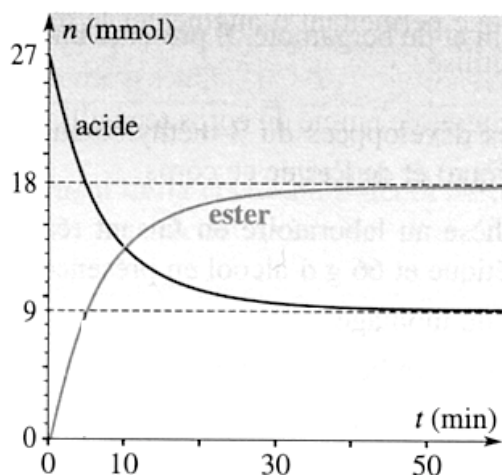


## Synthèse du méthanoate d'éthyle

On souhaite réaliser la synthèse de l'ester méthanoate d'éthyle

- 1) Donner la formule semi-développée du méthanoate d'éthyle (ester à odeur de rhum). Indiquer les noms et formules semi-développées des réactifs nécessaires à sa synthèse.
- 2) Écrire l'équation-bilan de la réaction d'estérification. Quelles sont les trois propriétés de cette réaction ?
- 3) Avec un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, on a tracé l'évolution de la quantité d'ester et d'acide:



- a) Calculer les volumes d'acide et d'alcool utilisés pour cette synthèse.
  - b) Déterminer approximativement le temps de demi-réaction.
  - c) Calculer la constante d'équilibre  $K$ .
  - d) Cette constante d'équilibre dépend-elle des concentrations initiales des réactifs ?
  - e) Calculer le taux d'avancement maximal de cette transformation.
- 4) L'objectif de cette estérification est d'obtenir une quantité importante d'ester. On utilise un montage à reflux.
- a) Faire un schéma légendé du montage.
  - b) En conservant un mélange équimolaire d'acide et d'alcool, indiquer une technique permettant d'atteindre cet objectif.
  - c) Schématiser le montage expérimental permettant de recueillir l'ester seul au fur et à mesure de sa formation. Quelle est la propriété physique mise en jeu dans ce montage ?
  - d) Comment peut-on accélérer la synthèse du méthanoate d'éthyle ?

	Acide méthanoïque	Ethanol	Méthanoate d'éthyle
Température d'ébullition	100 °C	78,5 °C	54,5 °C
Densité	1,22	0,79	0,92
Solubilité dans l'eau	grande	grande	faible
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	46	46	74

### Étude d'une estérification

#### Données :

- $pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$  ;  $pK_E = 14$ .
- Masses atomiques molaires:  $\text{H} = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $\text{C} = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  ;  $\text{O} = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .
- Masse volumique du propan-1-ol :  $0,80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

On étudie la cinétique de la formation d'un ester à partir d'acide éthanoïque et de propan-1-ol.

On maintient, à la température constante  $\theta$ , sept erlenmeyers numérotés 1,2,3...7, contenant chacun un mélange de 0,500 mol d'acide éthanoïque et de 0,500 mol de propan-1-ol.

Ces tubes sont tous préparés à l'instant  $t = 0$  et on dose d'heure en heure l'acide restant dans le mélange. On peut ainsi en déduire la quantité de matière d'ester formé :

- à  $t = 1 \text{ h}$ , dosage du tube n° 1,
- à  $t = 2 \text{ h}$ , dosage du tube n° 2, etc.

### I La réaction d'estérification

- 1) En utilisant les formules semi-développées, écrire l'équation de la réaction d'estérification et nommer l'ester formé.
- 2) On dispose d'un flacon de propan-1-ol pur. Quel volume de cet alcool doit-on verser dans chacun des sept erlenmeyers ?
- 3) Exprimer la quantité de matière d'ester formé dans un erlenmeyer à une date  $t$  en fonction de la quantité de matière d'acide restant.

### II Titrage de l'acide restant

#### Mode opératoire :

A la date  $t$  considérée, le contenu de l'erlenmeyer est versé dans une fiole jaugée puis dilué avec de l'eau distillée pour obtenir 100 mL de solution. On en prélève 5 mL que l'on verse dans un bécher. On titre cette solution par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration  $C_B = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . On en déduit la quantité de matière d'acide restant dans le bécher puis dans les 100 mL de départ, ce qui permet de déterminer la quantité d'ester au temps  $t$  dans les 100 mL de départ.

