

CONTEXTE DU SUJET :

Dans la nature, les esters sont des espèces chimiques naturelles très répandues. Très volatils, ils sont responsables de l'odeur fruitée de nombreux fruits ou fleurs : jasmin (acétate de benzyle), lavande (acétate de linalyle), ananas (butanoate d'éthyle), poire (pentanoate de pentyle), banane (acétate d'isoamyle)...

Dans l'industrie, ils sont synthétisés soit identiques au naturel, soit créés pour l'industrie des parfums ou agroalimentaire.



Comment synthétiser un ester constituant l'arôme de banane, le purifier et l'analyser ?

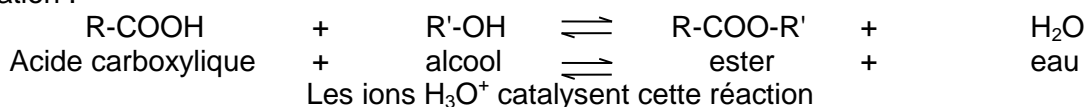
Document 1 : Quelques données.

- Le sulfate de magnésium anhydre est un solide ionique très avide d'eau. Il est inactif vis-à-vis de toutes les espèces chimiques organiques étudiées dans cette synthèse.
- Couples acide / base : $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-$; $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$
- L'espèce CH_3COOH est soluble à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique. L'espèce CH_3COO^- n'est soluble que dans la phase aqueuse.
- Caractéristiques des différentes espèces chimiques mises en jeu :

	M (g.mol ⁻¹)	Densité à 20°C	Temp. de fusion (°C)	Temp. d'ébullition (°C)	Solubilité	Pictogrammes de sécurité
Acide éthanoïque	60,0	1,05	16,6	118	Soluble dans l'eau, un peu soluble en milieu organique	
3-méthylbutan-1-ol	88,0	0,81	-117	128,5	Peu soluble dans l'eau	
éthanoate de 3-méthylbutyle	130,0	0,87	-78,5	142	Insoluble dans l'eau	

Document 2 : La réaction d'estérification.

- Les esters sont obtenus par réaction entre un acide carboxylique R-COOH et un alcool R'-OH selon l'équation :



- Cette réaction d'estérification est lente et limitée comme la réaction inverse entre l'ester et l'eau qui s'appelle une hydrolyse.
- Dans le cas d'un mélange équimolaire d'alcool primaire et d'acide carboxylique, on obtient 67 % d'ester.
- Le % d'ester obtenu peut être augmenté en utilisant un excès d'un des réactifs.

Document 3 : Spectres IR. Extrait Table des nombres d'ondes des bandes d'absorption IR

Liaison	Nombre d'ondes cm ⁻¹	Intensité	Liaison	Nombre d'ondes cm ⁻¹	Intensité
O-H alcool libre (gaz)	3580-3670	F ; fine	C=O ester	1700-1740	F
O-H alcool lié (liquide)	3200-3400	F ; large	C=O aldéhyde et cétone	1650-1730	F
N-H	3100-3500	M	C=O acide	1680-1710	F
C-H alcène	3000-3100	M	C=C	1625- 1685	M
C-H aromatique	3030-3080	M	C=C aromatique	1450-1600	M
C-H alcane	2800-3000	F			
C-H aldéhyde	2750-2900	M	C-H alcane	1415-1470	F
O-H acide carboxylique	2500-3200	F ; large	C-O	1050-1450	F
			C-C	1000-1250	F

F : fort, M : moyen.

TRAVAIL: L'expérience ne peut-être réalisée, regarder la vidéo des grandes étapes de cette synthèse (réalisée par des élèves) sur l'ENT en suivant le lien puis passer au compte rendu :

<https://leon-blum.mon-ent-occitanie.fr/disciplines/sciences-physiques/terminale-s/ts-ae-24-synthese-arome-de-banane-11394.htm>

Il manque l'étape d'ajout de la solution d'hydrogénocarbonate de sodium.

