# Spécialité : L'arôme ananas

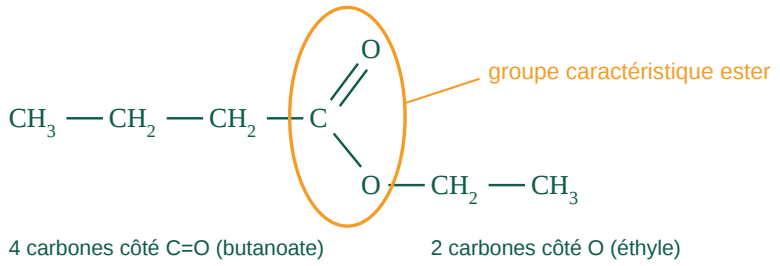
Bac S 2010 Polynésie (ancien programme) · Exercice 1 **4 points** **Durée conseillée 52 min**

**1.1** Identifier le butanoate d'éthyle parmi les cinq formules proposées, recopier sa formule et entourer le groupe caractéristique ester.

Un ester contient l'enchaînement $-CO-O-C$. « Butanoate » : chaîne à 4 atomes de carbone portant le $C=O$ ; « éthyle » : groupe à 2 atomes de carbone lié à l'atome d'oxygène.

Le butanoate d'éthyle est la deuxième formule de la première ligne : $CH_3-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3$.

**PIÈGE**
La troisième formule est aussi un ester, mais avec 2 carbones côté $C=O$ et 4 côté oxygène : c'est l'éthanoate de butyle. Les deux formules sans oxygène lié au $C=O$ sont des cétones, la dernière un éther-oxyde.




**1.1** · Butanoate d'éthyle, groupe ester entouré

**1.2.1** Quel solvant du tableau faut-il choisir pour extraire le maximum de butanoate d'éthyle ? Justifier.

Le solvant extracteur doit remplir deux conditions :

- ne pas être miscible avec l'eau, pour former deux phases séparables : l'éthanol est écarté ;
- dissoudre l'ester le mieux possible, et mieux que l'eau : la solubilité est bonne dans le dichlorométhane, seulement moyenne dans le cyclohexane.

On choisit le dichlorométhane.

**MÉTHODE**
Choix d'un solvant d'extraction : 1) non miscible avec le solvant de départ ; 2) espèce à extraire beaucoup plus soluble dans ce solvant. La densité ne sert qu'à placer les phases dans l'ampoule.

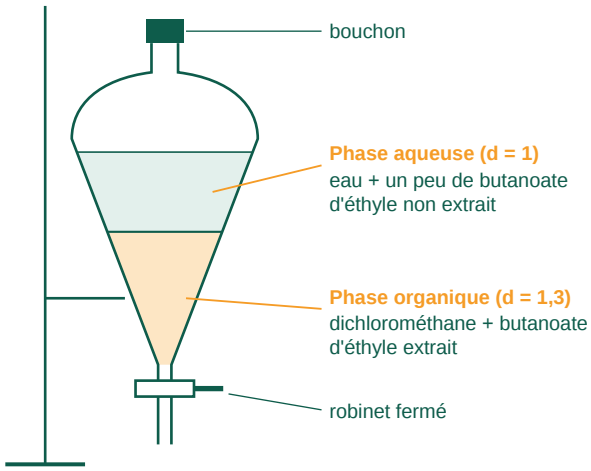
**1.2.2** Dessiner l'ampoule à décanter après agitation en précisant le contenu.

**Données utiles** densités : eau 1 ; dichlorométhane 1,3

Le dichlorométhane ($d = 1{,}3$) est plus dense que l'eau ($d = 1$) : la phase organique est en dessous, la phase aqueuse au-dessus.

Phase supérieure : eau et un peu d'ester restant. Phase inférieure : dichlorométhane et l'essentiel du butanoate d'éthyle.

**PIÈGE**
Placer d'office la phase organique au-dessus. C'est vrai pour le cyclohexane, pas pour un solvant chloré : il faut comparer les densités.




**1.2.2** · Ampoule à décanter après agitation et décantation

**1.3.1** Donner l'expression du coefficient de partage $K$ en fonction des concentrations à l'équilibre de E dans les deux phases.

$K$ est la constante d'équilibre de la réaction 1, $\mathrm{E(aq)} = \mathrm{E(org)}$ : le produit est au numérateur, le réactif au dénominateur.

$$K = \frac{[\mathrm{E_{org}}]_{éq}}{[\mathrm{E_{aq}}]_{éq}}$$

**1.3.2** Déterminer l'expression de l'avancement final $x_{éq}$ en fonction de $V$, $V_S$, $K$ et $n_0$.

Bilan de matière pour $\mathrm{E(aq)} = \mathrm{E(org)}$ :

- état initial : $n(\mathrm{E_{aq}}) = n_0$ et $n(\mathrm{E_{org}}) = 0$ ;
- état final : $n(\mathrm{E_{aq}}) = n_0 - x_{éq}$ dans le volume $V$, et $n(\mathrm{E_{org}}) = x_{éq}$ dans le volume $V_S$.

