

Bac S 2014 – Métropole
EXERCICE II - D'UNE ODEUR ÂCRE À UNE ODEUR FRUITÉE (9 POINTS)

Les esters ont souvent une odeur agréable. On les trouve naturellement dans les fruits dont ils sont souvent responsables de l'arôme. La parfumerie et l'industrie alimentaire utilisent aussi les esters et les obtiennent par extraction ou par synthèse.

Ester	Odeur
méthanoate d'éthyle	fruitée
méthanoate de butyle	fruitée
éthanoate de méthyle	fruitée
éthanoate de propyle	poire

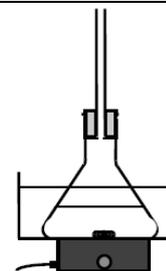
Ester	Odeur
éthanoate de butyle	pomme
éthanoate d'octyle	orange
propanoate d'éthyle	fraise
butanoate d'éthyle	ananas

De tous temps, certains « nez » éduqués ont été capables de distinguer des odeurs très voisines et d'identifier ainsi des esters. De nos jours, les espèces organiques peuvent être identifiées par des méthodes spectroscopiques (infrarouge, résonance magnétique nucléaire, etc.).

Il est relativement aisé de passer d'un produit ayant une odeur âcre, comme l'acide formique, à l'odeur fruitée d'un ester. C'est ce qu'illustre le protocole décrit ci-après de la synthèse du méthanoate de butyle à partir de l'acide formique.

Protocole

Préparer un bain-marie à une température d'environ 50 °C. Sous la hotte, verser dans un erlenmeyer 7,5 mL d'acide formique, puis 18,0 mL de butan-1-ol, ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique concentré. Surmonter l'erlenmeyer contenant le mélange d'un réfrigérant à air, le placer dans le bain-marie et assurer une agitation douce.



L'équation de la réaction de synthèse est :



On se propose d'étudier les caractéristiques de la synthèse du méthanoate de butyle à partir de l'acide formique puis d'identifier des esters.

Le candidat utilisera ses connaissances ainsi que les informations fournies en pages 3, 4 et 5.

1. Réaction de synthèse du méthanoate de butyle et son mécanisme

- 1.1. Quel est le nom en nomenclature officielle de l'acide formique ?
- 1.2. Recopier l'équation de la réaction de synthèse étudiée en utilisant une écriture topologique. Encadrer les groupes caractéristiques et nommer les fonctions correspondantes.
- 1.3. Décrire la modélisation de l'étape (a) du mécanisme réactionnel dans le **document 1**.
- 1.4. Après avoir recopié les étapes (c) et (e), compléter chaque étape à l'aide des flèches courbes nécessaires. Pour chacun des cas, indiquer s'il s'agit d'une formation ou d'une rupture d'une liaison.
- 1.5. Comment peut-on expliquer l'existence des charges positives portées par les atomes d'oxygène et de carbone dans l'étape (e) ?

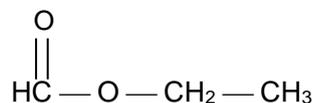
2. Optimisation du protocole de synthèse

- 2.1. Le mélange de réactifs dans le protocole décrit est-il stœchiométrique ? Justifier.
- 2.2. Identifier dans le **document 2**, la courbe correspondant au protocole décrit. Justifier.
- 2.3. Déterminer le rendement de la synthèse dans le cas de ce protocole.
- 2.4. Effectuer une analyse détaillée de l'influence des conditions expérimentales sur la synthèse du méthanoate de butyle.
- 2.5. Présenter les conditions optimales de la synthèse du méthanoate de butyle et les justifier.

3. Identification d'esters

La distinction des esters par l'odeur peut être incertaine, en particulier dans le cas du méthanoate d'éthyle et de l'éthanoate de méthyle.

La formule semi-développée du méthanoate d'éthyle est :



- 3.1. Indiquer la formule semi-développée de l'éthanoate de méthyle.
- 3.2. La spectroscopie IR permet-elle de distinguer l'éthanoate de méthyle du méthanoate d'éthyle ? Justifier.
- 3.3. Associer chacun des spectres du **document 3** à l'ester correspondant. Justifier.