- 1) Écrire l'équation chimique de la réaction de titrage.
- 2) Rappeler la définition de la constante d'acidité de l'acide éthanoïque. En déduire l'expression de la constante d'équilibre  $K$  associée à la réaction de titrage. Calculer la valeur numérique de  $K$ .

Cette réaction de titrage peut-elle être considérée comme totale ?

- 3) Pour l'erlenmeyer n°1 ( $t = 1 \text{ h}$ ), le volume de solution de soude versé pour atteindre l'équivalence est de 14,2 mL. En déduire la quantité de matière d'acide restant dans l'erlenmeyer et la quantité de matière d'ester formé.

### III Cinétique de la réaction d'estérification

Le titrage des solutions contenues dans les sept erlenmeyers précédents a permis le tracé de la courbe donnée ci-après:

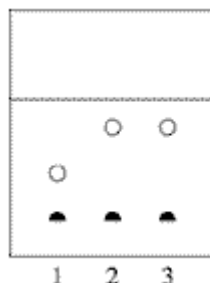
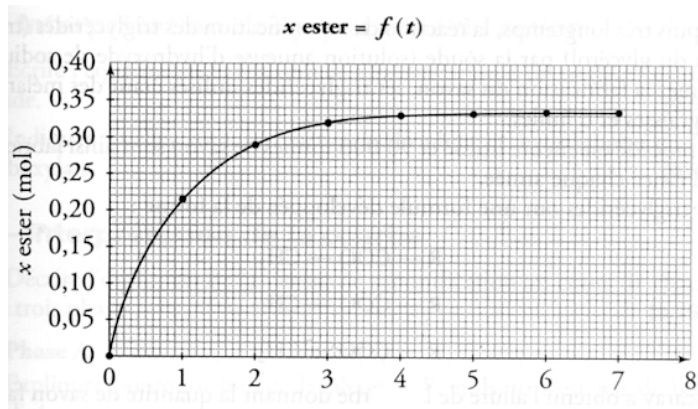
L'avancement de la réaction est défini par la quantité de matière  $x$  d'ester formé.

- 1) Dresser le tableau descriptif de l'évolution du système. Déterminer l'avancement maximal  $x_{\text{max}}$  ainsi que l'avancement à l'équilibre  $x_{\text{eq}}$ . Comparer ces deux valeurs et déterminer le rendement  $p$  de la réaction.

2. Rappeler l'expression de la vitesse volumique  $v$  d'une réaction. Quelle interprétation géométrique ou graphique peut-on en donner ? Comment cette vitesse évolue-t-elle au cours de la transformation ? Justifier.

- 3) Calculer la constante d'équilibre  $K'$  de cette réaction d'estérification.

- 4) Pour déplacer l'équilibre, on ajoute une mole d'acide supplémentaire. Calculer le quotient de réaction  $Q_r$  et déterminer le sens de l'évolution du système. Déterminer les nouvelles valeurs de l'avancement à l'équilibre et du rendement de la réaction.



1 : acide salicylique  
 2 : essence de Wintergreen  
 3 : produit obtenu

- a) Quel est le rôle de l'éluant ?  
 b) Quelle conclusion peut-on tirer de ce chromatogramme ?

### Préparation d'un ester : l'essence de Wintergreen

Le salicylate de méthyle est utilisé en parfumerie et comme arôme alimentaire sous le nom d'essence de Wintergreen. Il se prépare à partir d'acide salicylique et de méthanol.

#### Données

		Masse volumique (g · mL <sup>-1</sup> ) pour les liquides	Masse molaire (g · mol <sup>-1</sup> )
Acide salicylique		—	138
CH <sub>3</sub> OH		0,79	32
Salicylate de méthyle		1,18	152

#### I- L'acide salicylique

- L'acide salicylique est utilisé, par ailleurs, pour fabriquer un médicament d'usage courant. Donner le nom commercial et le nom officiel de ce médicament.
- Écrire, avec les formules semi-développées, l'équation de la réaction d'estérification de l'acide salicylique par le méthanol.

#### II- Préparation du mélange réactionnel

On introduit dans un ballon 0,200 mol d'acide salicylique, 60 mL de méthanol et 7 mL d'acide sulfurique concentré.

- Quelle masse d'acide salicylique doit-on peser ?
- Montrer que le méthanol est en large excès. Quel est l'intérêt de procéder ainsi ?
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- Quels instruments peut-on utiliser pour mesurer les deux volumes liquides (60 mL et 7 mL) ? Justifier la réponse.

