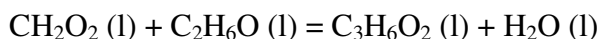


## Synthèse d'un arôme alimentaire

Pour des raisons économiques, l'arôme de rhum des produits industriels est souvent d'origine synthétique. Le méthanoate d'éthyle est un additif alimentaire à odeur de rhum. Il est obtenu par la réaction entre l'acide méthanoïque et l'éthanol. Cette transformation chimique est modélisée par la réaction d'équation suivante :



L'objectif de l'exercice est de comparer deux protocoles permettant de réaliser cette synthèse.

### Données

caractéristiques des réactifs et des produits à 25 °C

	formule brute	masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	température d'ébullition (°C à P <sub>atm</sub> )	masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
acide méthanoïque	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,22	100,7	46,0
éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,79	78,5	46,0
méthanoate d'éthyle	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,91	54,3	74,0
eau	H <sub>2</sub> O	1,00	100,0	18,0

spectroscopie infrarouge (IR)

type de liaison	σ (en cm <sup>-1</sup> )	intensité et largeur de la bande d'absorption
O-H en phase gazeuse	3500 - 3700	moyenne, fine
O-H en phase condensée	3200 - 3400	forte, large
O-H d'un acide carboxylique	2500 - 3200	moyenne à forte, large
C-H des groupes CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , CH	2900 - 3100	moyenne à forte, variable (bandes multiples)
C=O d'un acide carboxylique	1680 - 1710	forte, fine
C=O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte, fine
C=O ester	1700 - 1740	forte, fine
C-O ester	1050 - 1300	forte, fine

### Protocole 1

Dans un ballon de 250 mL contenant 1,20 mol d'éthanol, quatre gouttes de solution d'acide sulfurique concentré (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 1,20 mol d'acide méthanoïque. On chauffe à reflux jusqu'à l'obtention de tout l'ester possible. A l'état final, le mélange réactionnel contient 0,40 mol d'acide méthanoïque, 0,40 mol d'éthanol, 0,80 mol de méthanoate d'éthyle et 0,80 mol d'eau.

### Protocole 2

Dans un ballon, on mélange 37,7 mL d'acide méthanoïque, 29,1 mL d'éthanol et 5 mL d'acide sulfurique concentré. On distille le mélange. La température en tête de colonne augmente tout d'abord puis se stabilise autour de 55 °C. On cesse la récupération du distillat dès que la température amorce une remontée. On obtient un volume de 32 mL de distillat, dont on mesure la masse ; on obtient une valeur de 29,0 g.

- 1 Ecrire les formules développées de l'acide méthanoïque, de l'éthanol et de l'ester impliqués dans la synthèse.
- 2 Citer deux facteurs mobilisés dans ces deux protocoles pour améliorer la cinétique de la synthèse.

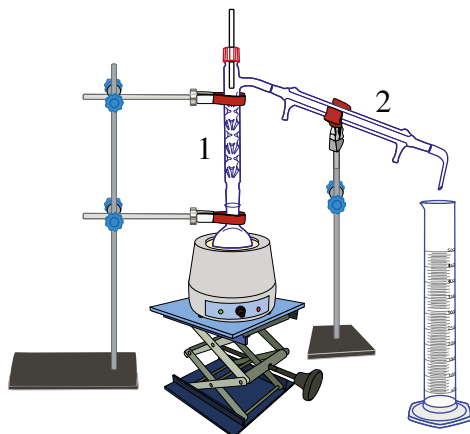


figure 1  
montage d'un des deux protocoles de synthèse

### Montages utilisés

- 3 Indiquer auquel des deux protocoles correspond le schéma de la figure 1.
- 4 Donner les noms des éléments de verrerie numérotés ① et ② sur le montage de la figure 1.

### Comparaison des rendements des deux protocoles

A partir du protocole 1 :

- 5 Justifier, sans calcul, que la synthèse n'est pas une transformation totale.
- 6 Dresser un tableau d'avancement faisant apparaître l'avancement final  $x_f$
- 7 Définir le rendement de la transformation chimique étudiée. Calculer le rendement  $\eta_1$  pour ce premier protocole.

