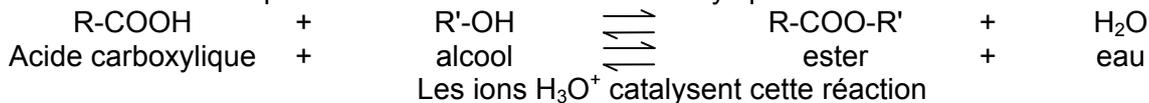


Les esters sont obtenus par réaction entre un acide carboxylique R-COOH et un alcool R'-OH selon l'équation :



Cette réaction d'estérification est lente et limitée comme la réaction inverse entre l'ester et l'eau qui s'appelle une hydrolyse.

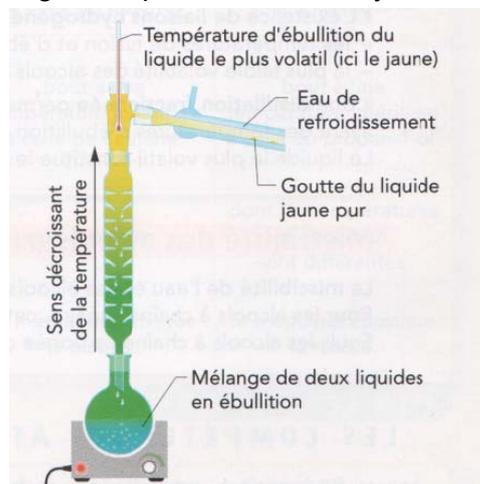
Dans le cas d'un mélange équimolaire d'alcool primaire et d'acide carboxylique, on obtient 67 % d'ester.

I. **Séparer les deux constituants liquides d'un mélange homogène.**

Le liquide obtenu après les étapes de synthèse de l'acétate d'isoamyle n'est pas pur.

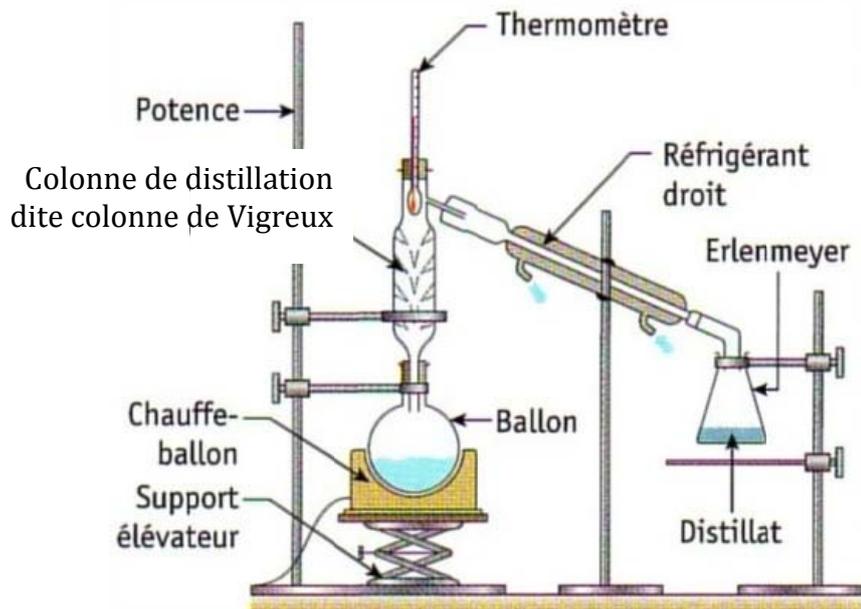
Une **distillation fractionnée** permet de séparer les constituants d'un mélange de liquides miscibles ayant des températures d'ébullition nettement différentes. Le liquide le plus volatil constitue **le distillat** et le liquide le moins volatil **le résidu**.

Composé	Température d'ébullition (°C)	Pictogrammes de sécurité
acide éthanoïque	118	
3-méthylbutan-1-ol	128,5	
éthanoate de 3-méthylbutyle	142	



Doc. 12 Principe de la distillation fractionnée. En s'élevant dans la colonne à distiller, le mélange est de plus en plus riche en constituant le plus volatil (jaune). Le liquide dans le ballon s'enrichit en constituant le moins volatil (bleu).

- Réaliser une distillation fractionnée du mélange obtenu par le groupe.
- Schématiser ce montage et décrire vos observations.



ou réfrigérant de Liebig

- Comment pourrait-on vérifier la pureté de l'ester obtenu ? Citer au moins une technique.

On peut réaliser une Chromatographie sur Couche Mince (CCM) en déposant à la fois l'ester pur commercial, l'alcool isoamylique commercial et notre ester sur la même plaque.

II. Augmenter le rendement d'une estérification

La réaction d'estérification est limitée car l'ester formé réagit avec l'eau formée également pour redonner l'alcool et l'acide. Les deux réactions estérification et hydrolyse ont lieu simultanément dans le ballon et l'état final est un état d'équilibre dans lequel les 4 espèces chimiques : acide, alcool, ester et eau sont présentes.

