



Concours d'entrée (2019 – 2020)

Examen de chimie
(Bac. Libanais)

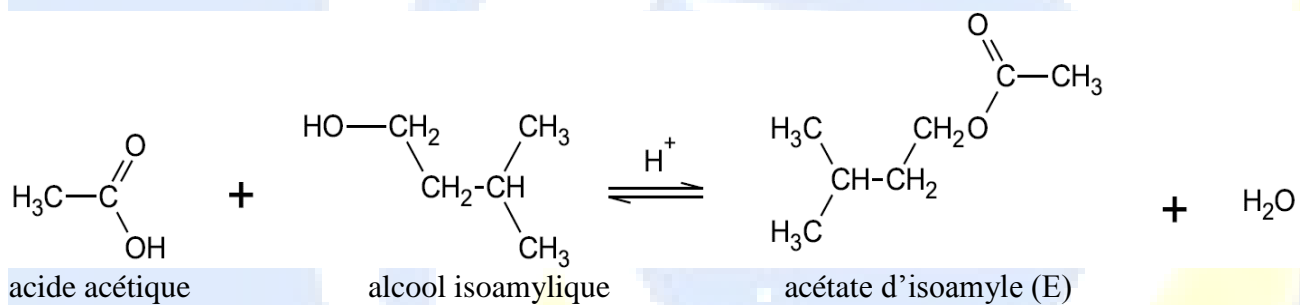
Durée : 1 h
7 Juillet 2019

Traiter les deux exercices suivants :

Exercice 1 (10 points)
L'acétate d'isoamyle

Les esters sont des composés organiques volatils souvent utilisés pour produire des arômes et des fragrances synthétiques. Ils sont préparés par action d'acide carboxylique sur un alcool. Il est à noter que plutôt que d'utiliser de l'acide carboxylique on peut aussi prendre l'anhydride d'acide, ou le chlorure d'acide. Les réactions à partir de chlorures d'acyles sont vives. On a besoin de refroidir le mélange. Les réactions à partir d'anhydrides sont moins vives et moins rapides (les anhydrides sont moins réactifs). L'ester étudié dans cet exercice est l'acétate d'isoamyle, un ester dont la saveur et l'odeur sont ceux de la banane.

L'équation de la réaction de synthèse (a), en présence d'acide sulfurique, s'écrit :



Deux autres moyens de synthèse (b et c) de l'acétate d'isoamyle dont les équations de réaction de synthèse sont les suivantes :

Synthèse (b) : alcool isoamylique + (B) → acétate d'isoamyle (E) + acide acétique

Synthèse (c) : alcool isoamylique + (D) → acétate d'isoamyle (E) + HCl

L'objectif de cet exercice est de comparer plusieurs protocoles de synthèse de l'acétate d'isoamyle noté (E).

Données

- **Caractéristiques physico-chimiques :**

Espèces chimiques	Propriétés physiques
Alcool isoamylique	M = 88,1 g.mol ⁻¹ ; ρ = 0,81 g.mL ⁻¹ . Très peu soluble dans l'eau
Acide acétique	M = 60,1 g.mol ⁻¹ ; ρ = 1,05 g.mL ⁻¹ . Très soluble dans l'eau
Acétate d'isoamyle	M = 130,2 g.mol ⁻¹ ; ρ = 0,87 g.mL ⁻¹ . Très peu soluble dans l'eau
Acide sulfurique	Très soluble dans l'eau
Anhydride acétique	M = 130,2 g.mol ⁻¹ ; T _{eb} = 139°C; ρ = 1,08 g.mL ⁻¹ . Soluble dans l'eau



1. Réactions de synthèse de l'acétate d'isoamyle.

1.1. Donner les noms systématiques de l'acide acétique, de l'alcool isoamylique et de l'acétate d'isoamyle.

1.2. Identifier les réactifs (B) et (D) dans les synthèses (b) et (c).

2. Synthèse (a) de l'acétate d'isoamyle

On réalise la synthèse (a) au laboratoire en mélangeant 20 mL d'alcool isoamylique ($1,84 \times 10^{-1}$ mol), 15 mL d'acide acétique ($2,62 \times 10^{-1}$ mol), 1 mL d'acide sulfurique concentré, et en ajoutant quelques grains de pierre ponce dans un ballon qu'on chauffe en maintenant une ébullition douce pendant 30 min afin d'atteindre l'état d'équilibre.

Cette synthèse permet d'obtenir un volume d'ester égal à 20,4 mL.

2.1. Déterminer la valeur du volume d'ester attendu lors de cette synthèse si la transformation était totale.

2.2. Si on réalisait cette synthèse avec un mélange équimolaire des réactifs, son rendement serait égal à 65 %. Le choix d'introduire un réactif en excès par rapport à un mélange équimolaire des deux réactifs a-t-il permis d'améliorer le rendement de la synthèse ? Justifier.