DOCUMENTS DE L'EXERCICE II

Données :

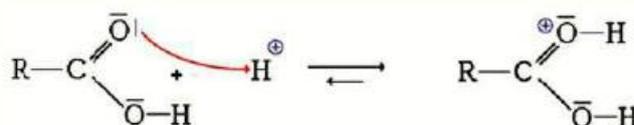
- masse molaire moléculaire et densité :

Espèce chimique	Masse molaire moléculaire (g.mol ⁻¹)	Densité
acide formique	46,0	1,22
butan-1-ol	74,0	0,81

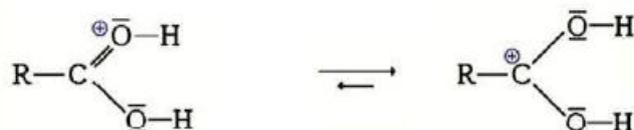
- masse volumique de l'eau : $\rho_{eau} = 1,0 \text{ g.mL}^{-1}$;
- numéros atomiques $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$.

Document 1. Mécanisme réactionnel de la synthèse du méthanoate de butyle

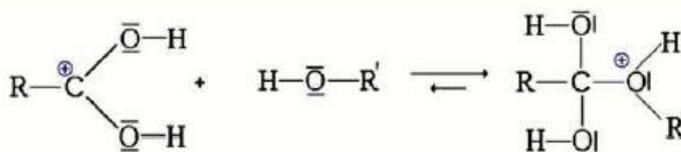
Étape (a) :



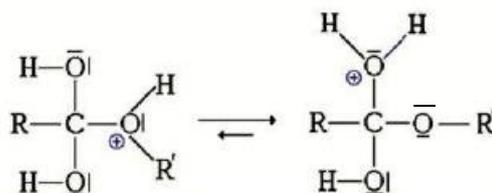
Étape (b) :



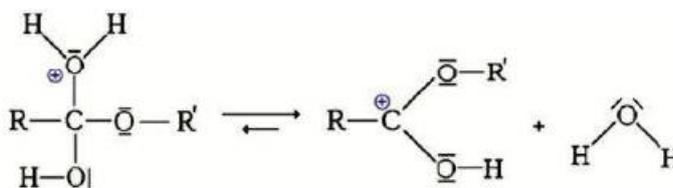
Étape (c) :



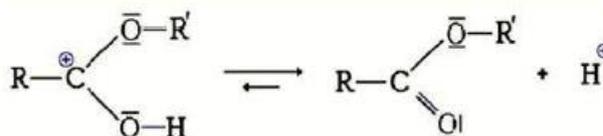
Étape (d) :



Étape (e) :



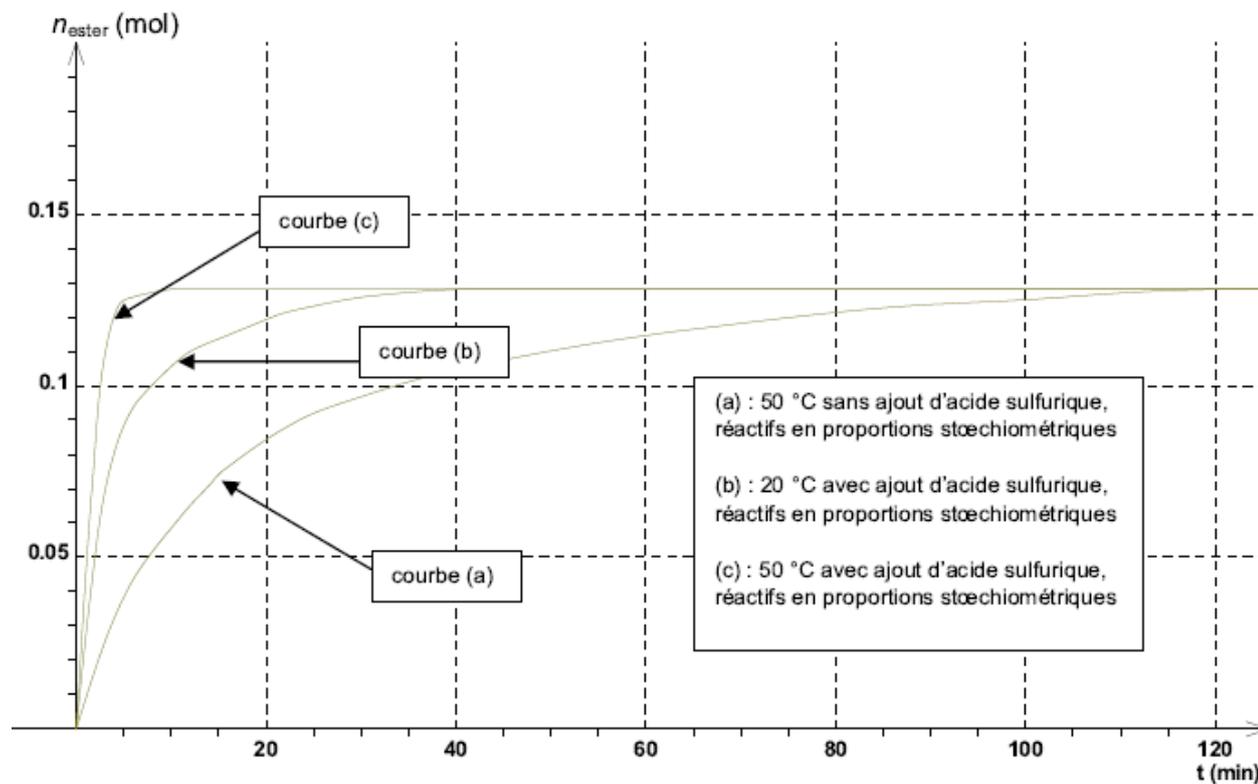
Étape (f) :