Rque : une erreur de manipulation lors de la décantation a été réalisée, trouvez là !

L'ester étudié est l'acétate d'isoamyle ou éthanoate de 3-méthylbutyle.

1. SYNTHESE : Un montage par groupe !

- Manipuler en portant gants et lunettes de protection.
- Verser dans un ballon à fond rond bien sec :
 - o **V₁ = 22 mL d'alcool isoamylique** (ou 3-méthylbutan-1-ol) à l'aide d'une éprouvette graduée ;
 - o **V₂ = 30 mL d'acide acétique** (ou acide éthanoïque) à l'aide d'une éprouvette graduée ;
 - o **V₃ = 1 mL d'acide sulfurique concentré** à l'aide d'une pipette graduée munie d'une poire.
- Ajouter dans le ballon quelques billes de verre (4) ou quelques grains de pierre ponce.
- Ajuster le ballon sur le réfrigérant à boules en plaçant convenablement la bague. Faites vérifier par le professeur.
- A l'aide du support élévateur, faire monter le chauffe-ballon.
- Ouvrir doucement l'alimentation en eau du réfrigérant et s'assurer que cette alimentation soit continue pendant toute la période de chauffage.
- Mettre en route le chauffe-ballon de manière à avoir une **ébullition douce pendant environ 45 minutes** (c'est-à-dire en surveillant que le reflux du mélange réactionnel ne dépasse pas la première boule du réfrigérant, sinon faire descendre le chauffe-ballon et ne le remonter qu'une fois que la réaction s'est calmée).
- Au bout d'environ 45 minutes (prévoir qu'il faut environ 45 minutes pour la suite !!), arrêter le chauffe-ballon et l'enlever de dessous le ballon. **Ne pas arrêter la circulation d'eau.**
- Placer sous le ballon pendant 10 min environ un cristalliseur contenant de l'eau.
- Vérifier alors que le ballon a bien refroidi. Arrêter la circulation d'eau.



2. EXTRACTION DE L'ESTER :

- Dans l'ampoule à décanter, verser **50 mL environ d'eau salée froide**.
- Après agitation du ballon, verser son contenu dans l'ampoule à décanter, avec précaution pour ne pas verser les billes de verre.
- Agiter le mélange contenu dans l'ampoule à décanter et dégazer (**en orientant la terminaison de l'ampoule vers le mur ou la fenêtre**).
- Laisser décanter puis éliminer la phase aqueuse.
- Avec du papier pH, vérifier le pH de la phase aqueuse.
- Ajouter **avec précaution** (c'est-à-dire **très** lentement, car un dégagement gazeux va apparaître !) dans l'ampoule à décanter **30 mL d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium** ($\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$) à 10%.
- Quand le dégagement gazeux devient faible, agiter et dégazer. **Attention au risque de surpression !!!**
- Laisser décanter puis éliminer la phase aqueuse. Vérifier son pH : s'il est acide, refaites les mêmes opérations (c'est souvent le cas).
- Recueillir la phase organique dans un bécher propre est sec. Y ajouter une grosse spatule de desséchant (sulfate de magnésium anhydre). Agiter doucement. Recommencer jusqu'à que la poudre ajoutée reste sous forme de poudre et non des "grumeaux".
- Filtrer avec un entonnoir et du papier filtre dans un flacon, préalablement pesé, propre et sec la phase organique.
- Peser le flacon. En déduire la masse de produit obtenue, on trouve $m = 9,85\text{g}$

COMPTE-RENDU :