3. Synthèse (b) de l'acétate d'isoamyle

On réalise la synthèse (b) en mélangeant 20 mL d'alcool isoamylique, 25 mL ($2,30 \times 10^{-1}$ mol) d'anhydride acétique, 1 mL d'acide sulfurique concentré, et quelques grains de pierre ponce dans un ballon qu'on chauffe en maintenant une ébullition douce pendant 25 min pour atteindre l'état final.

Cette synthèse permet d'obtenir un volume d'ester égal à 27 mL.

Déterminer la valeur du volume d'ester attendu lors de cette synthèse. Conclure.

4. Synthèse (c) de l'acétate d'isoamyle

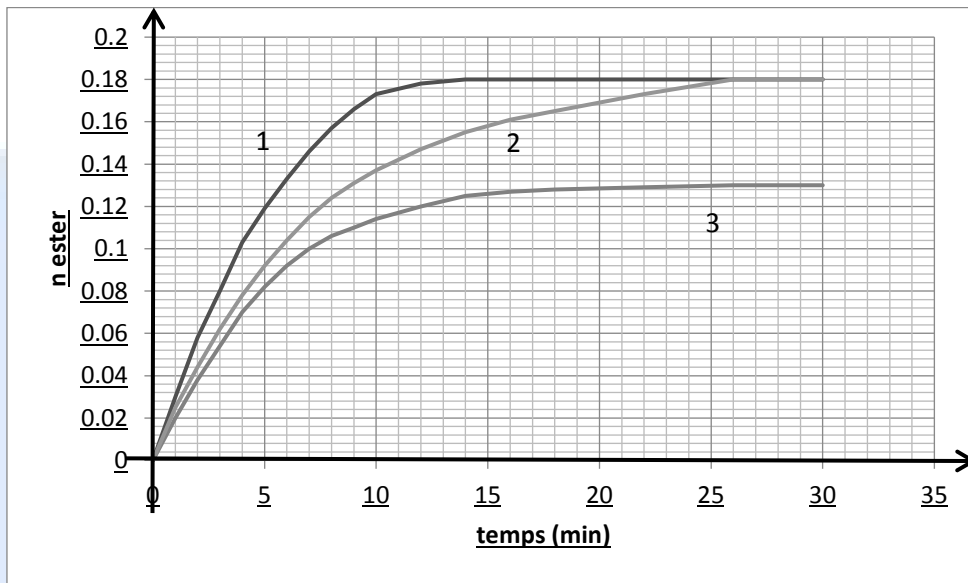
On réalise la synthèse (c) en suivant la même démarche de la synthèse (b) tout en remplaçant l'anhydride d'acide par la même quantité de chlorure d'acide et en refroidissant le milieu réactionnel, on obtient le même volume d'ester que dans la synthèse (b), l'état final est atteint dans quelques minutes (autour de 10 min).

Cette synthèse permet d'obtenir un volume d'ester égal à 27 mL.

À partir des résultats expérimentaux des synthèses (a), (b) et (c) déduire les caractéristiques de ces trois synthèses.

5. Suivi cinétique de l'estérification

Par des protocoles expérimentaux appropriés on suit l'étude cinétique des trois synthèses (a), (b) et (c), les résultats de cette étude sont donnés dans le graphe ci-après :



- 5.1. Associer, avec justification, chaque courbe du graphe à la synthèse correspondante.
5.2. Déterminer, graphiquement, le temps de demi-réaction pour chacune des synthèses (b) et (c).

Exercice 2 (10 points)

La recette de ma grand-mère

Il y a du calcaire autour du robinet ? C'est vrai que c'est son endroit préféré ! Pourquoi ? Car c'est toujours là qu'il y a un peu d'eau qui stagne... Résultat, le calcaire CaCO_3 se dépose et ce n'est pas facile à enlever ! Heureusement, ma grand-mère a un truc efficace pour éliminer le calcaire sans frotter pendant des heures. Son astuce est d'utiliser un mélange de vinaigre blanc et de bicarbonate. Regardez, c'est tout simple :

Comment faire

1. Dans un récipient propre, versez un litre d'eau bien chaude.
2. Ajoutez 1/4 de verre de vinaigre blanc.
3. Ajoutez 1/4 de verre de bicarbonate. Attention ça mousse !
4. Ajouter de l'eau pour avoir un volume total de deux litres.
5. Fermez bien le bidon.
6. Secouez-le jusqu'à ce que le bicarbonate soit complètement dissous.
7. Versez ce produit maison sur le calcaire autour du robinet.
8. Laissez agir une heure.
9. Rincez avec une éponge propre.
10. Essuyez avec un chiffon en microfibres.



