

Niveau 3^{ème}**Physique - Chimie****La chimie, science de la transformation de la matière.
Synthèse d'une espèce chimique existant dans la nature****Programme****A. La chimie, science de la transformation de la matière.**

Cette séance expérimentale illustre la partie de programme ci-dessous, parue dans l'annexe IV à l'arrêté du 6 avril 2007 publié au BO hors série n° 6 du 19 avril 2007, afin de tenir compte du socle commun de connaissances et de compétences au collège (B.O. n° 29 du 20 juillet 2006).

Connaissances	Capacités	Exemples d'activités
SYNTHESE D'UNE ESPECE CHIMIQUE EXISTANT DANS LA NATURE Peut-on synthétiser l'arôme de banane ?		
La synthèse des espèces chimiques déjà existantes dans la nature permet d'en abaisser le coût et /ou la disponibilité.	Respecter le protocole de la synthèse, effectuée de manière élémentaire, de l'acétate d'isoamyle.	Réalisation de la synthèse de l'arôme de banane en respectant les règles de sécurité.
[Thème: Santé (distinction entre produit naturel et produit de synthèse) ; Sécurité (emploi des solutions irritantes)] [SVT : OGM en 3 ^{ème}] [Technologie : Les matériaux]		

Pré requis de l'élève

- L'élève sait :
 - Réaliser une décantation, une filtration.
 - Utiliser une ampoule à décanter.
 - Distinguer à l'œil nu un mélange homogène d'un mélange hétérogène.
 - Utiliser le vocabulaire spécifique à la dissolution et à la miscibilité (soluté ; solvant ; solution saturée ; soluble ; insoluble ; miscible ; non-miscible).
 - Notion d'acidité et de pH.

Mots clés

- Synthèse
- Arôme
- Espèces chimiques naturelles ou synthétiques

Prévoir*Matériel**Poste élève*

Tube à essais en pyrex 20 mL

Ballon fond rond 250 mL

Bouchon 1 trou (pour adapter le réfrigérant)

Tube droit

Eprouvette graduée 100 mL

Verre à pied 250 mL

Chaufe-ballon 250 mL

Ampoule à décanter 125 mL

Référence

06622

06418

07502

06630

06818

06835

15249

06505

Chlorure de sodium	01808980
Acide éthanoïque	01019980
Alcool isoamylique (3-méthyl-butan-1-ol)	01573980
Acide sulfurique	01049980

Remarques, astuces

- Pour que l'élève puisse manipuler sans trop de risque les produits chimiques, il est préférable de préparer dans des flacons étiquetés ① et ② les volumes d'alcool isoamylique (5 mL) et d'acide éthanoïque (5 mL) utiles à la synthèse.
On ajoutera dans le flacon ① 0,5 mL d'acide sulfurique.
- Caractéristiques physiques des composés organiques mis en jeu :

Composé	M en g.mol ⁻¹	Densité à 20°C	Température de fusion °C	Température d'ébullition °C	Solubilité dans l'eau
Acide éthanoïque	60	1,05	16,6	118	Très soluble
Alcool isoamylique	88	0,81	-117	128,5	Légèrement soluble
Acétate d'isoamyle	130	0,87	-78,5	143	Faiblement soluble

- Un ester est le produit de la réaction d'un acide carboxylique avec un alcool.
En 1862 Berthelot et Péan de Saint Gilles recherchent les caractéristiques cinétiques de la réaction d'estérification :
 - ▶ La réaction d'estérification est lente et limitée : son taux d'avancement maximal est de 67% lorsque l'acide carboxylique et l'alcool primaire sont introduits dans les proportions stoechiométriques.
 - ▶ L'augmentation de la température et la présence d'un catalyseur (ions H⁺) permettent seulement d'augmenter la vitesse de la réaction d'estérification mais non la limite
 - ▶ La réaction peut être rendue totale en utilisant un chlorure d'acyle ou un anhydride d'acide au lieu de l'acide lui-même afin de ne pas former d'eau et d'éviter ainsi l'hydrolyse qui limite l'estérification
 - ▶ On peut aussi augmenter le rendement en déséquilibrant les proportions stoechiométriques : ainsi en faisant réagir 5 moles d'acide avec une mole d'alcool, on arrive à un rendement de 95 %.
- La réaction d'estérification étudiée s'écrit :