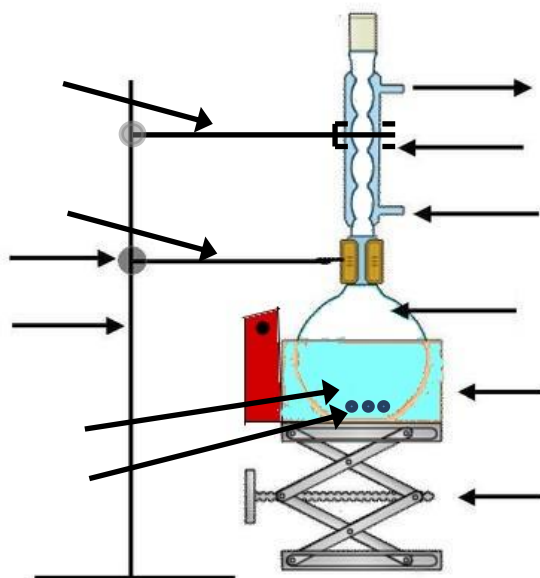
Présenter la question posée.

1. SYNTHESE.

- Faire la liste du matériel nécessaire à la synthèse.
- Légender le montage utilisé en indiquant son nom.
- Expliquer son fonctionnement.
- Expliquer les avantages de ce montage.
- Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ? Expliquer.
- Quelles sont les précautions opératoires à mettre en œuvre lors de la synthèse. Expliquer.

2. EXTRACTION DE L'ESTER.

- Faire la liste du matériel nécessaire à l'extraction de l'ester.



Cette extraction comprend trois étapes distinctes qui sont :

- (a) la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique,
- (b) le lavage de la phase organique,
- (c) le séchage de la phase organique.

Etape (a):

- Quel est le rôle de l'eau salée froide ? Quel est le nom de cette technique ?
- Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter en précisant la position des phases organiques et aqueuses.
- Justifier leur position.
- Quelles sont les espèces chimiques présentes dans chaque phase ?
- Pourquoi garde-t-on la phase organique ?

Etape (b):

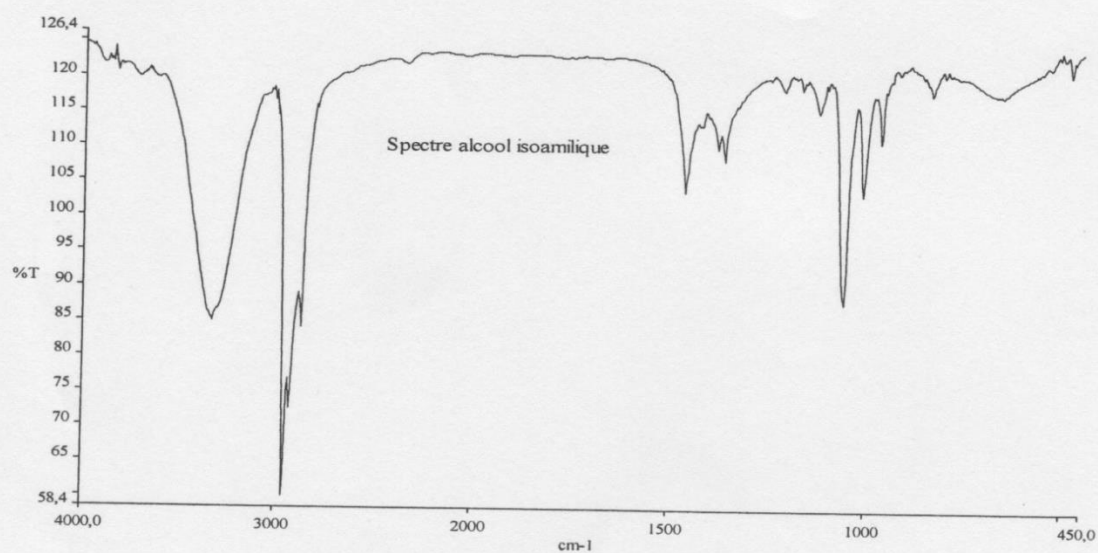
- L'ajout d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^- provoque une réaction acide-base avec l'acide éthanóïque CH_3COOH encore présent dans la phase organique. Ecrire l'équation chimique correspondante.
- Cette réaction est limitée du fait que l'acide est faible ainsi que la base. Mais la formation d'un gaz permet de rendre cette réaction quasi-totale. Quel est ce gaz ?
- Pourquoi faut-il vérifier la valeur du pH après le lavage ?

