

1. Session 2023 – Jour2 – Amérique du Nord

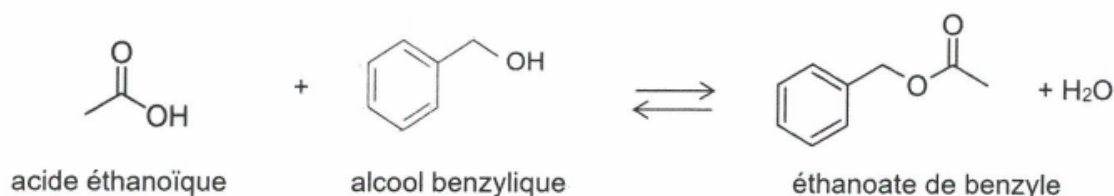
Exercice 2

EXERCICE 2 : OPTIMISATION DE LA SYNTHÈSE DE L'ÉTHANOATE DE BENZYLE (5 POINTS)

L'éthanoate de benzyle est un ester qu'on trouve à l'état naturel dans beaucoup de fleurs, comme le jasmin. Son utilisation en quantité importante dans de nombreux domaines nécessite de recourir à sa synthèse industrielle.

A. Formation de l'ester

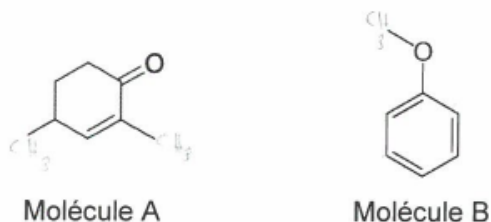
L'équation de la réaction modélisant la synthèse de l'éthanoate de benzyle est la suivante :



Q.1. Donner la formule brute de l'alcool benzylique.

Q.2. Recopier les trois formules topologiques ci-dessus, entourer les groupes caractéristiques en précisant pour chacun d'eux la famille fonctionnelle correspondante.

Les formules topologiques de deux molécules A et B sont données ci-dessous :



Q.3. Préciser laquelle de ces deux molécules est un isomère de l'alcool benzylique. Justifier.

Q.4. La synthèse de l'éthanoate de benzyle est une transformation lente, citer deux conditions expérimentales qui peuvent la rendre plus rapide.

B. Optimisation du rendement de la synthèse

De nombreuses synthèses ont un rendement faible, en particulier parce que les transformations associées ne sont pas totales.

Afin de déterminer le rendement, on met en œuvre le protocole 1 suivant associant la synthèse puis le titrage du réactif restant :

- dans un ballon sec, introduire un volume $V_1 = 2,7$ mL d'acide éthanóique et un volume $V_2 = 4,9$ mL d'alcool benzylique ;
- adapter le réfrigérant à eau au ballon, puis chauffer le mélange à ébullition pendant 25 min ;
- quand le reflux a cessé, ajouter dans le ballon 100 mL d'eau glacée ;
- verser la totalité du mélange réactionnel dans une bécher de 250 mL et procéder alors au titrage de l'acide éthanóique restant comme schématisé ci-après.

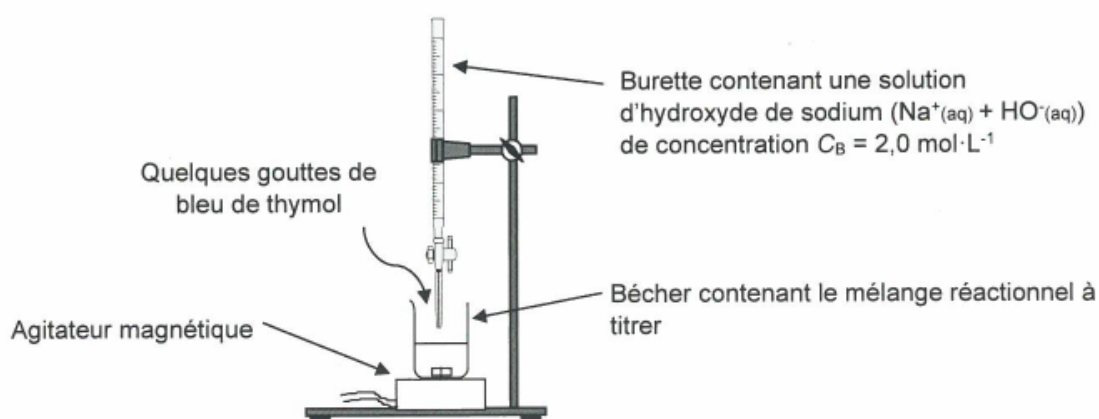


Schéma du dispositif expérimental du titrage

Données :

Espèce	Acide éthanóique	Alcool benzylique	Éthanoate de benzylo
Masse molaire moléculaire M (en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	60,0	108,0	150,0
Masse volumique ρ (en $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) à $T = 20$ °C	1,05	1,04	1,05

Q.5. Déterminer les quantités de matière initiales n_{i1} d'acide éthanóique et n_{i2} d'alcool benzylique introduites dans le ballon.