Des élèves de la classe terminale ont à réaliser cette recette selon les démarches suivantes:

- Ils préparent 100 mL d'une solution S_1 en diluant 5 fois du vinaigre blanc de 7 % en masse d'acide acétique CH_3COOH et de masse volumique $\rho = 1,05 \text{ g.mL}^{-1}$.
- Ils préparent 100 mL d'une solution S_2 en dissolvant 0,21 g de bicarbonate de sodium NaHCO_3 dans de l'eau de façon à obtenir 100 mL de solution.
- **Données :**
Masse molaire en g.mol^{-1} : NaHCO_3 $M_1 = 84$, CaCO_3 $M_2 = 100$, CH_3COOH $M_3 = 60$
 $\text{p}K_{a1} = 4,76$ (couple $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$)
 $\text{p}K_{a2} = 6,33$ (couple $\text{CO}_2 \text{ dissous}, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$)
 $\text{p}K_{a3} = 10,33$ (couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$)

1- Préparation des solutions S_1 et S_2

1.1. Indiquer, de la liste ci-contre, le lot de matériel indispensable pour préparer chacune des solutions S_1 et S_2

- Balance, spatule, verre de montre, entonnoir, agitateur en verre.
- Bêchers 100 mL, erlenmeyer 200mL.
- Fioles jaugées 50 mL, 100 mL.
- Pipettes jaugées 2 mL, 10 mL, 20 mL
- Eprouvettes graduées 50 mL.

1.2. Montrer que la concentration de S_1 , en acide éthanoïque, et de S_2 en bicarbonate de sodium sont presque égales à $C = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

2- Etude des solutions S_1 et S_2

- 2.1. Ecrire l'équation de la réaction de l'acide éthanoïque avec l'eau.
- 2.2. Montrer que le pH de la solution S_1 est supérieur à 1,6.
- 2.3. Vérifier la valeur du pH de S_1 , $\text{pH}_1 = 3,2$.
- 2.4. Evaluer un ordre de grandeur (± 2) du pH de la solution S_2 . Justifier.

3- Pouvoir détartrant

En milieu acide le carbonate de calcium se convertit en bicarbonate de calcium $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, très soluble dans l'eau. Cette transformation se fait en milieu naturel à partir de l'acide carbonique H_2CO_3



Dissous dans l'eau, l'ion HCO_3^- évite la précipitation, d'ordinaire si facile, des ions Ca^{2+} en carbonate de calcium ou calcaire. Voilà l'origine de ses propriétés adoucissantes.

On mélange S_1 et S_2 et on verse le mélange sur un robinet couvert par une couche de tartre CaCO_3 .

- 3.1. Placer sur un axe vertical de $\text{p}K_a$ les couples acido-basiques intervenant en versant la solution mélange sur un robinet tartré.
- 3.2. Ecrire l'équation de la réaction de formation de H_2CO_3 dans le mélange de S_1 et de S_2 .
- 3.3. Calculer la masse de calcaire détartrée avec le mélange de S_1 et de S_2 .



L'acétate d'isoamyle

Q	Réponse attendue	Note
1.1	L'acide acétique se nomme acide éthanoïque. -L'alcool isoamylique se nomme 3-méthylbutan-1-ol. -L'acétate d'isoamyle se nomme éthanoate de -3-méthylbutyle	3×0,5
1.2	(D) chlorure d'éthanoyle : $\text{CH}_3\text{—C(=O)Cl}$ (B) anhydride éthanoïque : $\text{CH}_3\text{—C(=O)—O—C(=O)—CH}_3$	2×0,5
2.1	Si la réaction est totale et d'après l'équation de la réaction, pour consommer 1 mol d'alcool isoamylique il faut introduire 1 mol d'acide acétique. Ainsi lorsque 0,18 mol d'alcool est consommée, on consomme 0,18 mol d'acide. Il resterait $0,26 - 0,18 = 0,08$ mol d'acide. L'acide acétique est bien en excès. Si la réaction est totale et d'après l'équation de la réaction, il se forme autant d'ester qu'il se consomme de réactif limitant qui est l'alcool isoamylique. On attend donc $n_E = 0,18$ mol d'ester. $n_E = \frac{\rho_E \cdot V_E}{M_E} \text{ ainsi } V_E = \frac{n_E \cdot M_E}{\rho_E}$ $V_E = \frac{0,18 \times 130,2}{0,87} = 28 \text{ mL}$	1. 1
2.2	On a obtenu un volume d'ester de 20,4 mL alors qu'avec un rendement de 100 % on pouvait en espérer 28 mL. Le rendement est donc $R = \frac{V_{E \text{ Réel}}}{V_E}$ $R = \frac{20,4}{28} = 0,74 = 74\%$ On constate que ce rendement est supérieur aux 65% que l'on obtiendrait avec un mélange équimolaire. L'introduction d'un réactif en excès permet d'améliorer le rendement de la synthèse.	1.5
3.	D'après les rapports stœchiométriques, l'alcool est le réactif limitant et $n(E) = n(\text{alcool}) = 0,183$ mol et son volume est : $V_{(b)} = \frac{nM}{\rho} = \frac{0,183 \times 130,2}{0,87} = 27,38 \text{ mL}$. Le volume attendu est presque égal au volume obtenu, le rendement est $R_{(b)} = \frac{27}{27,38} = 0,9861 = 98,61\%$. La réaction est presque totale.	1.5
4.	Avec la même quantité de chlorure on a obtenu le même volume d'ester mais pendant un temps plus court. On tire alors les caractéristiques des trois synthèses comme suit : L'estérification avec :	1.5