Le rendement  $\eta_2$  du protocole 2 est de 78 %. Il est supérieur à  $\eta_1$

- 8 Proposer deux arguments pour justifier le fait que  $\eta_2$  soit supérieur à  $\eta_1$ .

### Identification du produit du protocole 2

On souhaite s'assurer que le distillat obtenu dans le protocole 2 est constitué de méthanoate d'éthyle.

- 9 Relever une observation pendant l'expérience permettant de rendre compte du fait que le distillat est constitué de méthanoate d'éthyle.
- 10 Déterminer la masse volumique du distillat et discuter le résultat obtenu.
- 11 L'enregistrement du spectre infrarouge du distillat obtenu lors de la mise en œuvre du protocole 2 est représenté figure 2. Discuter la compatibilité de ce spectre avec l'espèce chimique attendue dans le distillat.

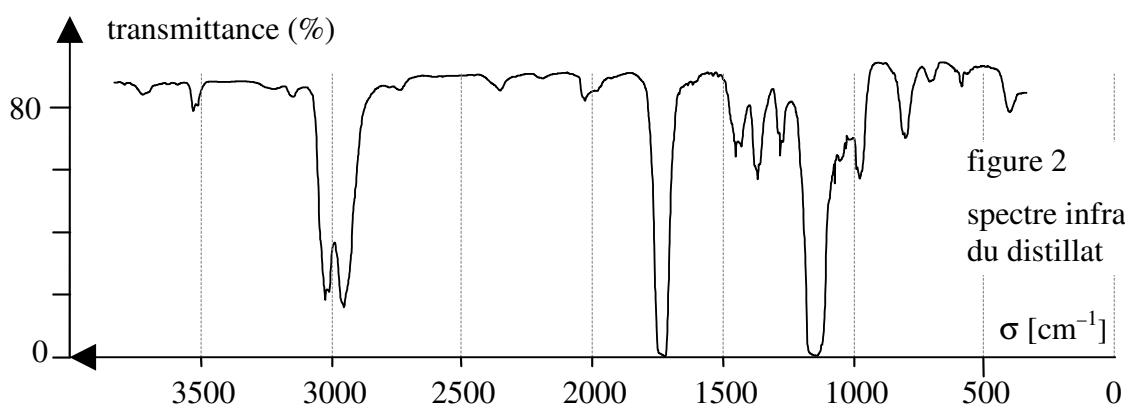
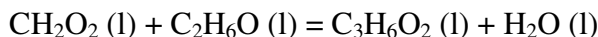


figure 2  
spectre infrarouge  
du distillat

# Corrigé

## Synthèse d'un arôme alimentaire

Pour des raisons économiques, l'arôme de rhum des produits industriels est souvent d'origine synthétique. Le méthanoate d'éthyle est un additif alimentaire à odeur de rhum. Il est obtenu par la réaction entre l'acide méthanoïque et l'éthanol. Cette transformation chimique est modélisée par la réaction d'équation suivante :



L'objectif de l'exercice est de comparer deux protocoles permettant de réaliser cette synthèse.

### Données

caractéristiques des réactifs et des produits à 25 °C

	formule brute	masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	température d'ébullition (°C à P <sub>atm</sub> )	masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
acide méthanoïque	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,22	100,7	46,0
éthanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	0,79	78,5	46,0
méthanoate d'éthyle	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	0,91	54,3	74,0
eau	H <sub>2</sub> O	1,00	100,0	18,0

spectroscopie infrarouge (IR)

type de liaison	σ (en cm <sup>-1</sup> )	intensité et largeur de la bande d'absorption
O-H en phase gazeuse	3500 - 3700	moyenne, fine
O-H en phase condensée	3200 - 3400	forte, large
O-H d'un acide carboxylique	2500 - 3200	moyenne à forte, large
C-H des groupes CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , CH	2900 - 3100	moyenne à forte, variable (bandes multiples)
C=O d'un acide carboxylique	1680 - 1710	forte, fine
C=O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte, fine
C=O ester	1700 - 1740	forte, fine
C-O ester	1050 - 1300	forte, fine

### Protocole 1

Dans un ballon de 250 mL contenant 1,20 mol d'éthanol, quatre gouttes de solution d'acide sulfurique concentré (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 1,20 mol d'acide méthanoïque. On chauffe à reflux jusqu'à l'obtention de tout l'ester possible. A l'état final, le mélange réactionnel contient 0,40 mol d'acide méthanoïque, 0,40 mol d'éthanol, 0,80 mol de méthanoate d'éthyle et 0,80 mol d'eau.