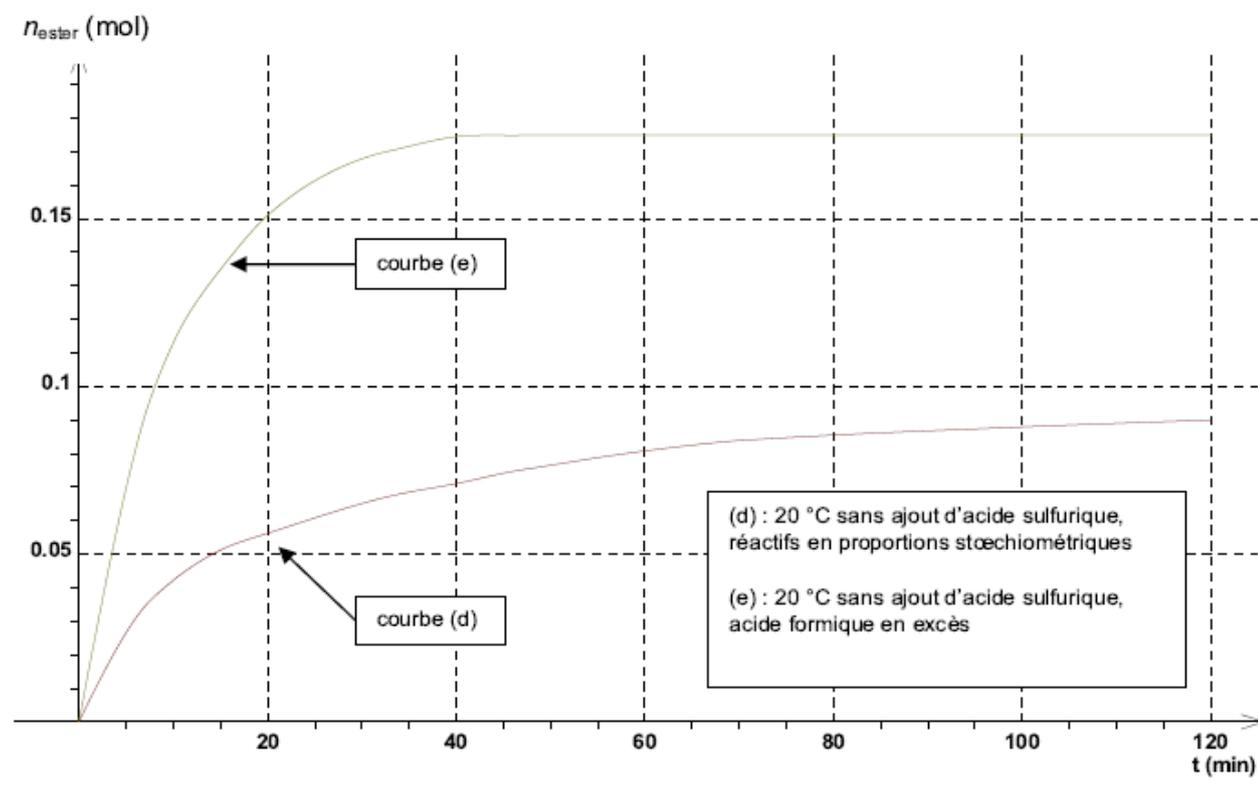
Document 2. Etude expérimentale de la synthèse du méthanoate de butyle

Pour optimiser cette synthèse, des études expérimentales sont menées dans différentes conditions. La quantité initiale de butan-1-ol utilisée est celle du protocole. Les résultats sont représentés par les graphiques ci-dessous :