$$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{-CO}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Acide éthanoïque Alcool isoamylique acétate d'isoamyle eau
- Les quantités de matière mises en jeu : $V_{\text{acide éthanoïque}} = 5 \text{ mL}$; $V_{\text{alcool isoamylique}} = 5 \text{ mL}$.
 Acide : $n_{\text{ac}} = (5 \times 1,05) / 60 = 0,088 \text{ mol}$
 Alcool: $n_{\text{al}} = (5 \times 0,81) / 88 = 0,046 \text{ mol}$
 L'alcool isoamylique est le réactif limitant.
 L'excès d'acide éthanoïque permet d'augmenter le rendement, c'est en plus le réactif le moins cher.
- Le bain-marie est préparé à l'avance, il suffit d'introduire un volume d'environ 30 mL d'eau très chaude (70 °C) et de maintenir la température grâce au chauffe-ballon.
 Lorsque le tube est placé dans un ballon il est mieux maintenu que si on réalise le bain-marie dans un bécher (en utilisant une plaque chauffante comme source de chaleur).

Prolongements : Compléments de documentation.

1. Agroalimentaire : les arômes de synthèse :

Articles 2 à 8 du décret n° 91-366 du 11 avril 1991, relatif aux arômes destinés à être employés dans les denrées alimentaires, paru au J.O. du 17 Avril 1991.

Art. 2. -

On entend par arôme tout produit ou substance qui, étant destiné à être ajouté à des denrées alimentaires pour leur donner une odeur, un goût ou une odeur et un goût, entre dans l'une des catégories mentionnées à l'article 3 ci-après, à l'exception des substances ayant exclusivement un goût sucré, acide ou salé.

Art. 3. -

Les arômes comprennent les catégories suivantes :

1. Substances aromatisantes naturelles ; 2. Substances aromatisantes identiques aux substances aromatisantes naturelles ; 3. Substances aromatisantes artificielles ; 4. Préparations aromatisantes ; 5. Arômes de transformation ; 6. Arôme de fumée.

Art. 4. -

Une substance aromatisante naturelle est une substance chimiquement définie qui est obtenue soit par des procédés physiques appropriés, y compris la distillation et l'extraction au solvant, soit par des procédés enzymatiques ou microbiologiques, à partir d'une matière d'origine végétale ou animale prise en l'état ou après sa transformation pour la consommation humaine par des procédés traditionnels de préparation des denrées alimentaires, y compris le séchage, la torréfaction et la fermentation.

Art. 5. -

Une substance aromatisante identique à une substance aromatisante naturelle est une substance chimique définie qui est chimiquement identique à une substance aromatisante naturelle après avoir été obtenue par synthèse chimique ou isolée par des procédés chimiques.

Art. 6. -

Une substance aromatisante artificielle est une substance chimique définie qui, ayant été obtenue par synthèse chimique, n'est pas chimiquement identique à une substance aromatisante naturelle.

Art. 7. -

Une préparation aromatisante est un produit, autre qu'une substance aromatisante naturelle, concentré ou non, qui est obtenu soit par des procédés physiques appropriés, y compris la distillation et l'extraction au solvant, soit par des procédés enzymatiques ou microbiologiques, à partir de matières d'origine végétale ou animale prises en l'état ou après leur transformation pour la consommation humaine par des procédés traditionnels de préparation des denrées alimentaires, y compris le séchage, la torréfaction et la fermentation.

