



Question 13

Quelle est la nature de ce gaz ? Comment peut-on le caractériser ?

Écrire l'équation mise en jeu lors de cette caractérisation.

Pourquoi le dégazage de la solution est-il nécessaire pour la manipulation envisagée ici ?

Citer une autre méthode qui peut être employée pour réaliser cette opération.

Dosage de l'acide phosphorique

Réaliser un suivi pH-métrique du dosage de 25 mL de la solution de Coca-Cola® préparée précédemment par de la soude de concentration $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. On utilisera une burette de 50 mL.

Question 14

Porter sur un graphe le pH de la solution en fonction du volume de soude versé.

Déterminer le(s) volume(s) équivalent(s).

Question 15

Écrire la (les) réaction(s) de dosage.

Combien de sauts de pH peut-on prévoir ? Combien en observe-t-on effectivement ? Justifier.

Quelle relation existe théoriquement entre les deux premiers volumes équivalents ? Cette relation est-elle vérifiée ? Proposer une explication.

Question 16

Déterminer la concentration en acide phosphorique dans cette boisson gazeuse.

Ce résultat est-il conforme à la norme européenne ?

8.2 Synthèse d'un arôme : l'acétate d'isoamyle

Les arômes peuvent être classés en deux catégories : les arômes naturels d'origine végétale ou animale et les arômes de synthèse. En effet, l'extraction de produits naturels n'est pas suffisante pour satisfaire les besoins d'un marché important. De plus, la synthèse chimique est souvent moins coûteuse.

L'acétate d'isoamyle est utilisé comme arôme alimentaire pour son odeur et sa saveur de banane. Il est ici synthétisé par réaction entre l'acide acétique et l'alcool isoamylique (ou 3-méthylbutan-1-ol).

8.2.1 Mode opératoire

Dans un ballon monocol de 100 mL, introduire sous hotte 10 mL d'alcool isoamylique, 30 mL d'acide acétique et environ 1 g d'acide paratoluènesulfonique (APTS).

Porter le milieu réactionnel au reflux et laisser sous agitation pendant 30 min.

À la fin du chauffage, laisser refroidir le milieu réactionnel puis transvaser le mélange dans un erlenmeyer contenant environ 80 g de glace.





8.2.2 Traitement du brut réactionnel



Transférer le contenu de l'erenmeyer dans une ampoule à décanter. Séparer les phases aqueuse et organique.



Dans un erlenmeyer, effectuer un lavage de la phase organique avec une solution de carbonate de sodium à 20 % jusqu'à ce que le pH de la phase aqueuse soit proche de la neutralité. **Ajouter par petits volumes du fait du dégagement gazeux.**

Transférer le tout dans une ampoule à décanter et effectuer ensuite un lavage à l'eau distillée. Vérifier que le pH de la phase aqueuse est neutre.

Sécher alors la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre. Filtrer sur papier plissé et noter la masse de liquide obtenue.

8.2.3 Exploitation de la manipulation

Question 17

Écrire l'équation-bilan de la réaction.

Donner le mécanisme de la réaction et préciser le rôle de l'acide paratoluènesulfonique.

Question 18

Pourquoi effectuer un lavage de la phase organique ?

Préciser la nature du dégagement gazeux observé.

Question 19

Calculer le rendement de la réaction.

8.2.4 Caractérisation

Mesurer l'indice de réfraction du produit obtenu.

Question 20

Définir l'indice de réfraction d'un liquide.

De quel(s) paramètre(s) dépend cet indice ?

La valeur tabulée de l'indice de réfraction de l'acétate d'isoamyle est 1,4000. Commenter la valeur obtenue pour le produit issu de la synthèse.

Question 21

Le spectre IR de l'acétate d'isoamyle est donné en annexe. Attribuer les principales bandes caractéristiques.

Mesplède Saluzzo p 124
extraction à l'éther puis distillation
le Maréchal T2 p 76
microonde, extraction à l'éther, distillation.

Or $V_{\text{eq}2}$ est bien supérieur à $2 V_{\text{eq}1}$.

Un autre acide est dosé entre les volumes $V_{\text{eq}1}$ et $V_{\text{eq}2}$. On peut penser au dioxyde de carbone dissous qui n'aurait pas été totalement éliminé par la décarbonation, mais surtout à l'acide citrique qui est présent dans beaucoup de boissons, et en particulier dans le Coca-Cola®.

Réponse 16

Afin de déterminer la concentration en anti-oxydant dans cette boisson, il est donc préférable d'utiliser la première équivalence du dosage, correspondant uniquement au dosage de $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}$.

