

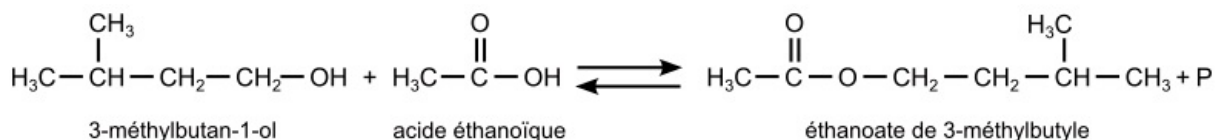
## Énoncé

Exercice sur 5 points

L'arôme de banane est un mélange complexe de plusieurs espèces chimiques naturelles. Le principal constituant de cet arôme est l'éthanoate de 3-méthylbutyle, aussi appelé « acétate d'isoamyle » : il est utilisé en parfumerie et comme additif alimentaire.

L'objectif de cet exercice est de comparer plusieurs protocoles permettant de synthétiser au laboratoire cette espèce chimique, afin de déterminer quelle synthèse est la plus écoresponsable.

L'équation de la réaction de synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle est la suivante :



Données :

- table de données de spectroscopie infrarouge :

Liaison	O-H	C-H	C=C	C=O
Nombre d'ondes (en $\text{cm}^{-1}$ )	3200 - 3700	2850 - 3100	1620 - 1680	1650 - 1750
Allure de la bande caractéristique	Forte et large	Forte	Faible et fine	Forte et fine

### 1. Identification des espèces mises en jeu dans la réaction

Q1. Représenter la formule topologique des réactifs et de l'éthanoate de 3-méthylbutyle. Entourer les groupes caractéristiques et identifier les familles fonctionnelles correspondantes.

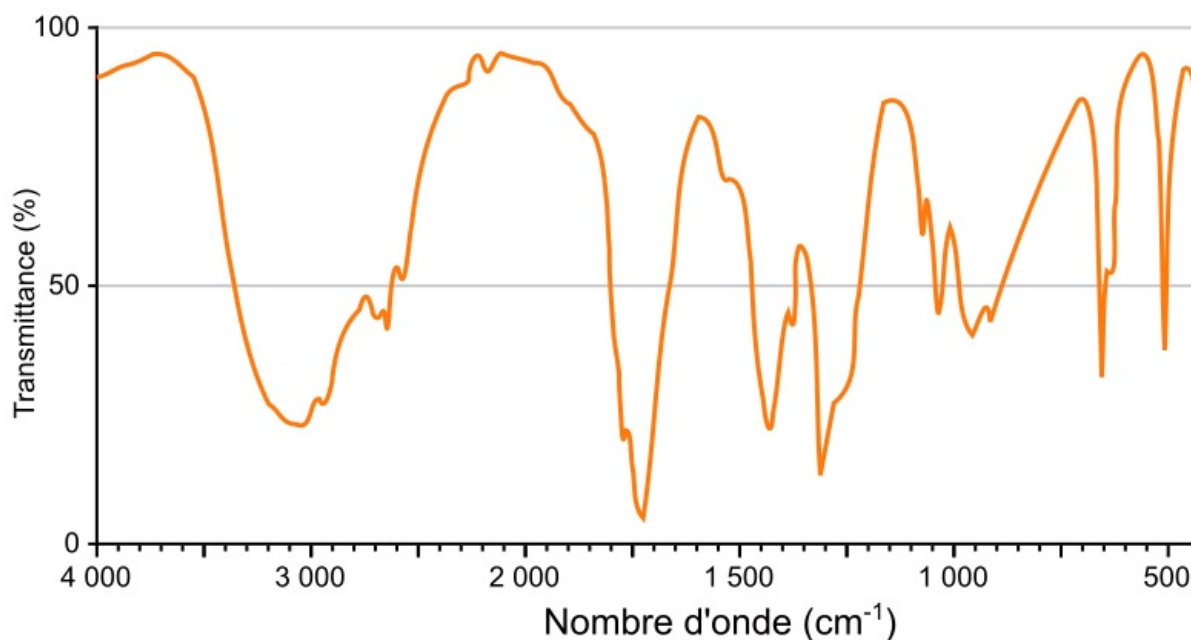
Il faut traiter les deux réactifs et l'éthanoate de 3-méthylbutyle. La formule topologique est une représentation simplifiée des molécules dans laquelle les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone ne sont pas représentés.