Etape (c):

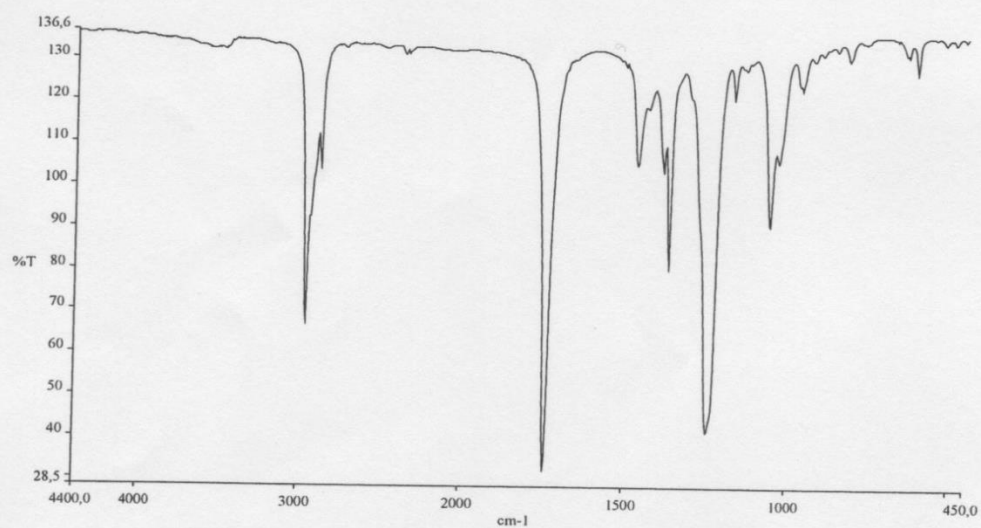
- Quel est l'aspect de la phase organique obtenue ?
- Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?
- Quel est alors l'aspect de la phase organique obtenue ?