	- l'acide carboxylique est lente, réversible (limitée) et athermique ; - le chlorure d'acyle est rapide, totale et exothermique ; - l'anhydride acide est total avec une vitesse moyenne.	
5.1	La courbe 1 correspond à la synthèse (c), la courbe 2 correspond à la synthèse (b) et la courbe 3 correspond à la synthèse (a). En effet, les deux synthèses (b) et (c) donnent la même quantité d'ester (les deux courbes 1 et 2 ont la même limite, avec une réaction presque totale). Mais la synthèse (c) est plus rapide, la limite est atteinte avec une durée plus courte qu'avec la synthèse (b), de plus à tout instant la vitesse dans la synthèse (c) est plus grande que dans la synthèse (b). La synthèse (a) conduit à une quantité plus petite (la réaction n'est pas totale dans ce cas) et la limite est atteinte pendant une durée plus longue.	0.5
5.2	Le temps de demi-réaction est le temps au bout duquel la quantité d'ester formé est égale à la moitié de sa quantité obtenue à la fin de la réaction. Pour les deux synthèses (b) et (c) on a : $n(E)_{1/2} = \frac{0,183}{2} = 0,0915 \text{ mol}$ qui correspond, d'après la courbe 2, à $t(b)_{1/2} = 5 \text{ min}$ et d'après la courbe 1, à $t(c)_{1/2} = 3,2 \text{ min}$.	0.5

Exercice 2 (10 points)

La recette de ma grand-mère

Q	Réponse attendue	Note
1.1.	Pour préparer S ₁ , le matériel comporte la pipette jaugée de 20 mL, la fiole jaugée de 100 mL et un bécher. Pour préparer S ₂ , le matériel comporte la fiole jaugée de 100 mL, la balance, le verre de montre, la spatule, l'entonnoir, l'agitateur en verre et un bécher.	1.5
1.2.	Un volume de 2 mL de vinaigre pèse $2 \times 1,05 = 2,1 \text{ g}$ et contiennent $2,1 \times 7/100 = 0,147 \text{ g}$ d'acide acétique et la concentration de S ₁ est alors $C_1 = \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} = \frac{0,147}{60 \times 100 \times 10^{-3}} = 2,45 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ $C_2 = \frac{0,21}{84 \times 100 \times 10^{-3}} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \approx C_1 = C$	1.5
2.1.	L'équation est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.	0.5
2.2.	Etant un acide faible, $\text{pH} > -\log C$, $\text{pH} > -\log 2,5 \times 10^{-2}$, pH est supérieur à 1,6.	1
2.3.	$K_{a1} = 10^{\text{pka}1} = 10^{-4,76} = 1,74 \times 10^{-5}$ $K_{a1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{10^{-3,2} \times 10^{-3,2}}{(2,5 \times 10^{-2} - 10^{-3,2})} = 1,63 \times 10^{-5}$	1
2.4.	En traçant l'axe de prédominance des espèces des couples $\text{pK}_{a2} = 6,33$ (couple $\text{CO}_2 \text{ dissous}, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$) $\text{pK}_{a3} = 10,33$ (couple $\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}$)	1



	<p style="text-align: center;">Axe de pH</p> <p style="text-align: center;">→</p> <p style="text-align: center;"> H_2CO_3 dissous 6,3 HCO_3^- 10,3 CO_3^{2-} </p> <p style="text-align: center;">HCO_3^- est l'espèce prédominante et $6,3 < \text{pH} < 10,3$</p>	
3.1.	<p style="text-align: center;">Axe de pKa</p> <p style="text-align: center;">↑</p> <p style="text-align: center;"> HO⁻ 14 <u>H₂O</u> CO_3^{2-} 10,33 HCO_3^- <u>HCO_3^-</u> 6,3 CO_2 H₂O ,H₂CO₃ CH_3COO^- 4,76 <u>CH₃COOH</u> <u>H₂O</u> 0 H₃O⁺ </p>	1
3.2.	<p>L'équation de la réaction de formation de H₂CO₃</p> <p style="text-align: center;"> $\text{HCO}_3^- + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{CO}_3$ </p>	1
3.3	<p>$n\text{CaCO}_3$ réagissant = $n \text{H}_2\text{CO}_3$ réagissant = $2,5 \times 10^{-3}$ mol. $m \text{CaCO}_3$ réagissant = $2,5 \times 10^{-3} \times 100 = 0,25$ g</p>	1.5



Concours d'entrée (2019 – 2020)

Examen de chimie (Bac. F.)