Q.6. Établir la relation entre la quantité de matière d'acide éthanóique consommée $n_{\text{acide cons.}}$ et la quantité de matière d'ester formé n_{ester} à partir de l'équation de la réaction modélisant la synthèse

L'équation de la réaction support du titrage est : $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

On observe un changement de couleur du mélange réactionnel pour un volume d'hydroxyde de sodium versé de $V_E = 8,5 \text{ mL}$.

Q.7. Déterminer la quantité de matière de l'acide éthanoïque restant dans le mélange réactionnel $n_{\text{acide rest}}$.

Q.8. Définir et calculer le rendement r de la synthèse. Conclure.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

Dans les mêmes conditions expérimentales que le protocole 1 mais en modifiant le volume d'acide éthanoïque introduit dans le ballon on réalise le protocole 2.

Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs du rendement selon les conditions initiales pour les deux protocoles :

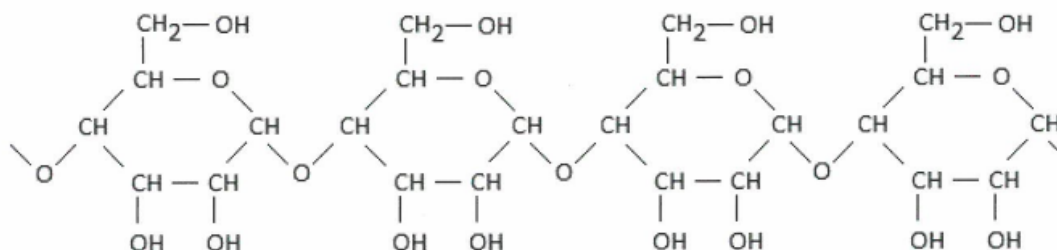
Protocole	1	2
Volume d'acide éthanoïque V_1 (en mL)	2,7	4
Volume d'alcool benzylique V_2 (en mL)	4,9	4,9
Rendement r de la synthèse		0,71

Q.9. Justifier l'évolution du rendement de la réaction de synthèse.

EXERCICE 3 : FABRICATION DE LA BIÈRE (4 POINTS)

A. Hydrolyse de l'amidon

L'orge concassée est la matière première dans la fabrication de la bière. L'orge constitue une source d'amidon qui est un polymère de formule :



Après une étape appelée maltage, l'amidon est plongé dans de l'eau chaude, ce qui rend actives des enzymes sensibles à la température. Ces enzymes sont des catalyseurs d'une transformation chimique appelée hydrolyse de l'amidon. Au cours de cette transformation, l'amidon se transforme en glucose, de formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Q.1. À l'aide de la formule de l'amidon, identifier le motif de ce polymère.

La capacité des enzymes à dégrader l'amidon est influencée par la concentration en ions oxonium $[H_3O^+]$.

L'activité des enzymes est optimale lorsque $1,3 \times 10^{-6} \leq [H_3O^+] \leq 3,2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

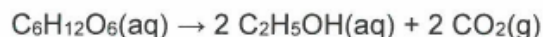
Lors d'un contrôle, on mesure un $pH = 5,6$.

Q.2. Vérifier que l'activité des enzymes est optimale.

B. Fermentation alcoolique

Lors du brassage, on ajoute du houblon au liquide obtenu précédemment contenant des sucres, en particulier le glucose. Le houblon libère des espèces chimiques qui confèrent à la bière son amertume et son arôme. Le mélange ainsi obtenu est appelé « moût ».

À l'issue du brassage, on ajoute la levure qui entraîne une transformation appelée fermentation. Celle-ci produit de l'éthanol et du dioxyde de carbone à partir des sucres. En particulier, le glucose est transformé en éthanol. Cette transformation est modélisée par l'équation de réaction suivante :



Données :

- masse molaire atomique en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M_H = 1,0$; $M_C = 12,0$; $M_O = 16,0$;
- constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- conversion entre les échelles de température : $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$;
- pression atmosphérique : $p_{\text{atm}} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$.

On considère un « moût » de concentration en masse de glucose égale à $92,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

On fait l'hypothèse que la température de fermentation est égale à 20°C , que la transformation est totale et que le gaz produit se comporte comme un gaz parfait.