Art. 8. -

Un arôme de transformation est un produit obtenu par chauffage à une température n'excédant pas 180 °C pendant une période n'excédant pas quinze minutes d'un mélange d'ingrédients qui ont ou non des propriétés aromatisantes, à la condition que figurent parmi les composants du mélange au moins un ingrédient contenant de l'azote et au moins un ingrédient servant de sucre réducteur.

2. Les arômes.

Savoureux ou fruité, grillé ou piquant... tous les aliments que nous consommons ont un goût qui leur est propre. Ce sont les arômes qui sont des substances volatiles qui donnent aux aliments toute leur spécificité. L'industrie agroalimentaire enrichit de nombreux aliments en arômes pour les rendre plus savoureux.

Il existe à ce jour plus de 6 000 arômes différents dans la nature. Nombre d'entre eux ne se révèlent qu'au moment de la cuisson ou sont ajoutés par les fabricants agroalimentaires. Certains aliments contiennent naturellement plusieurs centaines de composés aromatiques dont nous n'en percevons qu'environ 5 %. Ainsi les croûtons

renferment près de 900 composés volatiles dont 25 sont perçus. Tout le reste passe par nos voies respiratoires sans être détecté.

Les arômes sont perçus uniquement grâce à notre nez. Lorsqu'ils sont mâchés, les aliments libèrent les arômes dans notre bouche. Ces arômes remontent ensuite du fond de la gorge jusqu'au nez : c'est « l'effet rétro - nasal ». Le goût nous permet de reconnaître les saveurs sucrées, acides, salées ou encore amères mais les véritables notes aromatiques, par exemple les notes grillées du café ou les notes fruitées d'un vin, sont liées à notre odorat.

Les arômes sont formés d'une multitude de composés chimiques : acides, esters, ou encore thiols. D'infimes quantités de ces substances suffisent à mettre nos sens en effervescence. Mais l'odeur de certains composés aromatiques peut varier en fonction de leur concentration. Ainsi un même composé naturel en infime quantité donne l'arôme du cassis, plus fortement dosé il donne l'odeur d'urine de chat !

Parmi les quelque 6 000 arômes connus, environ 2 500 sont utilisés dans l'industrie agroalimentaire. On trouve des substances aromatisantes dans de très nombreux produits finis: produits laitiers, glaces, confiseries, biscuits, plats cuisinés, sauces, soupes, et même dentifrices et médicaments pour améliorer le goût.

En Europe, près de 11 millions de tonnes d'aliments sont enrichis en arômes.

Pour certains aliments, les besoins sont devenus plus importants que les matières premières disponibles. C'est notamment le cas des fraises dont la récolte mondiale suffirait juste à couvrir 5 % des besoins du marché américain. Cependant il existe d'autres raisons pour expliquer ce recours de plus en plus fréquent aux arômes : les procédés de fabrication modernes détruisent bien souvent les substances essentielles : on ajoute donc des arômes pour compenser.

En règle générale, on obtient des arômes naturels à partir de matières premières végétales ou animales. Il est également possible de les fabriquer microbiologiquement à partir d'enzymes, de levures ou encore de bactéries. Ces substances ne sont pas toujours extraites de la matière première dont elles ont le goût. Le terme "naturel" signifie uniquement qu'il s'agit d'une substance biologique.

A la différence des arômes dits naturels, les arômes de synthèse sont fabriqués exclusivement de manière synthétique mais ils ont les mêmes propriétés que l'arôme naturel. La vanilline, par exemple, n'est qu'une imitation chimique de la gousse de vanille. La structure chimique est la même. Seule la façon dont on obtient cette structure diffère. La nature synthétise la substance de manière beaucoup plus compliquée que celle employée par le chimiste. Les arômes naturels ou copiant la nature ne sont pas codés « E ... » par la législation : leur présence doit simplement être indiquée.