À la première équivalence, on a la relation :

$$[\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}] = c_b \frac{V_{\text{eq}1}}{V_0}$$

où c_b est la concentration de la soude ajoutée et V_0 le volume de boisson gazeuse décarboniquée prélevé.

A.N.

$$[\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}] = 0,02 \frac{5,3 \cdot 10^{-3}}{25 \cdot 10^{-3}} = 4,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La concentration massique en acide phosphorique $\tau_{\text{H}_3\text{PO}_4}$ est donnée par la relation :

$$\tau_{\text{H}_3\text{PO}_4} = [\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{aq})}] M_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

A.N.

$$\tau_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 4,2 \cdot 10^{-3} \times 98 = 0,41 \text{ g.L}^{-1}$$

Ce résultat est donc conforme aux normes européennes.

8.2 Synthèse d'un arôme : l'acétate d'isoamyle

Réponse 17

La figure 8.13 présente l'équation-bilan de la réaction d'estérification effectuée.

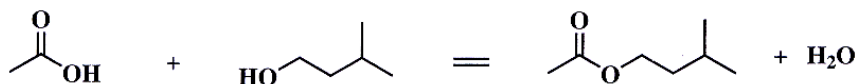


FIG. 8.13 – Bilan de la réaction d'estérification entre l'acide acétique et l'alcool isoamylique.

Le mécanisme est représenté sur la figure 8.14 où l'alcool isoamylique est noté R-OH. L'acide paratoluènesulfonique sert de catalyseur ; c'est un acide soluble en milieu organique.

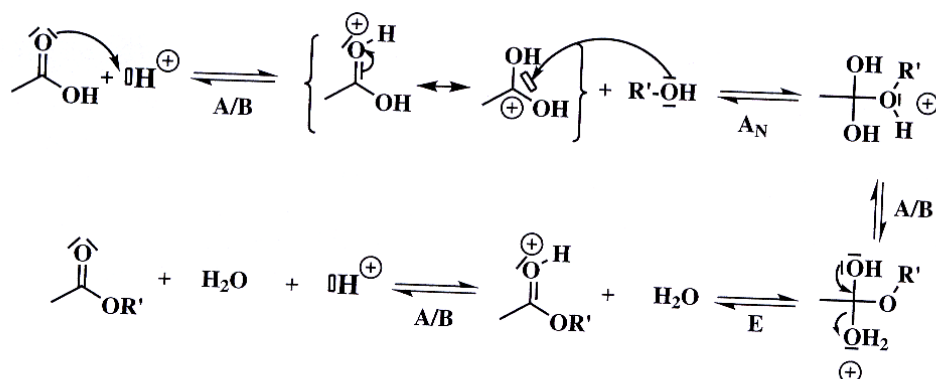


FIG. 8.14 – Mécanisme de la réaction d'estérification.

Réponse 18

Le lavage de la phase organique par une solution basique permet d'éliminer l'excès d'acide acétique et l'acide paratoluènesulfonique utilisé lors de la réaction.

Les ions paratoluènesulfonate et acétate formés sont solubles dans l'eau et passent en phase aqueuse.

Le dégagement gazeux observé est du dioxyde de carbone, produit par réaction acido-basique entre les ions carbonate et les acides organiques.

Réponse 19

L'acide acétique joue à la fois le rôle de solvant et de réactif. Il est donc introduit en excès. L'acide paratoluènesulfonique est le catalyseur et l'alcool isoamylique le réactif en défaut.

Le rendement r de la réaction est donc :

$$r = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{alcool}}} = \frac{\frac{m_{\text{ester}}}{M_{\text{ester}}}}{\frac{d_{\text{alcool}} V_{\text{alcool}} \rho_{\text{eau}}}{M_{\text{alcool}}}}$$

où $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g.L}^{-1}$

Une manipulation à partir d'un volume d'alcool isoamylique $V_{\text{alcool}} = 10 \text{ mL}$, a permis d'obtenir une masse d'ester m_{ester} de 7,64 g.

A.N.

$$r = \frac{\frac{7,64}{130}}{\frac{0,81 \times 10 \times 1}{88}} = 64 \%$$

Réponse 20

L'indice de réfraction d'un liquide est le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide et dans le milieu considéré.

C'est un nombre sans dimension qui dépend, pour un milieu donné, de la longueur d'onde d'analyse et de la température.

