes)
O-H	Acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m (large)
C=O	Aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730	F
C=O	Acide carboxylique	Valence	1700-1725	F
C=O	Ester	Valence	1735-1750	F
C=C	Alcène	Valence	1620-1690	m
C=C	Aromatique	Valence	1450-1600	Variable (3 ou 4 bandes)
C-H	Alcane	Déformation	1430-1480	F