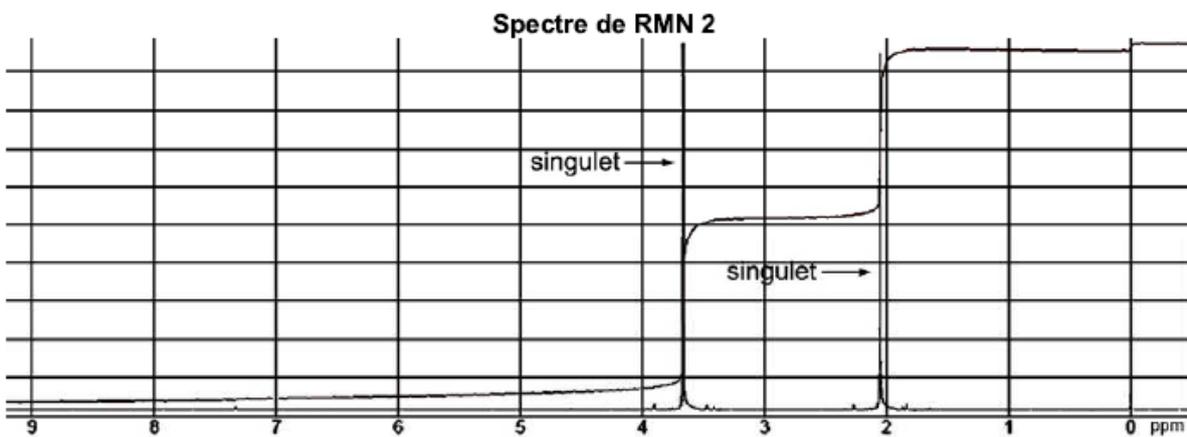
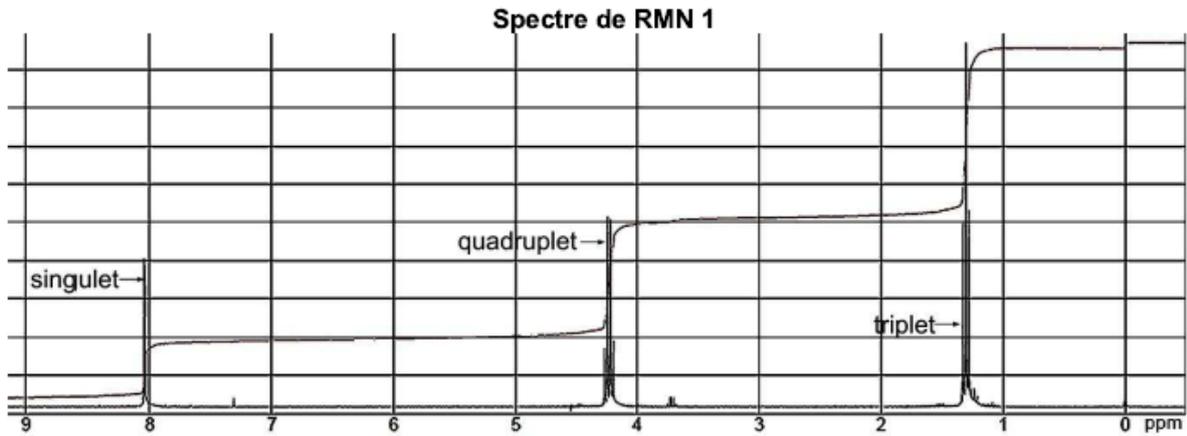
Document 2.a.



Document 2.b



Document 3. Spectres de RMN du proton de l'éthanoate de méthyle et du méthanoate d'éthyle



Bac S Antilles Guyane Session de remplacement 09/2013

<http://labolycee.org>

EXERCICE 2 – UN EXEMPLE DE CHIMIE VERTE : LA SYNTHÈSE DE L'IBUPROFÈNE – 11 POINTS

L'ibuprofène est la substance active de nombreux médicaments de la classe des anti-inflammatoires non stéroïdiens. Cet anti-inflammatoire est aussi un analgésique (antidouleur) et un antipyrétique (lutte contre la fièvre). On l'utilise par exemple pour soulager l'arthrite, les maux de tête ou encore les courbatures.

Dans les années 1960, les laboratoires Boots développent l'ibuprofène de formule brute $C_{13}H_{18}O_2$ et proposent une voie de synthèse en six étapes (voir document 1 et 2).