#### III- Déroulement de la réaction

On ajoute quelques grains de pierre ponce au mélange réactionnel et on adapte un réfrigérant à eau vertical sur le ballon. On chauffe à reflux pendant une heure et demie.

- Faire un schéma annoté du montage en indiquant le sens de circulation d'eau froide.
- a) Quel est le rôle de la pierre ponce ?  
 b) Quel est le rôle du réfrigérant ?

#### IV- Résultats

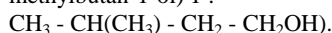
Après traitement du contenu du ballon, extraction et lavage de l'ester, on obtient une masse de 21,0 g d'essence de Wintergreen.

- Quelle masse maximale d'ester pouvait-on espérer recueillir ? En déduire le rendement de cette préparation.

2. Afin de contrôler la pureté du produit obtenu, on réalise une chromatographie sur couche mince, en utilisant un éluant approprié. On obtient le chromatogramme suivant :

### AROME DE BANANE

L'arôme de banane peut être obtenu par synthèse de l'acétate d'isoamyle (ou éthanoate de 3-méthylbutyle). On prépare cet ester à partir de l'acide acétique (acide éthanoïque CH<sub>3</sub>-COOH) et de l'alcool isoamylique (3-méthylbutan-1-ol) 1 :



#### Données :

Alcool isoamylique (3-méthylbutan-1-ol) :

. M = 88,2 g · mol<sup>-1</sup> ; . densité 0,81 ; . très peu soluble dans l'eau.

Acide acétique (acide éthanoïque) :

. acide du couple CH<sub>3</sub>COOH/CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> ; pK<sub>a</sub> = 4,8 ;

M = 60 g · mol<sup>-1</sup> ; densité 1,05 ; . très soluble dans l'eau.

Acétate d'isoamyle (éthanoate de 3-méthylbutyle) .M=130,2g · mol<sup>-1</sup> ;

d=0,87 ; . très peu soluble dans l'eau.

Sulfate de magnésium anhydre :

. très avide d'eau, et pratiquement insoluble en phase organique.

Ion hydrogénécarbonate :

. forme basique du couple CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O/ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ; pK<sub>a</sub> = 6,4.

I. Dans un ballon à fond rond on introduit 22 mL d'alcool isoamylique, 30 mL d'acide acétique et 2 mL d'acide sulfurique concentré. Le ballon, muni d'un réfrigérant à boules, est placé dans un chauffe-ballon. Le mélange est porté à ébullition douce pendant 1 heure.

- Écrire l'équation de la synthèse de l'acétate d'isoamyle.
- Calculer la quantité de matière de chacun des réactifs.
- L'un des réactifs est en excès. Lequel ? Pourquoi ?
- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

e. Déterminer les quantités de matière des espèces chimiques présentes dans le mélange quand l'équilibre est atteint sachant que la constante d'équilibre est K = 4,1.

II. L'extraction de l'ester comprend quatre étapes décrites ci-dessous :

. séparation: on verse le contenu du ballon dans une ampoule à décanter de 250 mL contenant 100 mL d'eau froide. Après avoir agité et laissé décanter, la phase aqueuse est éliminée .

. lavage de la phase organique: on ajoute dans l'ampoule à décanter 30 mL d'une solution d'hydrogénécarbonate de calcium à 10 % en masse. On observe un dégagement gazeux. La nouvelle phase aqueuse est éliminée ;

. séchage: on recueille la phase organique dans un bécher et on ajoute 1 g de sulfate de magnésium anhydre qu'on laisse agir durant 10 à 15 minutes. On filtre pour éliminer la phase solide, le filtrat est constitué de la phase organique ;

. distillation: on verse la phase organique dans un appareil à distiller et on recueille l'ester pratiquement pur;

a. Représenter l'ampoule à décanter en précisant sur le schéma les positions relatives des phases aqueuse et organique après décanter.

b. Le dégagement gazeux produit lors du lavage résulte de la réaction de l'acide éthanoïque présent en très faible quantité dans la phase organique avec l'ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Écrire l'équation de la réaction. Identifier le gaz dégagé.

c. Préciser le rôle du sulfate de magnésium anhydre.

d. Représenter, par un schéma légendé, le montage de distillation complet.

e. Calculer la masse du produit obtenu, sachant que le rendement de l'estérification est de 56 %.