Les arômes artificiels n'existent pas dans la nature, et sont donc considérés comme des additifs, à la différence des arômes naturels ou de leurs copies de synthèse. Ils ne peuvent être utilisés que pour certains aliments bien précis et à condition que leur sécurité sanitaire ait été démontrée. Sur les 400 composés aromatiques artificiels, seuls 14 sont autorisés sur le sol européen. Dans l'industrie alimentaire, on utilise essentiellement des arômes naturels ou leurs copies de synthèse. Les arômes artificiels sont plus souvent employés comme parfum dans la fabrication des produits cosmétiques.

Présents naturellement ou ajoutés par le fabricant, les arômes sont présumés sans risque pour la santé, essentiellement parce qu'on n'en consomme que d'infimes quantités, environ 15 grammes par an et par personne. Les allergies alimentaires sont très rares avec les arômes, contrairement aux additifs tel que le glutamate.

Ainsi les personnes allergiques aux fraises peuvent tout à fait consommer un yaourt à la fraise contenant des arômes naturels ou des arômes de synthèse mais le yaourt ne doit comporter aucun morceau de fruit. Il faut savoir que certains arômes naturels peuvent, à forte dose, s'avérer toxiques. C'est le cas, notamment, de la coumarine que l'on trouve dans les fraises et la cannelle. Fabriquées par les plantes elles-mêmes afin de se protéger de leurs ennemis naturels, ces substances ne peuvent pas être extraites de l'arôme naturel. Le législateur a donc fixé une limite à ne pas dépasser.

3. Histoire des sciences

HISTORIQUE DE LA RÉACTION D'ESTÉRIFICATION

Marcellin Berthelot (1827-1907) et son élève **Péan de Saint-Gilles** (1832-1863) étudièrent, l'estérification de certains acides et alcools, en particulier celle de l'acide éthanoïque et de l'éthanol.

Le texte qui suit est un extrait du mémoire de Berthelot et Péan de Saint-Gilles, publié en 1862 sous le titre *Recherche sur les affinités*.

« ...Les esters sont formés par l'union des acides et des alcools ; ils peuvent reproduire en se décomposant les acides et les alcools. [...] En général, les expériences consistent, soit à faire agir sur un alcool pur un acide pur, les proportions de l'alcool et de l'acide étant déterminées par des pesées précises, soit à faire agir sur un ester de l'eau. Dans tous les cas de ce genre, le produit final se compose de quatre corps à savoir : l'ester, l'alcool libre, l'acide libre, l'eau. Mais ces quatre corps sont dans des proportions telles qu'il suffit de déterminer exactement la masse d'un seul d'entre eux, à un moment quelconque des expériences, pour en déduire toutes les autres, pourvu que l'on connaisse les masses des matières primitivement mélangées. [...]

Ceci posé, entre les quatre éléments suivants : ester, alcool, acide, eau, le choix ne saurait être douteux, c'est évidemment l'acide qu'il faut déterminer. [...] On transvase le produit final dans un vase à fond plat, [...] on ajoute quelques gouttes de teinture de tournesol, et l'on verse de l'eau de baryte avec une burette graduée jusqu'à ce que la teinte rose ou violacée du tournesol ait viré au bleu franc. [...]

Mais dans les conditions ordinaires, l'eau intervenant, l'estérification s'arrête à une certaine limite. La limite de la réaction est fixée par des conditions déterminées : elle est à peu près indépendante de la température et de la pression. [...]

Si on élimine l'eau, la réaction d'un acide sur un alcool peut atteindre un rendement de 100 %... ».

Tableau des résultats de Berthelot : acide éthanoïque et éthanol en mélange équimolaire et à la température ambiante.

Durée de l'expérience	Pourcentage de l'acide initial estérifié
15 jours (mai 1861)	10,0
22 jours	14,0
70 jours (juillet)	37,3
72 jours	38,3
128 jours (septembre)	46,8
154 jours (octobre)	48,1
277 jours (janvier 1862)	53,7
368 jours (juin)	55,0

Remarques :

- Le mélange initial équimolaire correspond à la stœchiométrie de l'équation chimique associée à la réaction proposée par Berthelot entre un acide et un alcool.
- L'eau de baryte est une solution aqueuse d'hydroxyde de baryum.
- La teinture de tournesol est un indicateur coloré.