D'où :

$$K = \frac{\frac{x_{éq}}{V_S}}{\frac{n_0 - x_{éq}}{V}} = \frac{x_{éq}\,V}{V_S\,(n_0 - x_{éq})}$$

$K\,V_S\,(n_0 - x_{éq}) = x_{éq}\,V$, soit $K\,V_S\,n_0 = x_{éq}\,(V + K\,V_S)$.

$$x_{éq} = \frac{K\,V_S\,n_0}{V + K\,V_S}$$

**PIÈGE**
Diviser les deux quantités de matière par le même volume. Chaque phase a le sien : $V_S$ pour la phase organique, $V$ pour la phase aqueuse.

**COMPRENDRE**
Vérification : en divisant par $n_0$, on retrouve exactement l'expression de $\tau$ donnée à la question suivante.

**1.3.3** Calculer le taux d'extraction $\tau$ du butanoate d'éthyle lors de l'expérience du 1.2.2.

**Données utiles** $\tau = \frac{K\,V_S}{V + V_S\,K}$ ; $K = 3{,}0$ ; $V = 20$ mL ; $V_S = 20$ mL

$$\tau = \frac{K\,V_S}{V + K\,V_S} = \frac{3{,}0 \times 20}{20 + 3{,}0 \times 20} = 0{,}75$$

$\tau = 0{,}75$ : 75 % du butanoate d'éthyle passe dans le dichlorométhane.

**COMPRENDRE**
Deux chiffres significatifs, comme $K$ et les volumes. Les volumes peuvent rester en mL : $\tau$ est un rapport, les unités se simplifient. Un quart de l'ester reste dans l'eau.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{3.0 \times 20}{20 + 3.0 \times 20} \approx 0.75$$

**2.1** Identifier le montage de chauffage à reflux. Quel est l'intérêt de ce montage ?

Le montage b comporte un réfrigérant à boules vertical au-dessus du ballon : c'est le chauffage à reflux. Le montage a, avec son réfrigérant incliné et son erlenmeyer de collecte, est une distillation.

Intérêt : chauffer accélère la réaction ; les vapeurs se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon.

Montage b : on chauffe le mélange, donc on accélère la transformation, sans perte de matière.

**PIÈGE**
Répondre seulement « pour chauffer ». Les deux idées sont attendues : la température comme facteur cinétique, et le reflux qui évite les pertes de réactifs et de produits.

**2.2** Écrire avec les formules semi-développées l'équation de la réaction d'estérification (réaction 2) et nommer les espèces chimiques.

L'ester a 4 carbones côté C=O : il vient de l'acide butanoïque. Il a 2 carbones côté oxygène : il vient de l'éthanol.

$$CH_3-CH_2-CH_2-COOH + CH_3-CH_2-OH = CH_3-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3 + H_2O$$

acide butanoïque + éthanol = butanoate d'éthyle + eau

**MÉTHODE**
Nom d'un ester : la partie en « -oate » désigne l'acide carboxylique de départ, la partie en « -yle » désigne l'alcool. Une estérification produit toujours de l'eau.

**2.3** Donner les caractéristiques de cette réaction.

L'estérification est lente et limitée (non totale) : elle conduit à un état d'équilibre, car la réaction inverse, l'hydrolyse de l'ester, se produit en même temps. Elle est aussi athermique.

**2.4** Définir le rendement de cette réaction et le calculer à partir du graphe de la quantité d'ester formée en fonction du temps.

**Données utiles** mélange initial : 0,20 mol d'acide et 0,20 mol d'alcool ; palier du graphe : $n(\text{ester})_f = 0{,}133$ mol

Le rendement est le rapport de la quantité d'ester réellement obtenue à la quantité maximale que l'on obtiendrait si la transformation était totale :

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

Le mélange est stœchiométrique (1 mol d'acide pour 1 mol d'alcool) : $n(\text{ester})_{max} = 0{,}20$ mol.

$$\eta = \frac{0{,}133}{0{,}20} = 0{,}67$$

$\eta = 0{,}67$, soit 67 %.

**COMPRENDRE**
Deux chiffres significatifs, comme 0,20 mol. Environ deux tiers : c'est le rendement habituel d'une estérification avec un alcool primaire en mélange équimolaire.

