

Synthèse de l'acétate d'isoamyle

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 21 juin 2020

D'après Physique-Chimie TS - Enseignement spécifique, coll. Dulaurans-Durupthy, éd. Hachette éducation

Les attendus du programme

Synthétiser des molécules, fabriquer de nouveaux matériaux

Notions et contenus	Compétences exigibles
Stratégie de la synthèse organique Protocole de synthèse organique : - identification des réactifs, du solvant, du catalyseur, des produits ; - détermination des quantités des espèces mises en jeu, du réactif limitant ; - choix des paramètres expérimentaux : température, solvant, durée de la réaction, pH ; - choix du montage, de la technique de purification, de l'analyse du produit ; - calcul d'un rendement ; - aspects liés à la sécurité ; - coûts.	Effectuer une analyse critique de protocoles expérimentaux pour identifier les espèces mises en jeu, leurs quantités et les paramètres expérimentaux. Justifier le choix des techniques de synthèse et d'analyse utilisées. Comparer les avantages et les inconvénients de deux protocoles.

Réponses aux questions

1. *A quelle catégorie appartient cette réaction ?*

Il s'agit d'une modification de chaîne et de groupes caractéristiques.

2. *Identifier les fonctions chimiques des réactifs et du produit organique formé.*

L'acide acétique possède une fonction acide carboxylique (groupement carboxyle). L'alcool isoamylique possède une fonction alcool (groupement hydroxyle). Le produit possède une fonction ester (groupement ester).

3. *Nommer les réactifs et le produit organique dans la nomenclature IUPAC.*

L'acide acétique est l'acide éthanoïque. L'alcool isoamylique est le 3-méthylbutan-1-ol. Le produit organique est l'éthanoate de 3-méthylbutyle.

4. *Observer les pictogrammes des réactifs utilisés. Rechercher les risques que peuvent présenter leur manipulation. Quelles sont les précautions à prendre ?*

L'alcool et l'ester sont inflammables. Il faut donc les éloigner de toute source de chaleur. De plus, l'alcool et l'acide acétique présentent des dangers pour la santé (le second est corrosif). Il faut donc manipuler avec des gants, une blouse, des lunettes de sécurité et sous hôte.

Synthèse

5. *L'APTS est un catalyseur, quel est son rôle ?*

L'APTS permet d'augmenter la vitesse de la réaction.

Remarque – Il permet plus précisément d'augmenter le caractère accepteur de doublets d'électrons de l'acide carboxylique.

6. *Quel est le rôle de la pierre ponce ?*

La pierre ponce permet d'améliorer l'ébullition en évitant la formation de grosses bulles et donc les projections sur les parois du ballon.

7. *Pour quelle raison chauffe-t-on le milieu réactionnel ? Pourquoi chauffe-t-on à reflux ?*

On chauffe le milieu réactionnel pour également augmenter la vitesse de la réaction. De plus, le fait de chauffer permet d'augmenter la miscibilité de l'acide acétique et de l'alcool initialement peu miscibles. Le reflux permet de ne pas perdre de la quantité de matière à cause de l'évaporation : les vapeurs formées se condensent dans le réfrigérant et retombent dans le ballon.

8. *Pourquoi refroidit-on ensuite le milieu réactionnel ?*

On refroidit le milieu réactionnel en fin de réaction d'une part pour ne pas se brûler, d'autre part pour diminuer la solubilité du produit dans la phase aqueuse.

9. *Si on augmentait nettement la durée du chauffage, resterait-il encore de l'acide acétique et de l'alcool isoamylique dans le milieu réactionnel ?*

La réaction est équilibrée et non totale (elle est écrite avec une double flèche). Le fait de chauffer plus fort ne permet donc pas de consommer tous les réactifs.

10. *Quel est le rôle d'une ampoule à décanter ?*

Une ampoule à décanter permet de séparer deux liquides immiscibles.

11. *Faire le bilan des espèces chimiques présentes dans la phase aqueuse et dans la phase organique.*

L'alcool et l'ester sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont donc dans la phase organique. L'acide acétique est très soluble dans l'eau. Il est donc dans la phase aqueuse, avec l'eau formée par la réaction.

Remarque – L'énoncé ne précise pas la solubilité de l'APTS dans l'eau.