3. PREMIERE ANALYSE DU PRODUIT OBTENU.

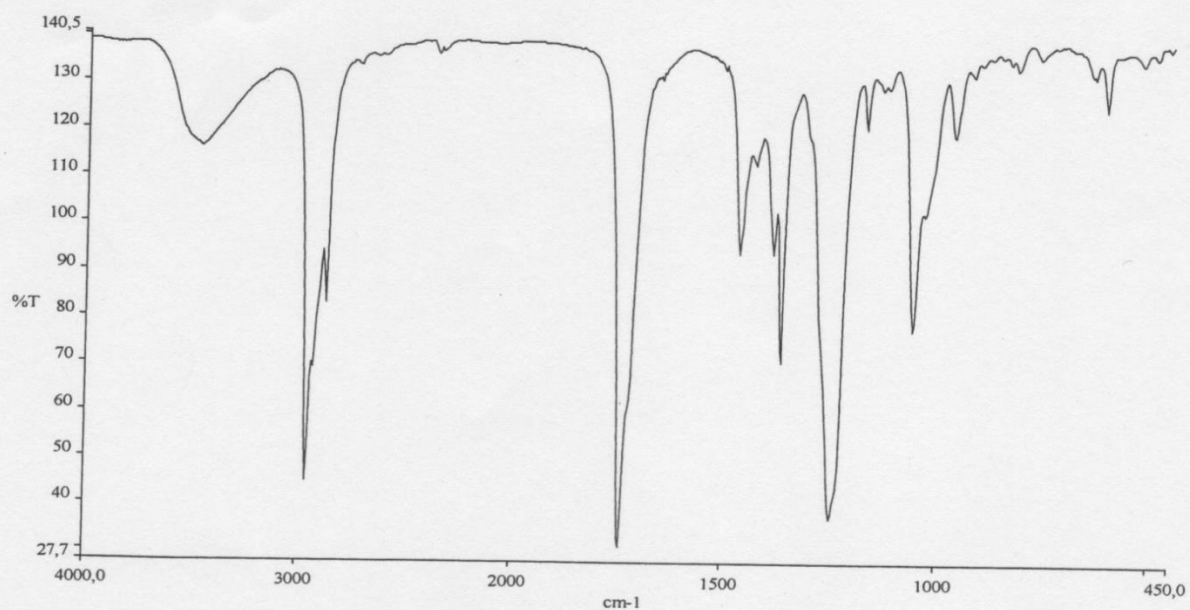
- La masse m_1 de produit obtenu est de 9,85g, déterminer le rendement de cette réaction.
- Ecrire les formules semi-développées du 3-méthylbutan-1-ol et de l'éthanoate de 3-méthylbutyle.
- Analyser les spectres IR du 3-méthylbutan-1-ol et de l'éthanoate de 3-méthylbutyle. Vous identifierez les liaisons caractéristiques de ces deux composés à l'aide des nombres d'onde correspondants.
- A l'aide du spectre IR du produit obtenu, répondre à la question : "l'ester à arôme de banane est-il pur ?" La réponse doit être argumentée.
- Quel est l'état physique à température ambiante de l'éthanoate de 3-méthylbutyle ? du 3-méthylbutan-1-ol ?
- Par quelle méthode peut-on séparer ces deux espèces chimiques ? Expliquer. Cette séparation se fera lors de la prochaine Activité Expérimentale.



Spectre IR de l'alcool isoamylique



Spectre IR de l'éthanoate de 3-méthylbutyle



Spectre du produit obtenu P₁

COMPTE-RENDU :

- Présenter la question posée.

On cherche à synthétiser un ester et l'extraire ensuite du milieu réactionnel (ici l'extraction sera partielle).

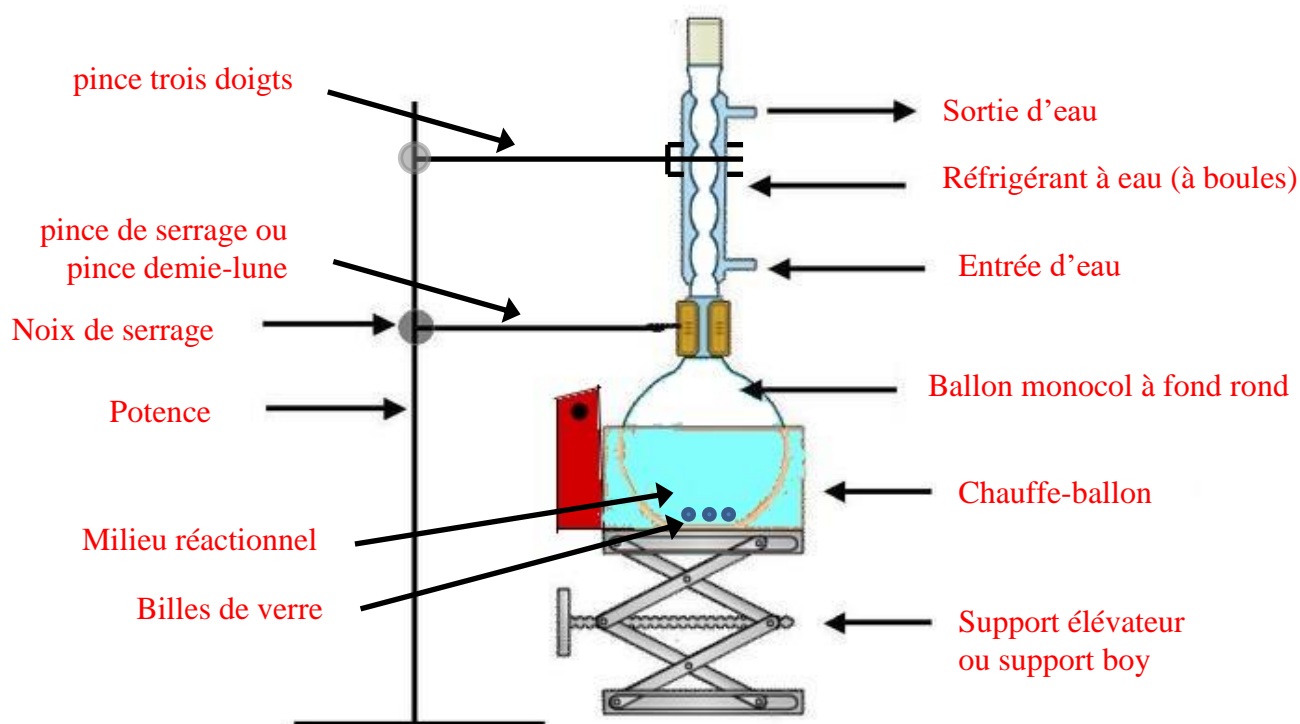
1. SYNTHESE.