Q2. Justifier que le produit P obtenu lors de cette synthèse est de l'eau.

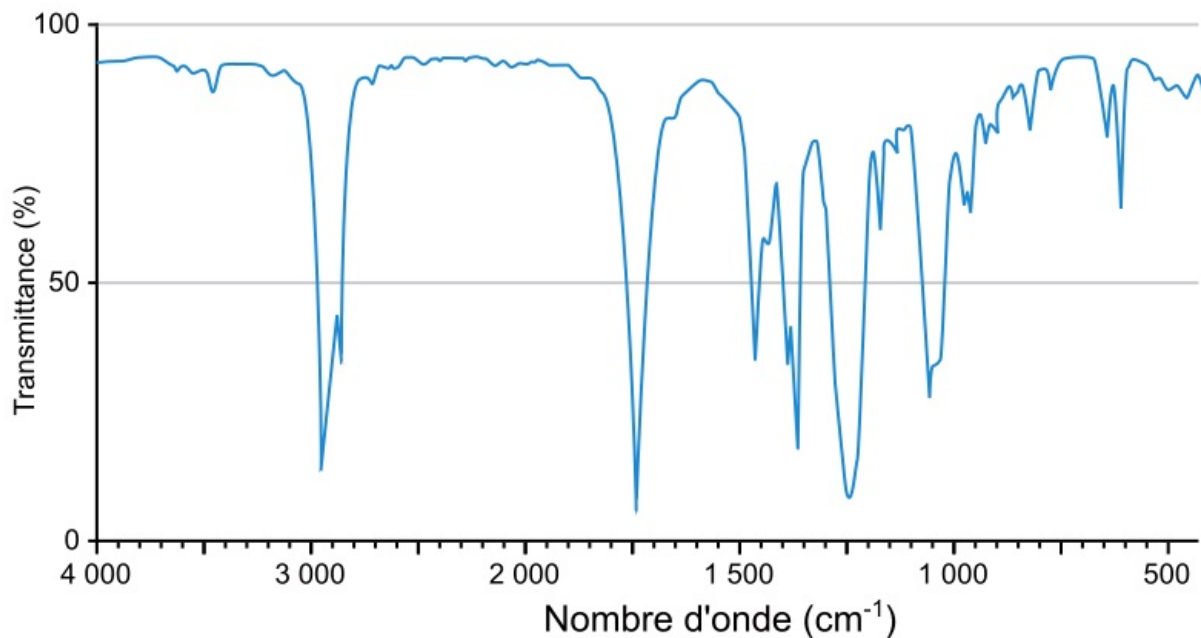
Q3. Attribuer, à l'aide des données et en justifiant, chacun des spectres A et B représentés ci-après soit à l'acide éthanoïque, soit à l'éthanoate de 3-méthylbutyle.

Il faut déterminer les spectres qui sont remarquables dans chaque famille.

Spectre A



## Spectre B







Source : <https://sdbs.db.aist.go.jp/>






## 2. Comparaison de protocoles de synthèse

### Données :

- l'ion hydrogencarbonate  $\text{HCO}_3^-$  est une espèce amphotère appartenant aux couples acide/base suivants :  $\text{HCO}_3^- (\text{aq})/\text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$  et  $(\text{CO}_2 (\text{g})/\text{H}_2\text{O} (\text{l}))/\text{HCO}_3^- (\text{aq})$  ;

- données physico-chimiques à 20 °C et données de sécurité :

Espèce chimique	Masse molaire en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Densité	Solubilité dans l'eau salée	Pictogrammes de sécurité
3-méthylbutan-1-ol	88,2	0,81	Peu soluble	 
Acide éthanoïque	60,0	1,05	Très soluble	 

Éthanoate de 3-méthylbutyle	130,2	0,87	Très peu soluble	
Cyclohexane	84,2	0,78	Insoluble	   

Dans la suite de l'exercice, on compare trois protocoles de synthèse.