Pistes d'évaluation

I Note expérimentale : 5 «appels prof.»

Activité1 (3 «appels prof.») - Préparation du tube à essais et adaptation du réfrigérant - Positionnement correct du tube dans le bain-marie - Relargage dans l'eau salée, agitation	+ + ++
Activité2 (2 «appels prof.») - Remplissage de l'ampoule à décanter - Décantation bouchon enlevé - Récupération de l'arôme	+ + +
- Respect des consignes de sécurité : blouse fermée, lunettes, gants - Manipuler proprement (pas de produits ni d'eau sur la paillasse)	+ + +
Note expérimentale	/10

II Note théorique

Activité 1 : 4 phrases d'observations, 1 schéma à annoter, interprétations et conclusion (texte à trous)	5 points
Activité 2 : 1 schéma à annoter, observations (texte à trous), conclusion	5 points
Note théorique	/10

Nom :
Prénom :
Classe :
Date :

Physique - Chimie
**La chimie, science de la transformation de la matière.
Synthèse d'une espèce chimique existant dans la nature.**

Objectifs

- Réaliser la synthèse de l'arôme de banane.
- Respecter de protocole de la synthèse avec les consignes de sécurité.

ACTIVITE 1 : SYNTHÈSE DE L'ARÔME DE BANANE

On appelle « arôme » le principe odorant d'un aliment ou d'une boisson perçu lors de son absorption.

Les arômes naturels sont souvent des mélanges très complexes, renfermant quelquefois plus d'une centaine d'espèces chimiques.

L'acétate d'isoamyle, molécule naturelle, est le constituant principal de « l'arôme de banane » Cette espèce chimique contenue dans la banane mais qui peut également être synthétisée au laboratoire.

1- Expérience : réalisation de la synthèse de l'arôme de banane

Respecter les consignes de sécurité.

Les produits manipulés sont corrosifs : voir pictogrammes sur flacons.

Porter blouse, lunettes et gants.

Ne pas humer les réactifs ni les produits.

► Protocole expérimental

1. Dans un tube à essais posé sur le porte tubes, verser **avec précaution** le contenu du **flacon ①** contenant 5 mL d'alcool isoamylique et 0,5 mL d'acide sulfurique concentré, ajouter le contenu du **flacon ②** contenant 5 mL d'acide éthanoïque.

☞ L'acide sulfurique sert de **catalyseur** : ce n'est pas un réactif, il permet de réaliser la transformation plus rapidement.



2. Fermer le tube avec un bouchon muni d'un réfrigérant à air qui est un long tube en verre.
3. Chauffer le tube au « bain-marie » en l'introduisant dans un ballon contenant de l'eau chaude et placé dans le chauffe-ballon.

☞ Chauffer le tube dans le bain-marie pendant 10 minutes tout en surveillant le mélange situé dans le tube à essais afin qu'il ne se mette pas à bouillir. En cas d'ébullition, baisser le thermostat.

☞ Cette façon de chauffer le mélange réactionnel dans un tube à essais surmonté d'un réfrigérant à air s'appelle « chauffer à reflux » car les vapeurs formées se refroidissant dans le réfrigérant retombent sous forme liquide dans le mélange : elles refluent dans le tube à essais.

► Dispositif expérimental

☞ Pendant que la réaction a lieu, **annoter le document ci-dessous** représentant le dispositif expérimental et **répondre aux questions situées après le document**.



➔ Quels sont les réactifs utilisés pour réaliser la synthèse de l'arôme de banane ?

Les réactifs sont l'acide éthanoïque et l'alcool isoamylique.

➔ Pourquoi utilise-t-on de l'acide sulfurique ? Comment l'appelle-t-on ?