À LA CALCULATRICE

rad CALCULS

$$\frac{0.133}{0.20} \approx 0.665$$

**2.5** On utilise maintenant 0,50 mol d'acide et 0,20 mol d'alcool. Le rendement va-t-il évoluer ? Expliquer.

L'alcool reste le réactif limitant : la quantité maximale d'ester est toujours 0,20 mol.

L'acide est maintenant en excès. Un excès de l'un des réactifs déplace l'équilibre dans le sens direct, celui de la formation de l'ester : la quantité finale d'ester dépasse 0,133 mol.

Le rendement augmente.

**COMPRENDRE**
La constante d'équilibre ne change pas. Avec plus d'acide au départ, le quotient de réaction n'atteint cette constante que pour un avancement plus grand.

**MÉTHODE**
Améliorer le rendement d'une transformation limitée : mettre un réactif en excès (le moins cher) ou éliminer un produit au fur et à mesure. Chauffer ou ajouter un catalyseur ne fait que gagner du temps.

**3.1** Quel est le rôle d'une chromatographie sur couche mince ?

La chromatographie sur couche mince sert à séparer les espèces chimiques d'un mélange, puis à les identifier par comparaison avec des espèces de référence déposées sur la même plaque.

**3.2** Comment appelle-t-on le solvant ou mélange de solvants utilisé dans la cuve à chromatographie ?

C'est l'éluant (la phase mobile).

**3.3** Interpréter le chromatogramme pour les solutions $S_1$ et $S_2$.

Le dépôt (a), butanoate d'éthyle pur, donne une seule tache qui sert de référence.

Dépôt (b), solution $S_1$ : quatre taches, donc quatre espèces chimiques. La plus haute est au niveau de la tache de référence : l'extrait d'arôme contient bien du butanoate d'éthyle, mélangé à trois autres espèces.

Dépôt (c), solution $S_2$ : deux taches. L'une est au niveau de la référence : la synthèse a bien produit du butanoate d'éthyle. L'autre révèle une seconde espèce : l'ester obtenu n'est pas pur.

$S_1$ et $S_2$ contiennent toutes deux du butanoate d'éthyle ; $S_1$ contient trois autres espèces, $S_2$ une autre.

**COMPRENDRE**
C'est cohérent avec le texte : l'arôme est un mélange d'esters et d'acides, et l'estérification est limitée, il reste donc des réactifs. La seconde tache de (c) est à la hauteur d'une tache de (b).

**3.4** Déterminer la valeur du rapport frontal $R_f$ du butanoate d'éthyle dans les conditions de cette chromatographie.

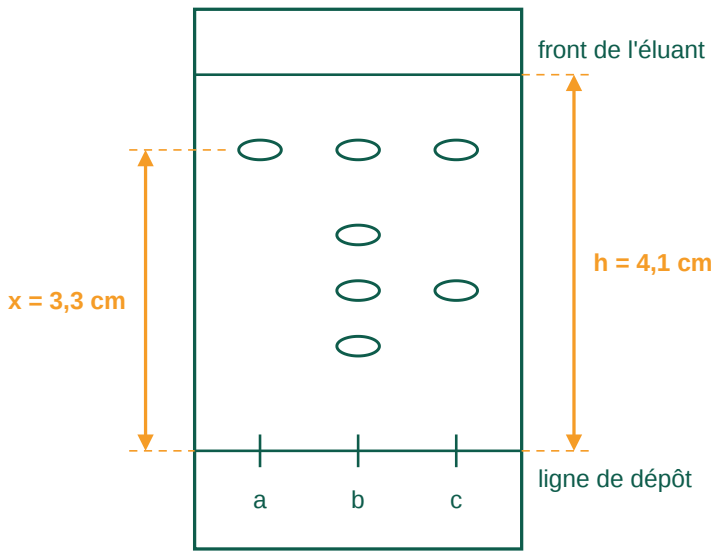
**Données utiles** $R_f = \frac{x}{h}$ ; mesures sur le chromatogramme du sujet imprimé : $x = 3{,}3$ cm ; $h = 4{,}1$ cm

On mesure à la règle, à partir de la ligne de dépôt : $x = 3{,}3$ cm jusqu'au centre de la tache du dépôt (a), et $h = 4{,}1$ cm jusqu'au front de l'éluant.

$$R_f = \frac{x}{h} = \frac{3{,}3}{4{,}1} = 0{,}80$$

$R_f = 0{,}80$

**PIÈGE**
Mesurer depuis le bas de la plaque au lieu de la ligne de dépôt, ou jusqu'au bord de la tache. $R_f$ est sans unité et toujours inférieur à 1.




**3.4** · Chromatogramme du sujet avec les mesures de $x$ et $h$

**À LA CALCULATRICE**