### Protocole 2

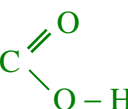
Dans un ballon, on mélange 37,7 mL d'acide méthanoïque, 29,1 mL d'éthanol et 5 mL d'acide sulfurique concentré. On distille le mélange. La température en tête de colonne augmente tout d'abord puis se stabilise autour de 55 °C. On cesse la récupération du distillat dès que la température amorce une remontée. On obtient un volume de 32 mL de distillat, dont on mesure la masse ; on obtient une valeur de 29,0 g.

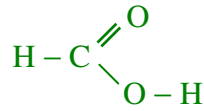
- 1 Ecrire les formules développées de l'acide méthanoïque, de l'éthanol et de l'ester impliqués dans la synthèse.

acide méthanoïque

préfixe « méth » : squelette à un seul atome de carbone

acide ... oïque : acide carboxylique contenant le groupe caractéristique « carboxyle »

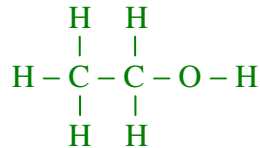




éthanol

préfixe « éth » : squelette à deux atomes de carbone

terminaison « ol » : alcool contenant le groupe caractéristique « hydroxyle » – OH

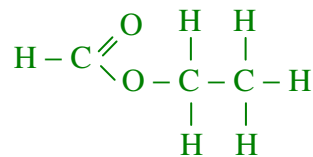


méthanoate d'éthyle

préfixe « méth » : 1er squelette provenant de l'acide carboxylique à un seul atome de carbone

terminaison « yle » : 2ème squelette lié à l'atome d'oxygène (« éth » : squelette à deux atomes de carbone)

terminaison « oate » : ester contenant le groupe caractéristique ester  $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}-$



- 2 Citer deux facteurs mobilisés dans ces deux protocoles pour améliorer la cinétique de la synthèse.

facteur cinétique température : « on chauffe à reflux »

facteur cinétique catalyseur : « quatre gouttes de solution d'acide sulfurique concentré (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) »

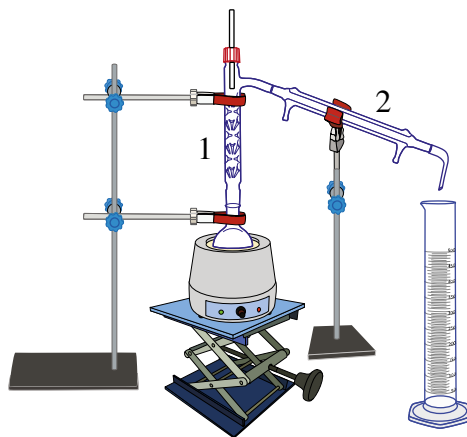


figure 1

montage d'un des deux protocoles de synthèse

Montages utilisés

- 3 Indiquer auquel des deux protocoles correspond le schéma de la figure 1.

le montage est celui d'une distillation fractionnée évoqué dans le montage 2

- 4 Donner les noms des éléments de verrerie numérotés ① et ② sur le montage de la figure 1.

② réfrigérant droit à eau à double enveloppe

① colonne de distillation (modèle de vigreux)

Comparaison des rendements des deux protocoles

A partir du protocole 1 :

5 Justifier, sans calcul, que la synthèse n'est pas une transformation totale.

l'équation de réaction donnée dans l'énoncé est :  $\text{CH}_2\text{O}_2 (\text{l}) + \text{C}_2\text{H}_6\text{O} (\text{l}) = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 (\text{l}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$   
le symbole « = » montre que la réaction est non totale