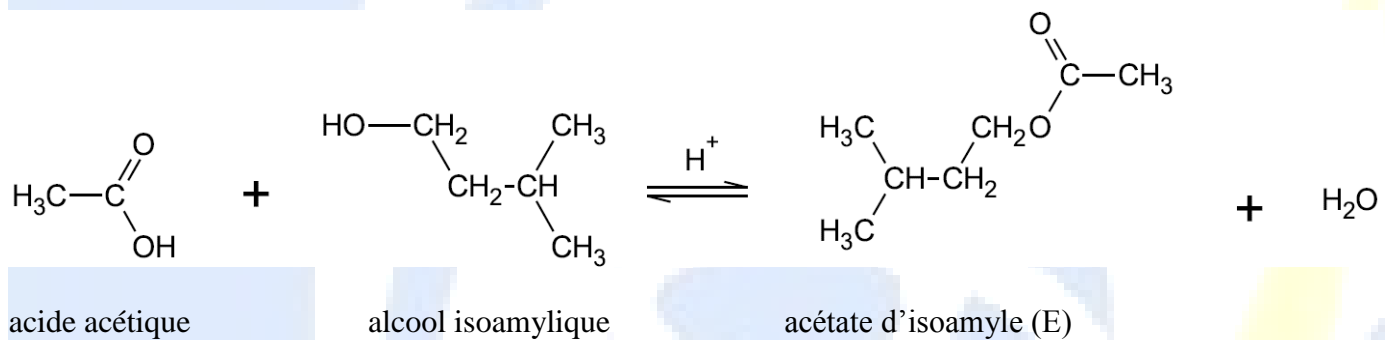
Durée : 1 h
7 Juillet 2019

Traiter l'exercice suivant :

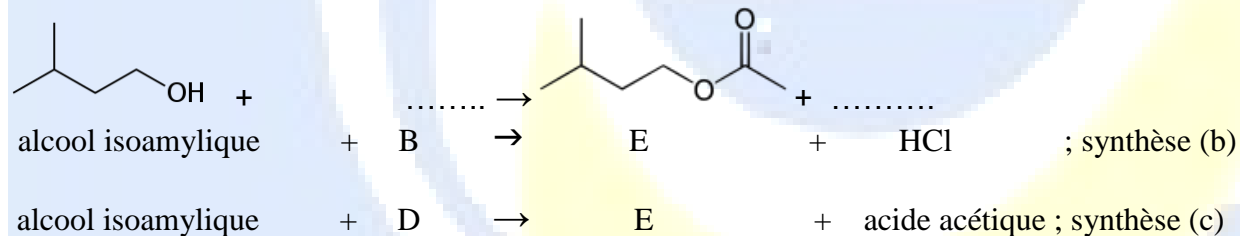
L'ACETATE D'ISOAMYLE

Les esters sont des composés organiques volatils souvent utilisés pour produire des arômes et des fragrances synthétiques. L'ester étudié dans cet exercice est l'acétate d'isoamyle, un ester dont la saveur et l'odeur sont ceux de la banane.

L'équation de la réaction de synthèse (a), en présence d'acide sulfurique, s'écrit :



Deux autres moyens de synthèse (b et c) de l'acétate d'isoamyle dont les équations de réaction de synthèse sont les suivantes :



L'objectif de cet exercice est de comparer plusieurs protocoles de synthèse de l'acétate d'isoamyle noté (E).









Données :





Électronégativité de quelques éléments :

Atome	H	C	O
Électronégativité	2,2	2,5	3,4

• Caractéristiques physico-chimiques :

Espèces chimiques	Propriétés physiques	Pictogrammes
Alcool isoamylique	M = 88,1 g.mol ⁻¹ Teb = 128 °C ρ = 0,81 g.mL ⁻¹ Très peu soluble dans l'eau	
Acide acétique	M = 60,1 g.mol ⁻¹ Teb = 118 °C ρ = 1,05 g.mL ⁻¹ Très soluble dans l'eau	
Acétate d'isoamyle	M = 130,2 g.mol ⁻¹ Teb = 142 °C ρ = 0,87 g.mL ⁻¹ Très peu soluble dans l'eau	
Acide sulfurique	Très soluble dans l'eau Teb = 337 °C	
Pentachlorure de phosphore	M = 208,5g.mol ⁻¹ Point de sublimation 100°C	
Oxychlorure de phosphore	M = 153,3 g.mol ⁻¹ Teb = 106 °C ρ = 1,6 g.mL ⁻¹ Réagit avec l'eau <chem>POCl3 + 3 H2O -> H3PO4 + 3 HCl</chem> .	