On peut considérer que puisque qu'il s'agit d'un catalyseur, il est présent en très petites quantités. On peut donc négliger sa présence dans les deux phases. En pratique, l'APTS se trouve dans la phase organique.

12. *Prévoir les positions relatives de la phase organique et de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter. Justifier. Proposer une méthode expérimentale permettant de vérifier cette prévision.*

L'alcool isoamylique et le produit ont des densités de 0,81 et 0,87. On peut deviner que le mélange de ces deux composés possède une densité comprise entre 0,81 et 0,87 et donc inférieur à 1, la densité de l'eau. On en déduit que la phase organique se situe au-dessus de la phase aqueuse. Pour le vérifier, on pourrait ajouter une goutte d'eau dans l'ampoule et voir si elle coule jusque la phase du bas.

13. *Justifier la solubilité ou l'insolubilité, de l'acide acétique, de l'ester et de l'alcool dans l'eau.*

L'acide acétique est une molécule polaire. Elle est donc soluble dans l'eau. L'ester et l'alcool possèdent de longues chaînes carbonées hydrophobes. Ils sont donc insolubles dans l'eau.

14. a. *En exploitant le tableau de données, justifier le rôle joué par le chlorure de sodium.*

L'alcool et l'ester sont encore moins solubles dans l'eau salée que dans l'eau. L'ajout de chlorure de sodium permet donc de faire passer les restes d'alcool et d'ester dans la phase organique.

- b. *Comment s'appelle cette technique ?*

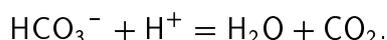
Cette technique est appelée relargage.

15. *Ecrire l'équation de la réaction qui a lieu lors du lavage.*

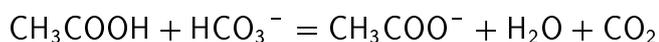
La demi-équation associée au couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est :



Celle associée au couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ est :



Le bilan de la réaction acido-basique est donc :



16. *Quel est le rôle du lavage de la phase organique avec la solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ?*

Les ions hydrogénocarbonates vont déprotoner les molécules d'acide acétique résiduelles présentes dans la phase organique. On forme alors l'anion CH_3COO^- encore plus polaire donc plus soluble dans l'eau. On peut ainsi éliminer toute trace d'acide acétique dans la phase organique.

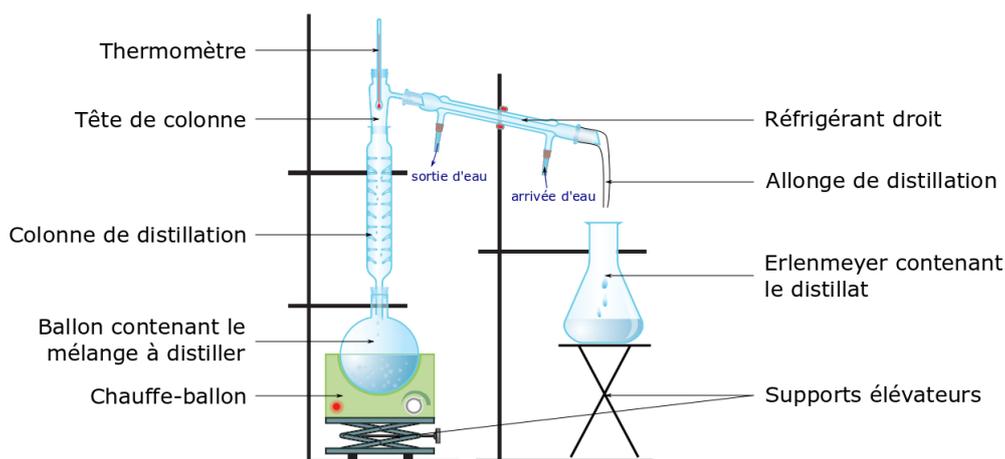
17. Pourquoi agite-t-on l'ampoule à décanter ? Pourquoi observe-t-on une surpression ?

On agite l'ampoule à décanter pour apporter de l'énergie aux molécules et remélanger partiellement les phases. Ainsi, les molécules présentes dans la "mauvaise phase" peuvent gagner la "bonne phase" et l'extraction liquide-liquide est meilleure. La surpression est due à la formation de dioxyde de carbone gazeux dans l'ampoule à décanter.