6 Dresser un tableau d'avancement faisant apparaître l'avancement final  $x_f$

{ en mol. }	avanct	$\text{CH}_2\text{O}_2 (\text{l})$	+	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O} (\text{l})$	=	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 (\text{l})$	+	$\text{H}_2\text{O} (\text{l})$
état initial	0	$n_i (\text{CH}_2\text{O}_2)$		$n_i (\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$		0		0
état final	$x_f$	$n_i (\text{CH}_2\text{O}_2) - x_f$		$n_i (\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) - x_f$		$x_f$		$x_f$

7 Définir le rendement de la transformation chimique étudiée. Calculer le rendement  $\eta_1$  pour ce premier protocole.

le rendement «  $\eta$  » de la synthèse est donné par le quotient de la quantité finale d'ester obtenue (produit désiré) par la quantité maximale d'ester attendue :

$$\eta = \frac{n(\text{ester})}{n_{\text{max}}(\text{ester})}$$

quantité finale d'ester obtenue (énoncé)  
 $n(\text{ester}) = 0,80$  mol de méthanoate d'éthyle

calcul de l'avancement maximal

$$x_{\text{max}} = \min \left( \frac{n_i(\text{CH}_2\text{O}_2)}{1}, \frac{n_i(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})}{1} \right) = \min (1,20 ; 1,20) = 1,20 \text{ mol.}$$

quantité maximale d'ester attendue :

$$n_{\text{max}}(\text{ester}) = x_{\text{max}} = 1,20 \text{ mol.}$$

rendement

$$\eta_1 = \frac{n(\text{ester})}{n_{\text{max}}(\text{ester})} = \frac{0,80}{1,20} = 0,67$$

Le rendement  $\eta_2$  du protocole 2 est de 78 %. Il est supérieur à  $\eta_1$

8 Proposer deux arguments pour justifier le fait que  $\eta_2$  soit supérieur à  $\eta_1$ .

1er argument

dans le tableau des caractéristiques des réactifs et des produits, les températures d'ébullition montrent que le méthanoate d'éthyle est le constituant le plus volatil du système ( $\theta_{\text{ébull}} = 54,3$  °C)  
la distillation a donc permis d'extraire l'ester du système

la distillation a déplacé l'équilibre dans le sens direct c'est à dire la synthèse d'une quantité plus importante d'ester

2ème argument

$$n_i(\text{acide méthanoïque}) = V(\text{am}) * \rho(\text{am}) / M(\text{am}) = 37,7 * 1,22 / 46,0 = 1,00 \text{ mol.}$$

$$n_i(\text{méthanol}) = V(\text{m}) * \rho(\text{m}) / M(\text{m}) = 29,1 * 0,79 / 46,0 = 0,500 \text{ mol.}$$

l'acide méthanoïque a été introduit en excès

l'ajout d'un réactif en excès a déplacé l'équilibre dans le sens direct c'est à dire la synthèse d'une quantité plus importante d'ester

## Identification du produit du protocole 2

On souhaite s'assurer que le distillat obtenu dans le protocole 2 est constitué de méthanoate d'éthyle.

- 9 Relever une observation pendant l'expérience permettant de rendre compte du fait que le distillat est constitué de méthanoate d'éthyle.

le méthanoate d'éthyle est le constituant le plus volatil du système ( $\theta_{\text{ébull}} = 54,3 \text{ °C}$ ) c'est donc lui qui est extrait en premier du système par le montage de distillation

ce principe est conforté par la phrase de l'énoncé : « la température en tête de colonne augmente tout d'abord puis se stabilise autour de  $55 \text{ °C}$  »

- 10 Déterminer la masse volumique du distillat et discuter le résultat obtenu.

$$\rho (\text{distillat}) = m (\text{distillat}) / V (\text{distillat})$$

$$\rho (\text{distillat}) = 29,0 / 32 = 0,91 \text{ g.mL}^{-1}$$

dans le tableau des caractéristiques des réactifs et des produits, les masses volumiques montrent que la valeur pour le méthanoate d'éthyle est égale à  $0,91 \text{ g.cm}^{-3}$

le distillat est donc du méthanoate d'éthyle

- 11 L'enregistrement du spectre infrarouge du distillat obtenu lors de la mise en œuvre du protocole 2 est représenté figure 2. Discuter la compatibilité de ce spectre avec l'espèce chimique attendue dans le distillat.