- Faire la liste du matériel nécessaire à la synthèse.

Voir schéma du montage + EPI (équipements de protection individuelle) + billes de verre + petits récipients, éprouvettes, pipette et matériel de pesée

- Faire un schéma légendé du montage utilisé en indiquant son nom.

Il s'agit du montage de chauffage à reflux



- Expliquer son fonctionnement.

Le mélange réactionnel est chauffé dans le ballon. Les vapeurs produites par l'ébullition montent dans le réfrigérant à boules et rentrent en contact avec les parois refroidies par l'eau circulant dans celui-ci. Elles sont alors liquéfiées et retombent par gravité dans le mélange réactionnel.

On alimente le réfrigérant en eau par le bas pour que l'eau remplisse complètement l'enveloppe de verre.

- Expliquer les avantages de ce montage.

Ce montage permet de chauffer fortement un mélange réactionnel sans craindre de perdre le solvant ou même les réactifs/produits par vaporisation. Le chauffage permet d'accélérer fortement les réactions chimiques.

- Quel est le rôle joué par l'acide sulfurique ? Expliquer.

Les ions H^+ de l'acide sulfurique ont un rôle de catalyseur. Ils vont accélérer la réaction sans être consommés : ils participent à la réaction (ils réagissent avec les réactifs) mais sont régénérés (ils réapparaissent dans les produits de la réaction). En général on indique le catalyseur au-dessus de la flèche lors de l'écriture de l'équation de la réaction.

- Quelles sont les précautions opératoires à mettre en œuvre lors de la synthèse. Expliquer.

Pour ce genre de synthèse on veut limiter la quantité d'eau pour éviter l'hydrolyse, réaction inverse de celle voulue. On va donc utiliser un montage bien sec.

Pour ce qui est du reflux on veillera à ce que le reflux ne soit pas trop intense pour éviter des surpressions qui peuvent provoquer une montée brusque du mélange réactionnel dans le réfrigérant, ou l'ouverture du montage et l'émission d'une grande quantité de gaz dans l'atmosphère du laboratoire.

De même les billes de verre permettent de stabiliser l'ébullition : sans elles, le mélange réactionnel peut atteindre un état métastable, c'est-à-dire dépasser sa température d'ébullition sans bouillir. Dans ce cas, une simple vibration peut faire entrer le mélange en forte ébullition, ce qui provoque une surpression très importante (voire catastrophique) dans le montage.

Bien sûr il faut bien veiller à ce que l'eau circule dans le réfrigérant.

2. EXTRACTION DE L'ESTER.

- Faire la liste du matériel nécessaire à l'extraction de l'ester.