On le note n_D^t , où D et t représentent respectivement la longueur d'onde d'analyse sélectionnée par le réfractomètre (raie D du sodium, 589 nm) et la température du système (en °C).

La valeur de l'indice de réfraction obtenue est $n_D^{20} = 1,4005$, ce qui est en bon accord avec la valeur tabulée (1,4000). On peut considérer que le produit est pur.

Réponse 21

Le spectre IR de l'acétate d'isoamyle permet de mettre en évidence deux bandes caractéristiques :

- une bande large située entre 2700 et 2960 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongation des liaisons $\text{C}_{\text{trig}}\text{-H}$;
- une bande fine vers 1740 cm^{-1} caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C=O d'un ester.

5 Comparaison de deux protocoles

► Les deux protocoles A et B suivants permettent de synthétiser l'acétate d'isoamyle, espèce chimique à odeur de poire. Comparons ces deux protocoles.

Protocole A

- Dans un ballon de 100 mL, introduire 10 mL d'alcool isoamylique, 30 mL d'acide éthanóique et environ 1 g d'acide paratoluène sulfonique (APTS). Porter le mélange à reflux pendant 30 minutes.
- Laisser refroidir puis transférer le mélange dans un bécher contenant environ 80 g de glace. Transférer le tout dans une ampoule à décanter. Séparer les phases aqueuse et organique. Effectuer un lavage de la phase organique avec une solution de carbonate de sodium à 20 %. Ajouter la solution de carbonate de sodium par petites portions, du fait du dégagement gazeux. Effectuer ensuite un lavage à l'eau. Vérifier que le pH de la phase aqueuse est voisin de 7 en utilisant du papier pH.
- Sécher alors la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre. Filtrer sur papier plissé et mesurer la masse de liquide obtenu.
- Mesurer l'indice de réfraction du produit obtenu.

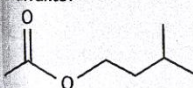
Protocole B

- Dans un ballon bicol de 50 mL muni d'un barreau d'agitation magnétique, dissoudre 18 mmol (1,8 g) d'éthanoate de potassium dans 0,13 mol (8 mL) d'acide éthanóique. Ajouter ensuite 12 mmol (1,8 g) de bromure d'isoamyle et chauffer le mélange réactionnel ainsi obtenu 90 minutes à reflux.
- Laisser alors le mélange réactionnel revenir à température ambiante puis ajouter une solution saturée de carbonate de sodium jusqu'à ce que le pH soit légèrement basique (pH ≈ 8-9). Réaliser ensuite une extraction de la phase aqueuse avec deux fois 20 mL d'éthoxyéthane, laver la phase organique avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium et la sécher sur sulfate de magnésium anhydre. Évaporer le solvant à l'évaporateur rotatif.
- Effectuer une chromatographie sur couche mince du produit obtenu en utilisant un mélange cyclohexane/acétate d'éthyle (90/10) et révéler la plaque sous lampe UV. Mesurer l'indice de réfraction du produit formé.

Nom	alcool isoamylique	bromure d'isoamyle	APTS	acide éthanóique (forte odeur)	éthanoate de potassium
Formule topologique			-		
Prix	1 L : 32,00 €	100 g : 23,80 €	100 g : 20,80 €	1 L : 37,30 €	500 g : 69,50 €
Pictogrammes de sécurité	 	 		 	

Coup de pouce

L'acétate d'isoamyle est l'espèce chimique suivante:



1 Analyser les documents

- Écrire l'équation de réaction pour chaque protocole.
- Pour chaque protocole, calculer le prix de la manipulation dû aux réactifs introduits.
- Quelles précautions de sécurité faut-il prendre avant de manipuler les espèces chimiques mises en jeu dans chaque protocole ?
- Quel aspect lié à la sécurité et au coût oublie-t-on souvent en fin de manipulation ?
- Quels critères autres que le coût et les aspects liés à la sécurité faut-il prendre en compte pour choisir la synthèse la plus intéressante à mettre en œuvre ?

2 Comparer les protocoles A et B

- L'étape de traitement est-elle identique dans les protocoles A et B ?
- Quelles sont les techniques d'identification envisagées dans chaque cas ?
- Un expérimentateur doit synthétiser cette espèce chimique. Sans tenir compte des coûts, quel protocole mettriez-vous en œuvre dans votre lycée compte-tenu du matériel disponible et des différents aspects liés à la réaction ? Répondre de nouveau à cette question, en prenant cette fois en compte les coûts.

Le protocole A est le même que celui de TP de chimie tout méto.