Q.3. Déterminer la valeur du volume de dioxyde de carbone gazeux maximum dégagé à la pression atmosphérique au cours de la fermentation d'un volume $V = 1,0 \text{ L}$ de moût.

La démarche suivie devra être clairement exposée et les calculs devront être détaillés.

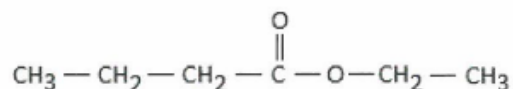
En réalité, le volume de gaz dégagé est de 22 L .

Q.4. Proposer une hypothèse permettant d'expliquer cette différence.

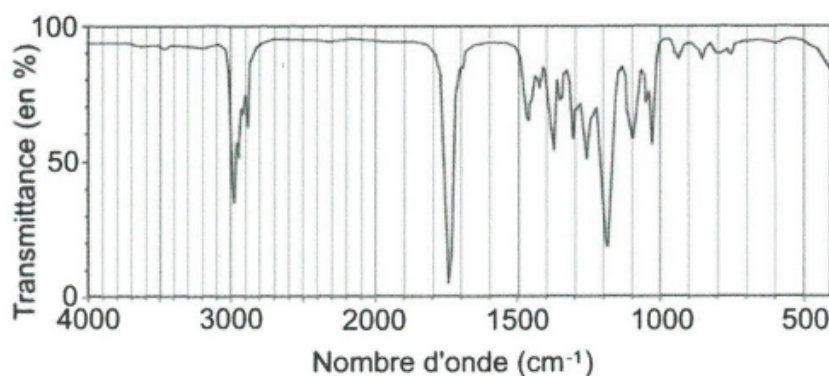
C. Saveur de la bière

Le houblon renferme de nombreuses espèces chimiques organiques qui réagissent avec l'éthanol issu de la fermentation pour donner naissance à une large variété d'espèces chimiques odorantes. Parmi eux, le butanoate d'éthyle, de formule brute $C_6H_{12}O_2$, apporte à la bière une agréable saveur de fruit tropical.

La formule semi-développée du butanoate d'éthyle est la suivante :



Après avoir isolé un composé présent dans un échantillon de bière, un laboratoire d'analyse réalise un spectre infrarouge de ce composé :



d'après www.unice.fr.

Table spectroscopique simplifiée :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 – 3700	Forte, fine
O-H alcool lié	3200 – 3400	Forte, large
O-H acide carboxylique	2500 – 3200	Forte à moyenne, large
N-H amine ou amide	3100 – 3500	Forte à Moyenne
N-H amine ou amide	1560 – 1640	Forte ou moyenne
C-H	2800 – 3100	Forte à moyenne
C=O ester	1700 – 1740	Forte
C=O amide	1650 – 1740	Forte
C=O aldéhyde et cétone	1650 – 1730	Forte
C=O acide carboxylique	1680 – 1710	Forte
C-O	1040 - 1300	Forte à moyenne

Q.5. Vérifier que le spectre infrarouge obtenu peut correspondre au butanoate d'éthyle.

Q.6. Expliquer si ce spectre infrarouge suffit ou pas pour affirmer que le composé isolé est le butanoate d'éthyle.

EXERCICE 2 : SYNTHÈSE ET RECYCLAGE DU PET EN VANILLINE (5 POINTS)

Le polytéréphtalate d'éthylène (PET) est également connu sous de nombreux autres noms comme Dacron (USA) ou tergal (France). Il fait partie de la famille des polyesters.

Le PET est surtout utilisé pour la production de fibres synthétiques et pour la production de bouteilles en plastique.

Plusieurs méthodes permettent aujourd'hui de le recycler.

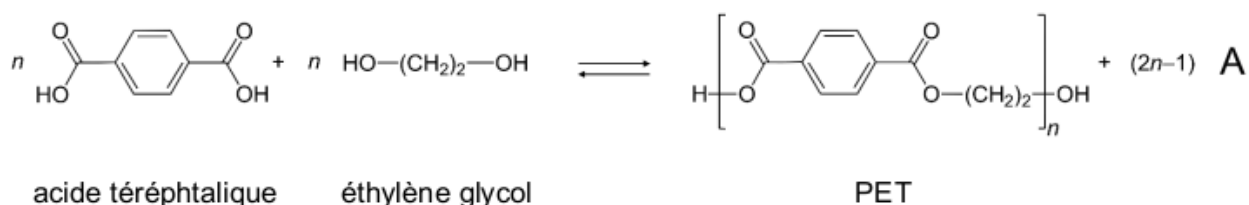
Cet exercice comporte deux parties. Dans la première partie, nous étudierons la synthèse du polytéréphtalate d'éthylène (PET) puis dans la deuxième partie, nous verrons l'une des voies de recyclage du PET, la voie microbienne.