Principalement ampoule à décanter avec chevalet, béchers, entonnoir, filtre, flacon

Cette extraction comprend trois étapes distinctes qui sont :

- la séparation de la phase aqueuse et de la phase organique,
- le lavage de la phase organique,
- le séchage de la phase organique.

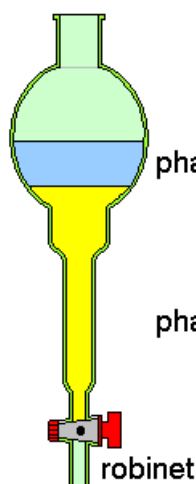
Etape (a):

- Quel est le rôle de l'eau salée froide ? Quel est le nom de cette technique ?

Il s'agit d'un relargage. On charge la phase aqueuse en ions qui font baisser la solubilité des composés organiques ce qui permet de mieux séparer l'ester de la phase aqueuse. En effet secondaire, l'ajout de sel augmente aussi la densité de la phase aqueuse, ce qui facilite aussi la séparation des phases.

- Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter en précisant la position des phases organiques et aqueuses.

La phase 1 est la phase organique (moins dense) et la phase 2 est la phase aqueuse (plus dense).



- Justifier leur position.

La phase aqueuse est principalement constituée d'eau (densité = 1,0) alors que la phase organique contient surtout de l'éthanoate de 3-méthylbutyle (on l'espère en tout cas) de densité 0,87. La phase aqueuse est donc au fond de l'ampoule.

- Quelles sont les espèces chimiques présentes dans chaque phase ?

Phase organique : ester, reste d'alcool, un peu d'acide éthanoïque.

Phase aqueuse : eau, ions H_3O^+ , reste d'acide éthanoïque, ions sulfate et ions sodium et chlorure apportés par l'eau salée.

- Pourquoi garde-t-on la phase organique ?

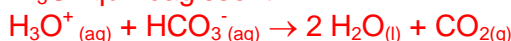
C'est dans celle-ci qu'est notre produit !!

Etape (b):

- L'ajout d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^- provoque une réaction acide-base avec l'acide éthanoïque CH_3COOH encore présent dans la phase organique. Ecrire l'équation chimique correspondante.



En réalité on a d'abord les ions H_3O^+ qui réagissent :



- Cette réaction est limitée du fait que l'acide est faible ainsi que la base. Mais la formation d'un gaz permet de rendre cette réaction quasi-totale. Quel est ce gaz ?

Il s'agit du dioxyde de carbone.

- Pourquoi faut-il vérifier la valeur du pH après le lavage ?

On veut vérifier que tout l'acide éthanoïque a été transformé en ion éthanoate, extrêmement soluble dans l'eau, et donc qu'il ne reste plus d'acide éthanoïque dans la phase organique.

Etape (c):

- Quel est l'aspect de la phase organique obtenue ?

Avant séchage la phase organique est un peu trouble.

- Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ?

Le rôle du sulfate de magnésium anhydre est très hygrophile. Il va donc capter toute l'humidité résiduelle de la phase organique pour la sécher complètement.

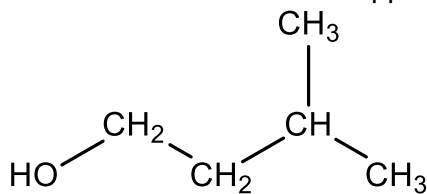
- Quel est alors l'aspect de la phase organique obtenue ?

Elle doit être parfaitement limpide.

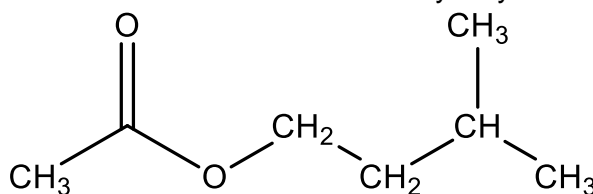
3. PREMIERE ANALYSE DU PRODUIT OBTENU.