Anhydride acétique	$M = 130,2 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{eb} = 139^{\circ}\text{C}$ $\rho = 1,08 \text{ g.mL}^{-1}$ Soluble dans l'eau	
Chlorure d'hydrogène Acide chlorhydrique	Très soluble dans l'eau $T_{eb} = 48^{\circ}\text{C}$ /Acide à 38% en masse	   Danger



Chimie verte :

La notion de chimie verte date de 1991, l'agence américaine pour la protection de l'environnement en propose la définition suivante : « la chimie verte a pour but de concevoir des produits et des procédés chimiques permettant de réduire ou d'éliminer l'utilisation et la synthèse de substances dangereuses » et énonce les 12 principes :

Les 12 principes de la chimie verte

- | | |
|---|--|
| 1. Prévention | 7. Utilisation de matières premières renouvelables |
| 2. Économie d'atomes | 8. Réduction des sous-produits et intermédiaires |
| 3. Synthèses chimiques moins nocives | 9. Utilisation de catalyseurs (non polluants) |
| 4. Conception de produits chimiques plus sécuritaires | 10. Conception de substances non persistantes |
| 5. Solvants et auxiliaires plus sécuritaires | 11. Analyse en temps réel pour éviter tout risque de pollution |
| 6. Amélioration du rendement énergétique | 12. Chimie sécuritaire pour prévenir les accidents |

culturesciences.chimie.ens.fr/content/la-chimie-verte-1055

Rayonnement micro-ondes :

Effet chauffant

Le chauffage conventionnel fait généralement appel à un four ou à un bain d'huile, qui chauffe les parois du réacteur par convection ou conduction.

Les micro-ondes sont capables de chauffer les composés ciblés sans chauffer le four en entier, ce qui permet des économies d'énergie. ...

Les avantages des fours micro-ondes par rapport aux fours conventionnels sont :

- amélioration des rendements ;
- amélioration des sélectivités ;
- réduction des temps de chauffage ;
- possibilité de travailler au-dessus du point d'ébullition des solvants ;
- température uniforme dans le réacteur ;
- possibilité de travailler sans solvant ;
- vitesse de réaction plus élevée.

Un four à micro-ondes est un appareil électroménager utilisé principalement pour le chauffage rapide d'aliments, par agitation des molécules d'eau qu'ils contiennent, ces molécules absorbant le rayonnement de fréquence 2,45 GHz émis par le four. [...] Cette application peut être considérée comme faisant partie de la « chimie verte ».

D'après Eduardo RUIZ-HITZKY, « Le four micro-ondes : de la cuisine à la chimie de synthèse », L'annuaire du Collège de France



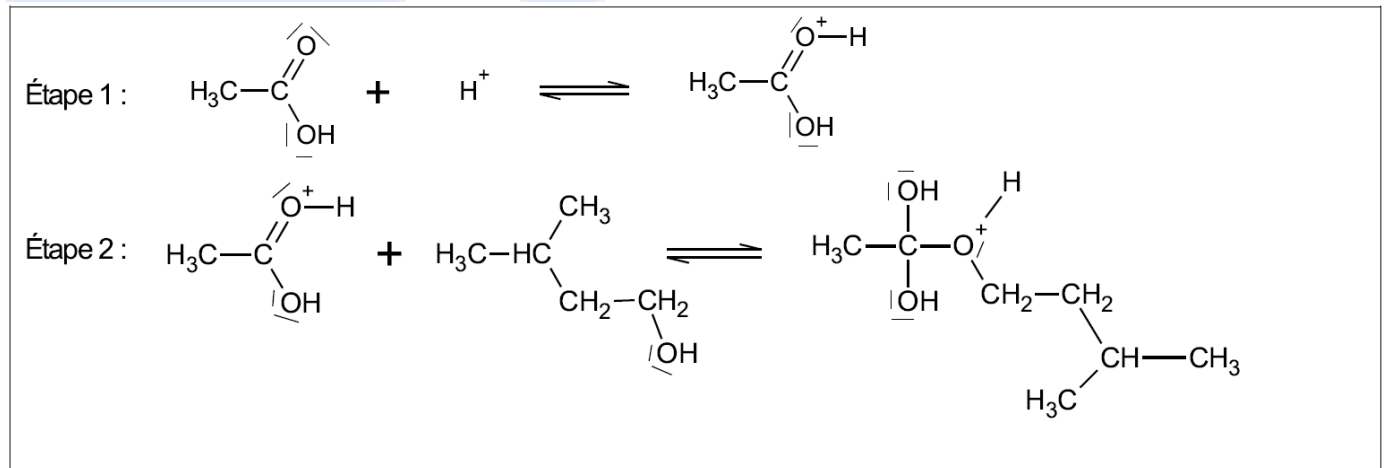
1. Réaction de synthèse de l'acétate d'isoamyle et mécanisme réactionnel

1.3. Donner les noms, en nomenclature officielle, de l'acide acétique, de l'alcool isoamylique et de l'acétate d'isoamyle?

1.2. Identifier les réactifs B et D dans les synthèses (b) et (c).

1.3. Comparer les caractéristiques des trois réactions de synthèse-

Les deux premières étapes du mécanisme réactionnel de la synthèse (a) de l'acétate d'isoamyle sont données ci-dessous.



1.4. Reproduire sur la copie des réponses l'étape 2 et la compléter à l'aide de flèches courbes le mécanisme réactionnel, puis indiquer la catégorie de réaction dans cette étape.