Données : masses molaires atomiques $M(O) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(H) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

A. Synthèse du PET

L'une des voies de synthèse utilise la transformation chimique prenant place entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol. En nomenclature officielle l'éthylène glycol se nomme éthan-1,2-diol.

L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre l'acide téréphtalique et l'éthylène glycol conduisant au PET et à l'espèce chimique notée A, est la suivante :



Le protocole expérimental de synthèse du PET est le suivant :

Étape 1 : on introduit dans un ballon 20,0 g d'acide téréphtalique et 40 mL d'éthylène glycol, puis le mélange est porté à reflux sous vide pendant 5 h. Le produit A est éliminé au cours de la transformation. Le milieu réactionnel obtenu à l'issue de la transformation est visqueux et de couleur brune grisâtre.

Étape 2 : ce milieu réactionnel contenant le PET est traité par plusieurs lavages successifs à l'éthanol et au pentane.

Étape 3 : ce milieu réactionnel est ensuite séché puis analysé par chromatographie et par spectrométrie infrarouge (IR).

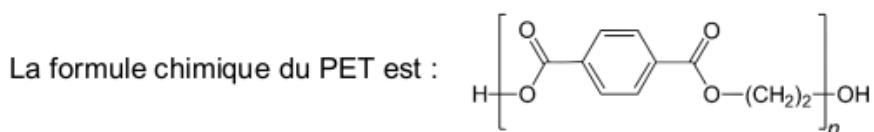
Tableau de présentation des réactifs :

réactif	masse (g) ou volume (mL)	masse molaire (g·mol ⁻¹)	température d'ébullition (°C)	masse volumique (g·mL ⁻¹)	risques
acide téréphtalique	20,0 g	166,14	-	1,51	Nocif pour la peau et les yeux
éthylène glycol	40 mL	62,07	196	1,1	Nocif Irritant yeux/voies respiratoires Inflammable Explosif

Le produit A de la transformation est éliminé en continu.

D'après le site *Ramènètessciences*.

- Q.1.** Indiquer les précautions à prendre pour la manipulation des réactifs.
- Q.2.** Identifier la molécule A formée lors de l'étape 1. Préciser sa formule chimique et son nom.
- Q.3.** Expliquer l'intérêt d'éliminer la molécule A au cours de l'étape 1.
- Q.4.** Nommer les étapes 1, 2 et 3 du protocole expérimental.



- Q.5.** Expliquer pourquoi le PET appartient à la famille des polyesters.
- Q.6.** Identifier le motif du PET.

L'analyse du PET synthétisé permet d'évaluer sa masse molaire moyenne à 3 600 g·mol⁻¹.

- Q.7.** Sachant que la masse molaire du motif M_{motif} du polymère est de 192 g·mol⁻¹, estimer la valeur de n .

Une bouteille en plastique est constituée, en moyenne, de 32 g de PET.

- Q.8.** Déterminer, en justifiant, si la synthèse réalisée permet de fabriquer une bouteille en plastique.

Le candidat est invité à prendre des initiatives et à présenter la démarche suivie, même si elle n'a pas abouti. La démarche est évaluée et nécessite d'être correctement présentée.

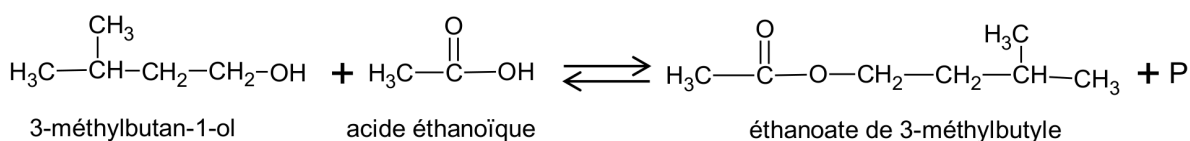
4. Session 2023 – Jour1 – Métropole – Synthèse de l'arôme de banane

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.