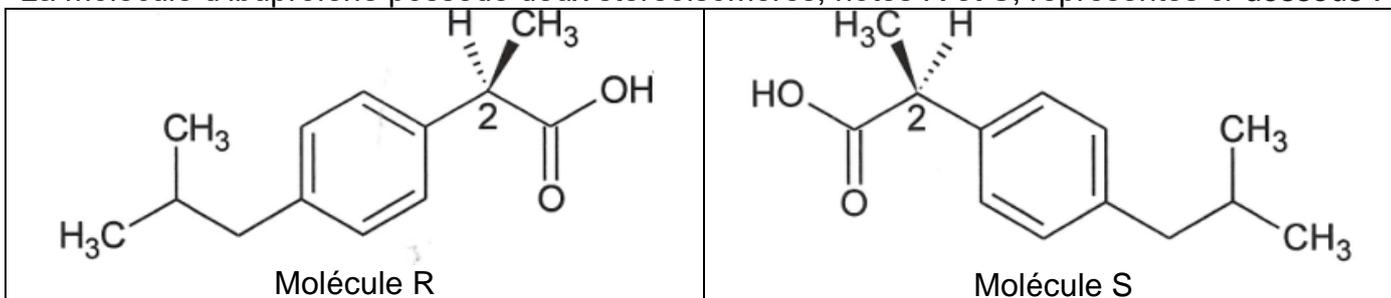
Dans les années 1990, la société BHC met au point un procédé reposant sur les principes de la chimie verte, une chimie qui réduit la pollution à la source et qui est plus respectueuse de l'environnement. La nouvelle voie de synthèse, beaucoup plus efficace que la voie traditionnelle, ne met en jeu que trois étapes (étapes 1, 2 et 3 du document 1). Ainsi la quantité de sous-produit est considérablement réduite, de plus l'unique sous-produit formé est valorisé.

D'après <http://fr.wikipedia.org/wiki/Ibuprofène> et <http://culturesciences.chimie.ens.fr/node/787>

Les trois parties sont indépendantes

1. Première partie : description de l'ibuprofène

La molécule d'ibuprofène possède deux stéréoisomères, notés R et S, représentés ci-dessous :



- 1.1. Quel est le nom du groupe caractéristique oxygéné que comporte l'ibuprofène ? Quelle est la fonction chimique correspondante ?
- 1.2. Quel qualificatif utilise-t-on pour désigner l'atome de carbone noté 2 sur les représentations ci-dessus ?
- 1.3. Les molécules R et S sont-elles identiques, énantiomères ou diastéréoisomères ? Justifier.

2. Deuxième partie : analyse des voies de synthèse

Utilisation atomique : définition

L'efficacité d'un procédé est traditionnellement mesurée par le rendement chimique (qui ne tient pas compte de la quantité de sous-produits formés). Dans une optique de réduction de la pollution à la source, la chimie verte propose une évolution du concept d'efficacité qui prend en compte la minimisation de la quantité de déchets. L'indicateur de l'efficacité d'un procédé est l'« utilisation atomique (UA) ».

L'utilisation atomique est définie comme le rapport de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires de tous les produits qui apparaissent dans l'équation stœchiométrique. Si les sous-produits de la réaction ne sont pas tous identifiés, alors la conservation de la matière permet de remplacer le dénominateur par la somme des masses molaires de tous les réactifs :

$$\text{Utilisation atomique : UA} = \frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_i M(\text{produit } i)} = \frac{M(\text{produit désiré})}{\sum_j M(\text{réactif } j)}$$