Protocole A : synthèse avec montage de chauffage à reflux.

- Étape 1 : dans un ballon, on introduit 22 mL de 3-méthylbutan-1-ol, 15 mL d'acide éthanóique pur et 10 gouttes d'acide sulfurique concentré, ainsi que quelques grains de pierre ponce.
- Étape 2 : le mélange est chauffé à reflux pendant 45 minutes, puis refroidi à la température ambiante.
- Étape 3 : la phase organique est ensuite lavée avec une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium, puis avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium. La phase organique est alors séchée à l'aide de sulfate de magnésium anhydre.
- La masse d'éthanoate de 3-méthylbutyle obtenue est  $m_B = 19,7$  g.

Q4. Nommer les étapes 2 et 3 du protocole A.

L'acide sulfurique concentré est utilisé comme catalyseur dans ce protocole.

L'éthanoate de 3-méthylbutyle est très peu soluble dans l'eau salée, donc il est extrait de cette phase aqueuse. On réalise une deuxième opération avec du sulfate de magnésium qui est un desséchant.

Q5. Préciser le sens du mot « catalyseur ».

Un catalyseur est une espèce chimique qui n'intervient pas dans le bilan de la réaction.

Q6. Préciser l'utilité du montage de chauffage à reflux dans ce protocole.

Lors d'un chauffage à reflux, les réactifs et produits formés retombent dans le ballon.

Lors du second lavage de l'étape 3 du protocole, on observe un dégagement gazeux.

Q7. À l'aide des données, proposer une explication à cette observation et justifier l'utilité de cette étape.

Étudiez le caractère acido-basique du mélange et le domaine de prédominance du couple acide/base :  $(\text{CO}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})) / \text{HCO}_3^-(\text{aq})$ .

Q8. Déterminer le réactif limitant utilisé dans le protocole A puis calculer le rendement de la synthèse réalisée en suivant ce protocole.

Avec le protocole expérimental donné, déterminez les quantités de matière des réactifs. Une fois le réactif limitant déterminé, en déduire le rendement avec la définition de celui-ci.

Dans les protocoles B et C, les étapes 1 et 3 sont identiques à celles du protocole A mais l'étape 2 est modifiée comme indiqué ci-dessous :

	Protocole B	Protocole C
	<b>Synthèse au four à micro-ondes</b>	<b>Synthèse avec un appareil de Dean-Stark</b>
Modifications de l'étape 2	Chauffage avec une puissance de 800 W pendant 30 s.	Chauffage à l'aide de l'appareil Dean-Stark permettant d'extraire l'eau au cours de sa formation, en présence de cyclohexane jouant le rôle de solvant.
Rendement	87 %	85 %

Le chauffe-ballon utilisé dans les protocoles A et C lors de l'étape 2 consomme une énergie de  $4,1 \times 10^5$  J.

Q9. Calculer l'énergie utilisée pour chauffer le mélange réactionnel dans le protocole B. Commenter.

Il s'agit de comparer la consommation d'énergie électrique selon les trois protocoles.

« L'objectif de la chimie verte est de réduire l'impact de la chimie sur la santé humaine et l'environnement. Il s'agit donc de rechercher des milieux réactionnels alternatifs et respectueux de l'environnement tout en s'efforçant, dans le même temps, d'augmenter les vitesses et d'abaisser les températures de réaction. Paul T. Anastas et John C. Warner ont développé 12 principes de la chimie verte en 1991.