1.5. Les ions H^+ , provenant de l'acide sulfurique, jouent le rôle de catalyseur de la réaction. Que peut-on attendre lors d'une autre étape du mécanisme réactionnel de cette réaction de synthèse ? Préciser l'ordre de cette étape.

2. Synthèse (a) de l'acétate d'isoamyle par chauffage à reflux

On réalise cette synthèse (a) au laboratoire en mettant en œuvre le protocole expérimental suivant les étapes:

- a.1. introduire 20 mL d'alcool isoamylique, 15 mL d'acide acétique, quelques grains de pierre ponce et 1 mL d'acide sulfurique concentré dans le ballon ;
- a.2. chauffer à reflux en maintenant une ébullition douce (autour de 80°C) pendant 30 min ;
- a.3. laisser refroidir, puis transférer le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Éliminer la phase aqueuse ;
- a.4. sécher la phase organique ;
- a.5. purifier l'ester par chromatographie sur colonne.

Cette synthèse permet d'obtenir un volume d'ester égal à 20,4 mL.

2.1. Associer à chaque étape de la synthèse sa stratégie (transformation, traitement, identification). Justifier.

2.2. Montrer que l'acide acétique est introduit en excès.

2.3. Déterminer la valeur du volume d'ester attendu lors de cette synthèse si la transformation était totale.

2.4. Si on réalisait cette synthèse avec un mélange équimolaire des réactifs, son rendement serait égal à 65 %. Le choix d'introduire un réactif en excès par rapport à un mélange équimolaire des deux réactifs a-t-il permis d'améliorer le rendement de la synthèse ?



2.5. L'ion H^+ joue le rôle, dans cette synthèse de catalyseur, pourquoi dans cette synthèse on utilise l'acide sulfurique et non pas l'acide chlorhydrique ?

3. Synthèse (d) de l'acétate d'isoamyle par micro-ondes

On réalise une deuxième synthèse notée (d), dans un four à **micro-ondes**, en mettant en œuvre le protocole expérimental suivant :

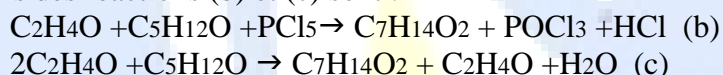
- d.1. Introduire, dans un erlenmeyer sec, un mélange équimolaire de 0,18 mol d'alcool isoamylique et 0,18 mol d'acide acétique. Ajouter 1mL d'acide sulfurique concentré.
- d.2. Positionner l'erlenmeyer sur le bord du plateau tournant du four à micro-ondes et l'irradier à une puissance de 800 W pour une durée totale d'irradiation de 30 s.
- d.3. Laisser refroidir le mélange, puis procéder à une extraction liquide-liquide.
- d.4. Sécher et récupérer l'ester.

Les conditions expérimentales de cette synthèse permettent d'obtenir un rendement égal à 80 %.

- 3.1. Associer à chaque étape de la synthèse sa stratégie (transformation, traitement, identification). Justifier.
- 3.2. Indiquer la verrerie utilisée dans l'étape (d.3.) de cette synthèse.
- 3.3. Préciser le principe de cette extraction. Illustrer par un schéma annoté.
- 3.4. Proposer une interprétation, au niveau microscopique, du principe de chauffage par micro-ondes.
- 3.5. Présenter des arguments justifiant l'intérêt d'utiliser un four à micro-ondes, pour cette synthèse, dans le cadre de la chimie verte.

4. Économie d'atomes et chimie verte

Les équations des réactions (b) et (c) sont :



- 4.1. Déterminer l'économie d'atomes relative à chacune des synthèses (b) et (c).
- 4.2. Présenter deux arguments justifiant l'intérêt d'utiliser la synthèse (c), dans le cadre de la chimie verte que la synthèse (b).



Concours d'entrée (2019 – 2020)

Solution de chimie
(Bac. Fr.)

Durée : 1 h
7 Juillet 2019

Q	Réponse attendue	N°
1.1	- L'acide acétique se nomme acide éthanoïque. -L'alcool isoamylique se nomme 3-méthylbutan-1-ol. -L'acétate d'isoamyle se nomme éthanoate de -3-méthylbutyle	3x0.5
1.2	(D) chlorure d'éthanoïe ; $\text{CH}_3\text{—C}(=\text{O})\text{Cl}$ (B) anhydride éthanoïque : $\text{CH}_3\text{—C}(=\text{O})\text{—O—C}(=\text{O})\text{—C H}_3$	2x0.5
1.3	La synthèse (a) est limitée. Les synthèses (b) et (c) sont totales. La synthèse (a) est lente. Les synthèses (b) et (c) sont moins lentes. La synthèse (a) est athermique. Les synthèses (b) et (c) sont exothermiques.	2x0.5
1.4	<p>Deux réactifs, dont l'un avec une liaison double, conduisent à la formation d'un seul produit. Cette étape 2 correspond à une réaction d'addition.</p>	1 0.5
1.5	On sait qu'un catalyseur est régénéré en fin de réaction. On s'attend à ce qu'un ion H^+ soit formé au cours d'une étape ultérieure du mécanisme. Cette étape est la dernière étape.	1
2.1	a.1. et a.2. Transformation a.1. mise en commun des réactifs et du catalyseur a.2. chauffage pour accélérer la réaction lente a.3. et a.4. Traitement a.3. refroidissement et séparation des phases a.4. enlever les traces d'eau dans le produit estimé a.5. Identification purification par séparation du produit obtenu du solvant.	8x0.25
2.2	Quantité de matière d'acide acétique (=éthanoïque) : $n_{AC} = \frac{m_{AC}}{M_{AC}} = \frac{\rho.V}{M_{AC}}$ $n_{AC} = \frac{1,05 \times 15}{60,1} = 0,26 \text{ mol}$ Quantité de matière d'alcool isoamylique :	1.5