Danger ! NE JAMAIS FAIRE CETTE ETAPE EN TP!! Dans un erlenmeyer contenant la phase organique, faire l'ajout de la solution d'hydrogénocarbonate de sodium. Agiter fortement pour retirer tout le dioxyde de carbone et seulement après verser le milieu biphasique dans l'ampoule à décanter. Une ampoule ne peut supporter les surpressions dues au dégagement d'un gaz.

Purification

18. Le montage de distillation ci-après est incomplet. Reproduire le schéma, le légèrer et le compléter en justifiant les éléments ajoutés.



On ajoute une allonge de distillation pour éviter que les gouttes de distillat ne tombent à côté de l'erlenmeyer. On ajoute également un support élévateur pour ne pas que l'erlenmeyer tombe si la pince qui le tient lâche.

19. Quel est le rôle de cette distillation ? Expliquer brièvement le principe de la technique ainsi que la température à partir de laquelle on recueille le distillat.

La distillation permet de séparer le réactif encore présent dans la phase organique (l'alcool, et l'APTS!) du produit organique. Les composés du mélange vont s'évaporer tour à tour en fonction de leur température d'ébullition : d'abord l'alcool ($T_{eb} = 128^\circ\text{C}$), puis l'ester ($T_{eb} = 142^\circ\text{C}$). On recueille donc le distillat lorsque la température en tête de colonne indique 142°C .

20. Calculer le rendement de la synthèse dans l'hypothèse $m_p = 30,0\text{ g}$.

Le réactif limitant est l'alcool ($n_{alc} = 0,368$ mol contre $n_{ac} = 0,874$ mol). La quantité de matière de produit est $n_p = \frac{m_p}{M_p} = 0,230$. On en déduit le rendement de la synthèse : $\eta = \frac{n_p}{n_{alc}} = 62,7\%$.

Rappel – Pour calculer la quantité de matière de l'alcool et de l'acide carboxylique, il faut utiliser la formule :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{d \times \rho_{eau} \times V}{M} \quad (1)$$

Caractérisation

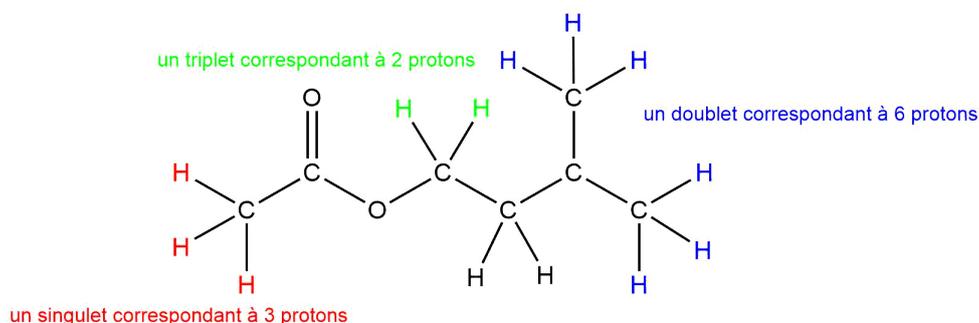
21. Vérifier que le spectre peut être celui de l'acétate d'isoamyle.

Le spectre IR présente une bande vers 1750 cm^{-1} caractéristique de la liaison C=O.

22. Pourquoi ce spectre permet-il d'affirmer qu'il ne reste plus d'alcool ou d'acide dans le distillat ?

La bande correspondant à la liaison C=O est trop haute en nombre d'onde pour un acide carboxylique ($\sigma = 1680-1710 \text{ cm}^{-1}$). De plus, on n'observe pas de bande large vers 3300 cm^{-1} caractéristique de la liaison O-H.

23. Attribuer les signaux du spectre RMN en justifiant la réponse.



Les protons en bleu sont tous équivalents, au nombre de six et voisins de deux protons en noir. Le signal correspondant est donc un triplet.

Les protons en rouge sont équivalents, au nombre de trois et voisins d'aucun proton. Le signal correspondant est un singulet.

Les protons en vert sont équivalents, au nombre de deux et voisins de deux protons en noir. Le signal correspondant est un triplet.