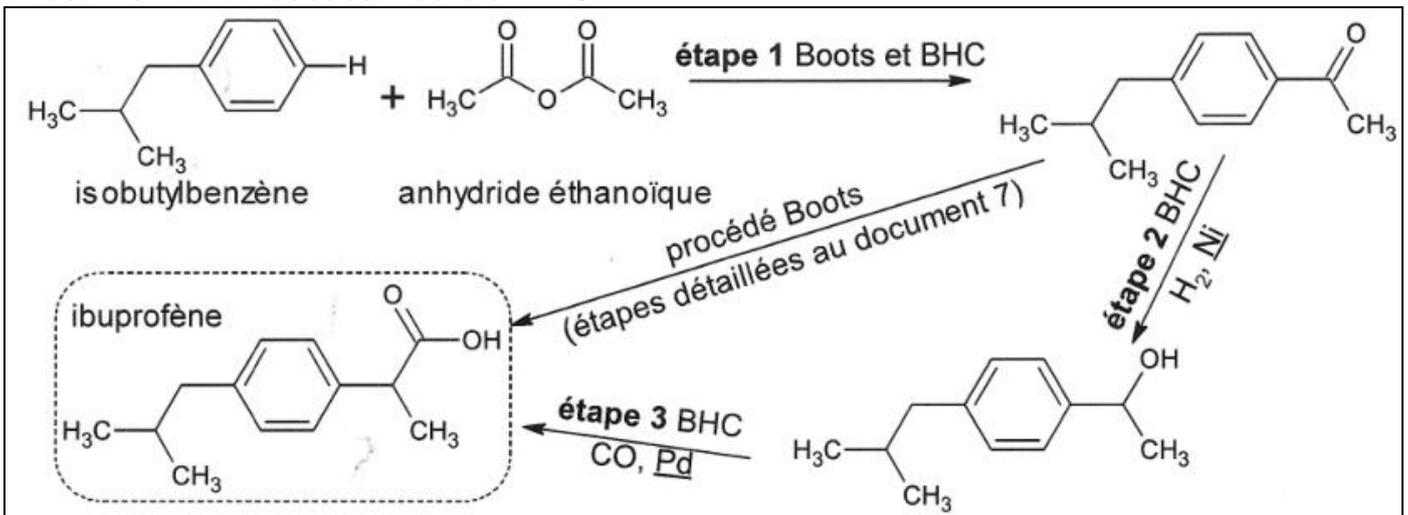
2.1. L'utilisation atomique du procédé des laboratoires Boots est $UA_1 = 0,40 = 40\%$. On montre que l'utilisation atomique UA_2 du procédé de la société BHC vaut environ 77%. Conclure.

2.2. Dans le procédé BHC (document 1), les espèces soulignées Ni et Pd (étapes 2 et 3) ne sont pas des réactifs. De quel type d'espèces s'agit-il ? Quel est leur rôle ?

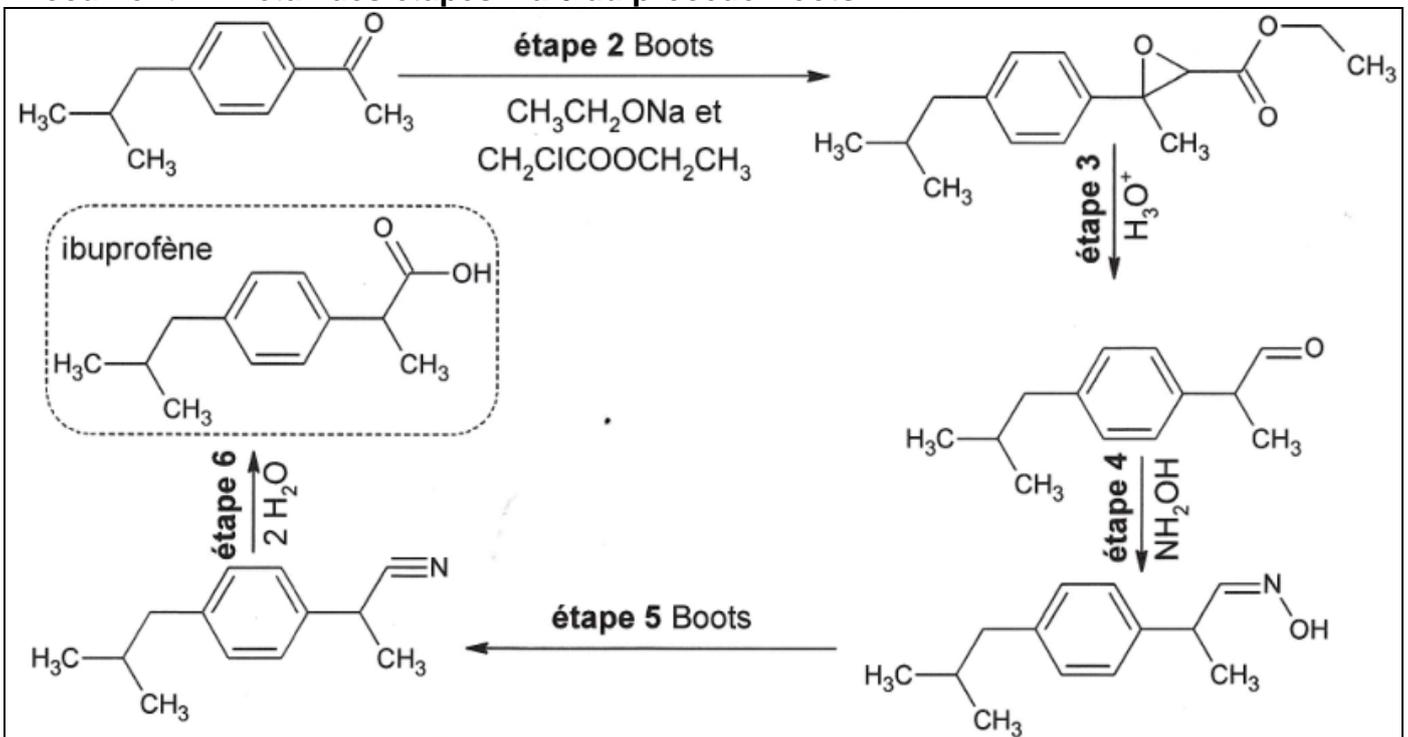
2.3. L'étape 1 des procédés Boots et BHC est identique. Il y a formation du composé représenté sur le document 1, et d'acide éthanoïque, non représenté. S'agit-il d'une addition, d'une élimination ou d'une substitution ?