	$n_{AL} = \frac{m_{AL}}{M_{AL}} = \frac{\rho \cdot V}{M_{AL}}$ $n_{AL} = \frac{0,81 \times 20}{88,1} = 0,18 \text{ mol}$ <p>Si la réaction est totale et d'après l'équation de la réaction, pour consommer 1 mol d'alcool isoamylique il faut introduire 1 mol d'acide acétique. Ainsi lorsque 0,18 mol d'alcool est consommée, on consomme 0,18 mol d'acide. Il resterait $0,26 - 0,18 = 0,08$ mol d'acide. L'acide acétique est bien en excès.</p>	
2.3	<p>Si la réaction est totale et d'après l'équation de la réaction, il se forme autant d'ester qu'il se consomme de réactif limitant qui est l'alcool isoamylique. On attend donc $n_E = 0,18$ mol d'ester.</p> $n_E = \frac{\rho_E \cdot V_E}{M_E} \text{ ainsi } V_E = \frac{n_E \cdot M_E}{\rho_E}$ $V_E = \frac{0,18 \times 130,2}{0,87} = 28 \text{ mL}$	1
2.4	<p>On a obtenu un volume d'ester de 20,4 mL alors qu'avec un rendement de 100 % on pouvait en espérer 28 mL.</p> <p>Le rendement est donc $\eta = \frac{V_{E \text{ Réel}}}{V_E}$</p> $\eta = \frac{20,4}{28} = 0,74 = 74\%$ <p>On constate que ce rendement est supérieur à 65% que l'on obtiendrait avec un mélange équimolaire. L'introduction d'un réactif en excès permet d'améliorer le rendement de la synthèse.</p>	1.5
2.5	Le chlorure d'hydrogène a une température d'ébullition inférieure à celle du chauffage à reflux, il tend à s'évaporer	1
3.1	d.1. et d.2. Transformation d.3. et d.4. Traitement	1
3.2	La verrerie utilisée est une ampoule à décanter	0.5
3.3	L'extraction liquide-liquide est un procédé de séparation consistant en une extraction par transfert entre deux phases liquides.	1.5



	<p>Aussi un mélange binaire dont on veut effectuer la séparation est mis en contact avec un troisième liquide non miscible appelé <u>solvant</u> et retenu pour sa capacité à extraire préférentiellement l'un des éléments du mélange. Après l'opération, on récupère deux phases séparées par <u>décantation</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> • l'extrait formé du solvant enrichi en <u>soluté</u>, • le raffinat, soit le mélange appauvri en soluté. 	
3.4	<p>D'après le document d'Eduardo RUIZ-HITZKY, le chauffage est basé sur l'agitation rapide des molécules d'eau causée par l'absorption du rayonnement micro-ondes.</p>	0.5
3.5	<p>La synthèse avec le four à micro-ondes répond au principe suivant de la chimie verte :</p> <ul style="list-style-type: none"> - amélioration du rendement énergétique (pour une même quantité d'ester formé, on dépense beaucoup moins d'énergie). - amélioration du rendement de synthèse - possibilité de travailler sans solvant. <p>On voit aussi que le fait de ne pas mettre un des deux réactifs en excès permet de limiter les déchets (le réactif en excès non consommé) mais cela ne colle avec aucun des 12 principes.</p>	1
4.1	<p>Par définition</p> <p>Économie d'atomes; $Eat = \frac{M(\text{produit désiré})}{\Sigma M(\text{réactifs})} \times 100 \%$</p> $Eat(b) = \frac{130,2}{60,1+88,1+208,5} \times 100 = 36,45\%$ $Eat(c) = \frac{130,2}{2 \times 60,1+88,1} \times 100 = 62,51\%$	3x0.5
4.2	<p>2. Économie d'atomes 3. Synthèses chimiques moins nocives chimiques plus sécuritaires 6. Amélioration du rendement énergétique prévenir les accidents</p> <p>4. Conception de produits 12. Chimie sécuritaire pour</p> <p>La synthèse (c) a une économie d'atomes plus élevée que celle de (b), de plus les produits sont moins nocifs.</p>	1