Flacon d'arôme alimenter banane commerciale

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'onde (en 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

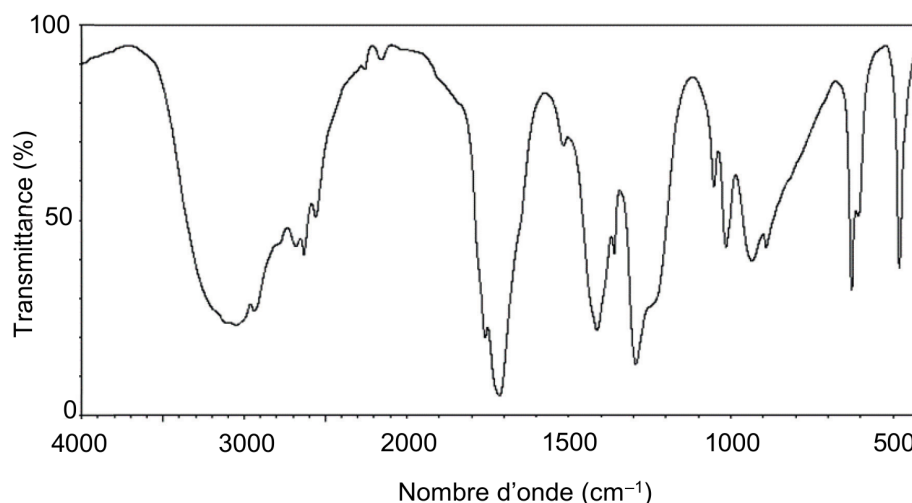
1. Identification des espèces mises en jeu dans la réaction

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

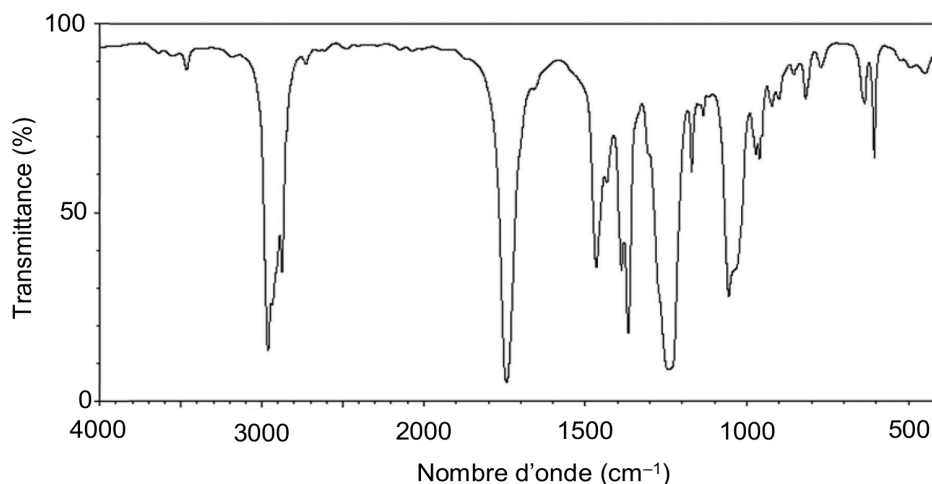
Q2. Justifier que le produit P obtenu lors de cette synthèse est de l'eau.

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.

Spectre A



Spectre B



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

2. Comparaison de protocoles de synthèse

Données :

- l'ion hydrogénocarbonate 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 éthanoïque 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 $m_B = 19,7 \text{ g}$.

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

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

Q5. Préciser le sens du mot catalyseur.

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

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.

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

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
	Synthèse au four à micro-ondes	Synthèse avec un appareil de Dean-Stark
Modifications de l'étape 2	Chauffage avec une puissance de 800 W pendant 30 s.	Chauffage à l'aide de l'appareil de 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.

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/>

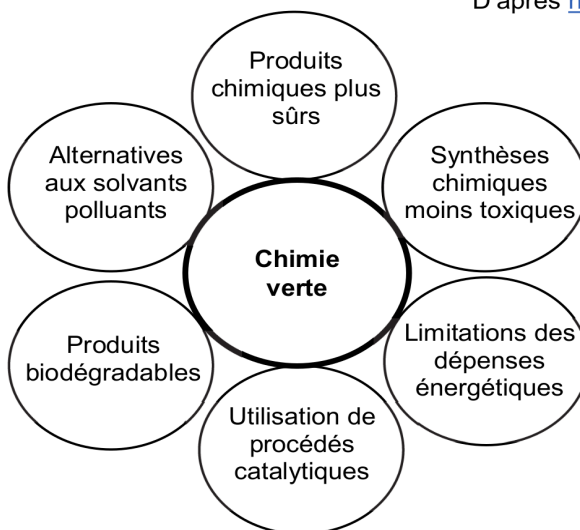


Figure 1. Schéma illustrant quelques principes directeurs de la chimie verte

Q10. À l'aide de la figure 1, identifier, en le justifiant, quel protocole répond le mieux aux principes directeurs de la chimie verte.