2.4. À quelle grande catégorie de réactions l'étape 5 (document 2) du procédé Boots appartient-elle ?

Document 1 : Procédés Boots et BHC



Document 2 : Détail des étapes 2 à 6 du procédé Boots



3. Troisième partie : titrage d'un comprimé d'ibuprofène

Afin de réaliser le titrage de l'ibuprofène contenu dans un comprimé d'« ibuprofène 400 mg » :

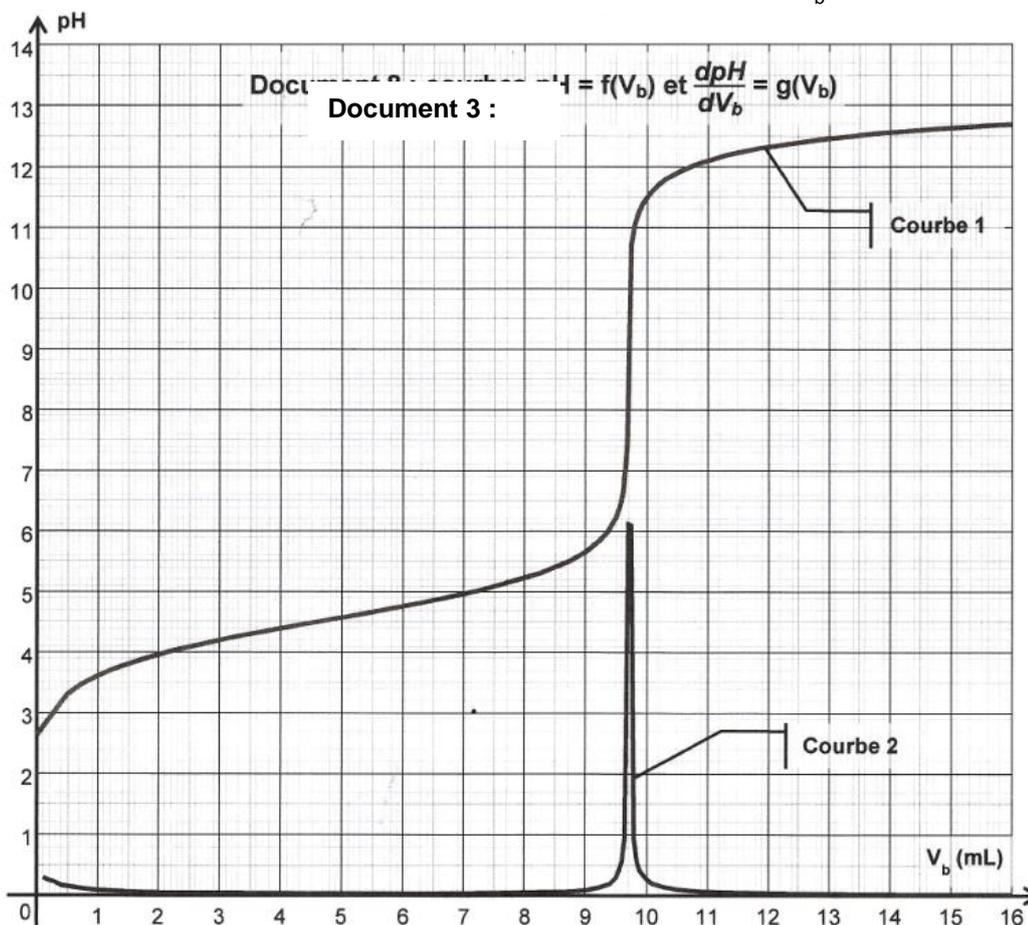
- on réduit en poudre le comprimé dans un mortier à l'aide d'un pilon ;
- on sépare la molécule active des excipients par dissolution dans l'éthanol que l'on évapore ensuite (les excipients sont insolubles dans l'éthanol) ;
- on introduit la poudre obtenue dans un becher et on ajoute environ 40 mL d'eau distillée ;
- le titrage est effectué à l'aide d'une burette graduée contenant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})}$) de concentration molaire apportée $c_b = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage est suivi par pH-métrie (les courbes obtenues sont tracées dans le document 3 ci-après).