- La masse m_1 de produit obtenu est de 9,85g, déterminer le rendement de cette réaction.
Nous avons obtenu $m_1 = 9,81\text{g}$ de produit brut. Soit $n_1 = m_1/M_1 = 9.85/130 = 7,58.10^{-2}\text{ mol}$
Pour l'acide on a $m_{ac} = d_{ac} \cdot r_{eau} \cdot V_{ac}$ d'où $n_{ac} = d_{ac} \cdot \rho_{eau} \cdot V_{ac} / M_{ac} = 1,05 \times 1,00 \times 30 / 60,0 = 0.53\text{ mol}$
Pour l'alcool $n_{al} = d_{al} \cdot \rho_{eau} \cdot V_{al} / M_{al} = 0,81 \times 1,00 \times 22 / 88,0 = 0.20\text{ mol}$.
Le réactif limitant est donc l'alcool isoamylique.
La réaction ayant une stœchiométrie de 1 par rapport aux réactifs, on a donc un rendement :
 $\eta = n_1 / n_{al} = 0,0755 / 0,20 = 38\%$

- Ecrire les formules semi-développées du 3-méthylbutan-1-ol et de l'éthanoate de 3-méthylbutyle.



3-méthylbutan-1-ol



éthanoate de 3-méthylbutyle

- Analyser les spectres IR du 3-méthylbutan-1-ol et de l'éthanoate de 3-méthylbutyle. Vous identifierez les liaisons caractéristiques de ces deux composés à l'aide des nombres d'onde correspondants.
3-méthylbutan-1-ol : on observe un pic fort large entre 3000 et 3500 cm^{-1} . Il s'agit de la liaison O-H de la fonction alcool. Vers 2900 cm^{-1} on observe un massif correspondant aux pics des liaisons C-H du squelette de la molécule. Et vers 1050 cm^{-1} , on peut voir un pic assez fort correspondant à la liaison C-O simple de la fonction alcool.
éthanoate de 3-méthylbutyle : Vers 2900 cm^{-1} on observe toujours un massif correspondant aux pics des liaisons C-H du squelette de la molécule. Vers 1750 cm^{-1} , on observe un pic fin et fort de la double liaison C=O et vers 1250 cm^{-1} on a aussi un pic fort dû aux 2 liaisons simples C-O de l'ester. Ce pic est plus intense que pour la seule liaison C-O que nous avons vue pour l'alcool.
- A l'aide du spectre IR du produit obtenu, répondre à la question : "l'ester à arôme de banane est-il pur ?"
La réponse doit être argumentée.
Le spectre obtenu est un mélange des 2 spectres précédents. On a donc un mélange des 2 espèces chimiques. L'ester n'est pas pur car il reste de l'alcool isoamylique.
- Quel est l'état physique à température ambiante de l'éthanoate de 3-méthylbutyle ? du 3-méthylbutan-1-ol ?
La température ambiante étant située entre les températures de fusion et d'ébullition des 2 espèces chimiques, elles sont donc toutes les 2 liquides.
- Par quelle méthode peut-on séparer ces deux espèces chimiques ? Expliquer.
On fera une distillation fractionnée qui permettra de séparer les espèces en fonction de leur température d'ébullition.
Cette séparation se fera lors de la prochaine Activité Expérimentale.

A PROPOS DE LA MANIPULATION :

Pour la partie reflux, il aurait fallu refroidir le milieu réactionnel à l'aide d'un cristalliseur rempli d'eau et sans démonter le réfrigérant (toujours alimenté). De plus, les tuyaux du réfrigérant ne sont pas protégés de la source de chaleur et risquent de fondre...

Pour la décantation : il faut toujours avoir un récipient sous l'ampoule (bêcher ou erlenmeyer), en particulier quand on verse le mélange dans l'ampoule (risque de perte si on a oublié de fermer le robinet ou s'il fuit).