L'utilisation d'acide sulfurique permet d'accélérer la transformation chimique. C'est un catalyseur.

➔ Le tube de 30 cm de long placé à l'extrémité du ballon est appelé « réfrigérant à air ». A quoi sert-il ?

Ce tube sert à condenser les vapeurs des réactifs, les empêchant ainsi de s'échapper

2- Séparation de l'arôme des autres produits formés ou restants

☞ Au bout d'une dizaine de minutes, arrêter le chauffage et démonter le réfrigérant en faisant attention à ne pas se brûler. Poser le tube à essais dans le porte tubes.

1. A l'aide de l'éprouvette graduée mesurer un volume de **150 mL d'eau salée saturée** et l'introduire dans un verre à pied.
2. Verser le contenu du tube à essais dans le verre à pied contenant l'eau salée : cette opération s'appelle **le relargage**.
3. Mélanger à l'aide de l'agitateur. **Puis laisser reposer.**



→ Comment appelle-t-on cette opération consistant à séparer les constituants d'un mélange hétérogène en le laissant reposer ?

Cela s'appelle réaliser une **décantation**

4. Prendre un morceau de papier filtre et tremper une de ses extrémités dans le produit qui surnage.
5. Agiter doucement et sentir avec précaution.

► **Compléter le document ci-dessous en précisant clairement où se trouve l'arôme de banane sachant qu'il est quasiment insoluble dans l'eau salée et qu'il est plus léger qu'elle à volume égal ?**



3- Conclusion des expériences réalisées

Compléter les phrases suivantes en utilisant les mots:

acétate d'isoamyle, arôme, banane, alcool isoamylique, synthèse, acide éthanoïque.

- Le liquide qui surnage dans le verre à pied sent la **banane**
- L'odeur caractéristique perçue est celle de l'**acétate d'isoamyle**, produit formé lors de la transformation chimique observée mettant en jeu l'**acide éthanoïque** et l'**alcool isoamylique**
- On a réalisé la **synthèse** de l'**arôme** de banane.

La réaction chimique s'écrit :