Ces principes se divisent en deux groupes : « réduire le risque » et « réduire le plus possible l'empreinte environnementale ». »

D'après <https://www.sigmaaldrich.com/>

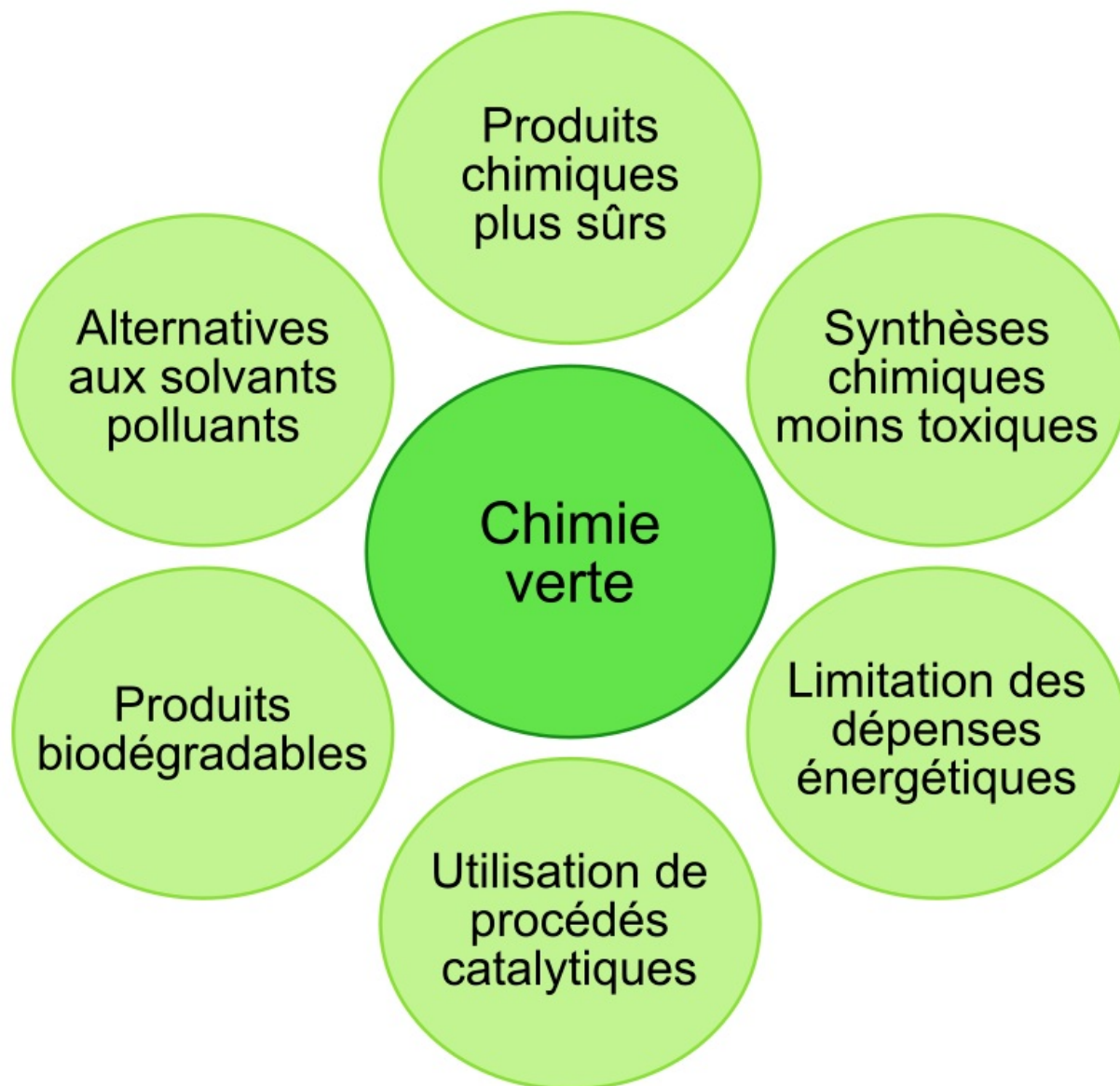


Figure 1. Schéma illustrant quelques principes directeurs de la chimie verte

Q10. À l'aide de la figure 1, identifier, en le justifiant, quel protocole répond le mieux aux principes directeurs de la chimie verte. Regardez le coup en énergie de chaque protocole et les solvants utilisés.