3.1. Réaliser un schéma du montage permettant d'effectuer le titrage.

3.2. Définir l'équivalence d'un titrage.

3.3. On rentre dans un tableur-grapheur les différentes valeurs du pH mesurées en fonction du volume V_b de solution d'hydroxyde de sodium ajoutée. On utilise les fonctionnalités du tableur-grapheur pour dériver le pH par rapport à V_b , la grandeur obtenue est notée $\frac{dpH}{dV_b}$. Les courbes

tracées suite au titrage pH-métrique sont $\text{pH} = f(V_b)$ et $\frac{dpH}{dV_b} = g(V_b)$ (document 3).



3.3.1. Parmi les courbes 1 et 2, quelle est celle qui représente $\text{pH} = f(V_b)$ et celle qui représente $\frac{d\text{pH}}{dV_b} = g(V_b)$? Justifier.

3.3.2. Déterminer la valeur du volume équivalent V_E par une méthode de votre choix.

On note, à présent, l'ibuprofène R-COOH .

3.4. À quel couple acide/base appartient l'ion hydroxyde HO^- ?

3.5. Écrire l'équation de la réaction support de titrage.

3.6. Quelles caractéristiques doit posséder une réaction chimique pour être utilisée lors d'un titrage ?

3.7. Le pK_A du couple auquel appartient l'ibuprofène est, à 25°C , $\text{pK}_A = 4,5$.

Placer sur un diagramme les domaines de prédominance des espèces du couple R-COOH/R-COO^- .

En utilisant le document 3, déterminer quelle espèce prédomine en début de titrage.

3.8. La solution d'hydroxyde de sodium (de concentration c_b) est initialement placée dans la burette. Calculer le pH de cette solution aqueuse dans l'hypothèse d'une solution diluée. Quelles précautions d'utilisation convient-il de prendre ? Justifier.

3.9. À l'aide des questions 3.3.2. et 3.5, déterminer la quantité de matière d'ions hydroxyde $n_E(\text{HO}^-)$ versée à l'équivalence et en déduire la quantité de matière $n_i(\text{ibu})$ d'ibuprofène titré.

3.10. Déduire des résultats précédents la masse m d'ibuprofène titré et comparer cette dernière à la valeur attendue.

3.11. On souhaite évaluer l'incertitude $U(m)$ sur la masse m liée aux différentes sources d'erreurs avec un niveau de confiance de 95%. Dans ces conditions :

- l'incertitude sur la mesure du volume versé par cette burette est $U_{\text{vol}} = 0,16 \text{ mL}$;
- l'incertitude sur la concentration en hydroxyde de sodium est $U_{\text{Cb}} = 0,010 \text{ mol.L}^{-1}$.

L'incertitude $U(m)$ sur la masse est alors telle que :
$$\frac{U(m)}{m} = \sqrt{\left(\frac{U_{\text{vol}}}{V_E}\right)^2 + \left(\frac{U_{\text{Cb}}}{C_b}\right)^2}$$

Présenter le résultat de la valeur de la masse m sous la forme $m = m \pm U(m)$.

3.12. Parmi les indicateurs colorés acido-basiques proposés dans le tableau ci-après, quel est celui qui est le mieux adapté au titrage précédent ? Justifier.

Indicateur coloré	Couleur acide	Zone de virage	Couleur basique
Vert de bromocrésol	jaune	3,8 – 5,4	bleu
Phénolphthaléine	incoloré	8,2 – 10	rose
Jaune d'alizarine	jaune	10,1 – 12,0	rouge-orangé

Données :

Masse molaire de l'ibuprofène : $M(\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2) = 206 \text{ g.mol}^{-1}$.

Produit ionique de l'eau : $K_e = 1,0 \times 10^{-14}$ à 25°C .