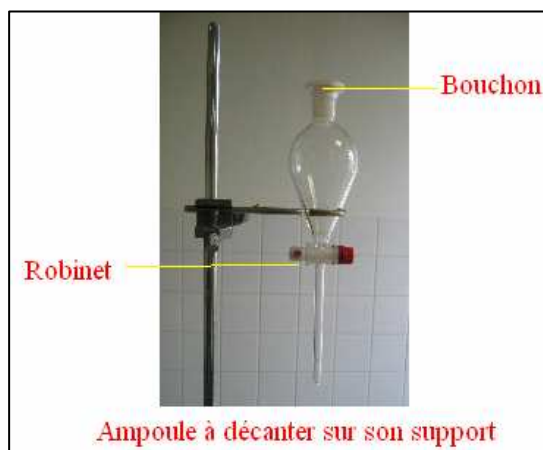


ACTIVITE 2 : EXTRACTION DE L'ARÔME DE BANANE

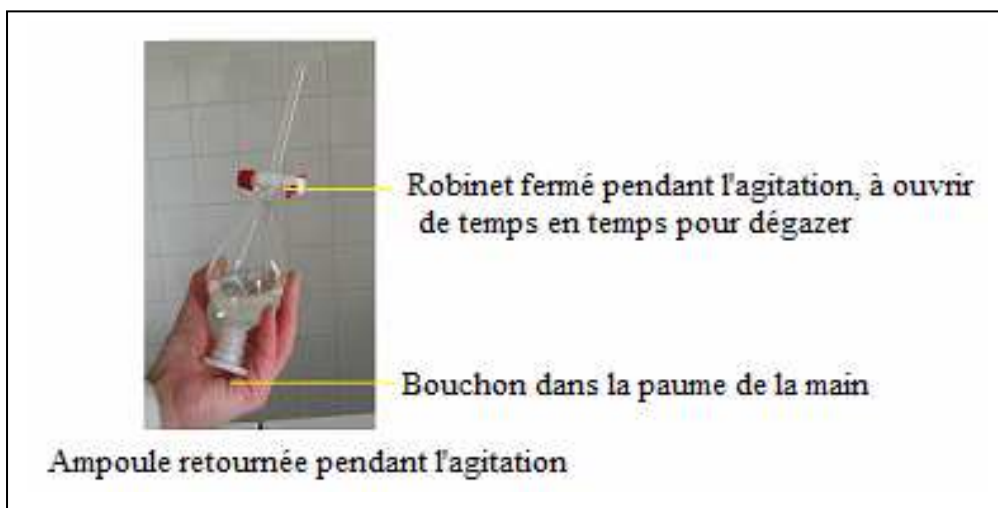
1- Protocole expérimental

Pour isoler l'arôme de banane du mélange contenu dans le verre à pied on réalise une **extraction**.
On utilise une ampoule à décanter qui va permettre de récupérer uniquement l'acétate d'isoamyle.

► Compléter le document ci-dessous.

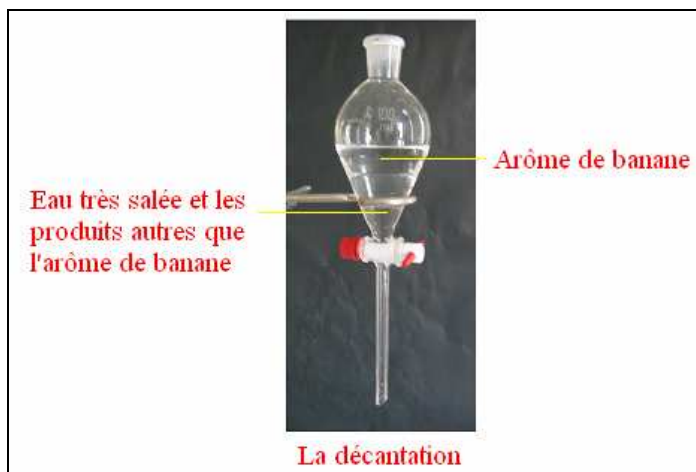


1. Verser le contenu du verre à pied dans une ampoule à décanter posée sur son support **après avoir vérifié auparavant la fermeture du robinet**.
2. Mettre le bouchon sur l'ampoule, la retourner et agiter doucement en ouvrant de temps en temps le robinet : cette opération s'appelle le **dégazage**.



3. Reposer l'ampoule sur son support, **enlever son bouchon** et laisser décanter.

► Compléter le document ci-dessous. Préciser où se trouve l'arôme de banane ?



4. Récupérer l'arôme de banane dans un bécher.
5. Prendre un morceau de papier filtre et tremper une extrémité dans le produit récupéré, sentir en agitant doucement.

2- Observations - Interprétations.

Reconstituer ce texte en vous aidant des termes suivants : *décanner, liquide, surnage*

L'arôme de banane est le *liquide* qui *surnage* dans l'ampoule à *décanner*

CONCLUSION GÉNÉRALE :

Reconstituer ce texte en vous aidant des termes suivants :

identiques, seule, synthétisées, cent, molécules, synthèse, moins riche, quantité, moindre coût, principale

Pour une même espèce chimique, les molécules *synthétisées* et les *molécules* naturelles sont *identiques*.

Un arôme naturel est constitué de plus de *cent* espèces chimiques.

Un arôme de *synthèse* est souvent constitué d'une *seule* espèce chimique : il est *moins riche* en odeur et en saveur que l'arôme naturel.

Cependant la synthèse d'un arôme permet d'en recréer la molécule *principale* en plus grande *quantité* et à *moindre coût*.

Remarque : utilisation de l'arôme

-L'acétate d'isoamyle est utilisé pour aromatiser certains médicaments mais surtout des denrées alimentaires (bonbons, yaourts, boissons.....).