On reprend la même synthèse en remplissant le Dean Stark de cyclohexane, solvant apolaire de densité 0,78 qui n'intervient pas dans la réaction chimique.

Le chauffage du milieu réactionnel entraîne la formation d'un composé mixte (cyclohexane + eau), de température d'ébullition inférieure à celles de tous les autres constituants du mélange.

- **Noter vos observations du montage Dean-Stark en fonctionnement.**

Lors de son fonctionnement les vapeurs montent dans le réfrigérant puis se liquéfient et retombent dans le tube décanteur du Dean-Stark. On remarque alors qu'il y a décantation avec apparition de 2 phases. Lorsque le décanteur est rempli, le trop plein retombe dans le ballon, ce qui permet de garder suffisamment de solvant dans le ballon.

- **Expliquer comment ce montage permet d'améliorer le rendement de cette réaction d'estérification.**

La phase inférieure dans le décanteur est de l'eau. Cette eau est produite par la réaction. En extrayant cette eau du mélange réactionnel, ce montage permet d'éviter que la réaction d'hydrolyse (inverse de l'estérification) ait lieu. La réaction est donc beaucoup plus favorisée que sa réaction inverse et le rendement augmente. On dit que l'équilibre de la réaction a été modifié.

- **Est-il possible de savoir facilement quand la réaction est terminée ?**

On peut mesurer approximativement grâce aux graduations le volume d'eau produite au cours de la réaction. Lorsque ce volume n'évolue plus, la réaction est terminée.

- **Comment peut-on estimer la quantité de produit formé ?**

A partir du volume d'eau produite on peut déterminer la quantité d'eau produite et donc aussi la quantité d'ester produit.

- **Calculer le volume d'eau attendu pour 10g d'alcool isoamylique.**

L'équation de la réaction présentant une stœchiométrie de 1 pour tous les réactifs et tous les produits, la quantité de matière théorique des produits est égale à celle du réactif limitant introduit. La question suggère que c'est l'alcool isoamylique. D'où :

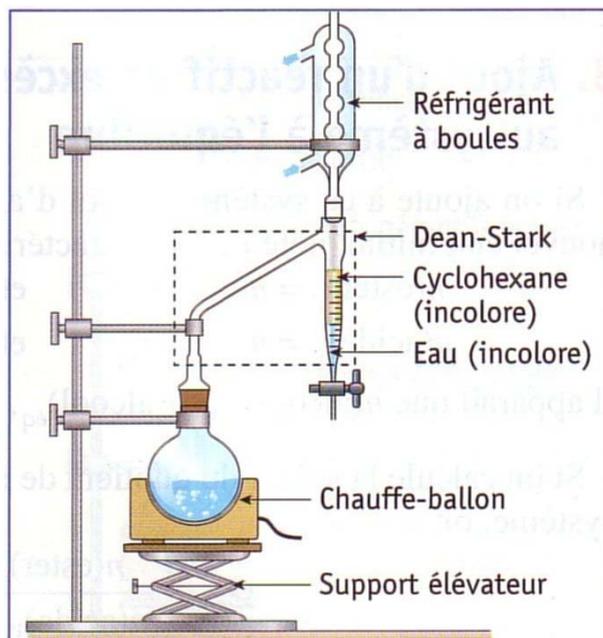
$$n_{\text{eau}} = n_{\text{alcool}} = \frac{m_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}}$$

Puis en considérant une masse volumique de l'eau $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g.mL}$, on obtient :

$$V_{\text{eau}} = \frac{m_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{n_{\text{eau}} \cdot M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{m_{\text{alcool}} \cdot M_{\text{eau}}}{\rho_{\text{eau}} \cdot M_{\text{alcool}}}$$

Application Numérique :

$$V_{\text{eau}} = \frac{10 \times 18}{1,00 \times 88} = 2 \text{ mL}$$



III. Analyse RMN ¹H de l'acétate de linalyle.

a) Etude préliminaire

Sont fournis en annexe 1 trois spectres RMN ¹H correspondant aux deux réactifs et au produit principal de la synthèse de l'acétate d'isoamyle, chacune des espèces étant pure.

- **Indiquer pour chaque spectre à quelle espèce chimique il correspond**

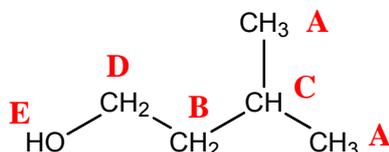
En comptant simplement le nombre d'hydrogènes indiqué par les valeurs d'intégration, on peut considérer que le 1^{er} spectre concerne 12 hydrogènes, le deuxième 14 H et le troisième 4 H. On a donc :

- 1- Alcool isoamylique
- 2- Acétate d'isoamyle
- 3- Acide éthanoïque

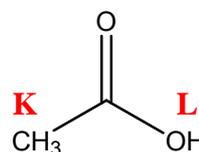
- **Pour chaque groupe de pics, indiquer sa multiplicité et en déduire le nombre d'hydrogènes voisins**

Spectre	Pic ou massif	Déplacement chimique (ppm)	Multiplicité	Nombre de voisins
1	A	0,9	2	1
1	B	1,4	4	3
1	C	1,8	9	8
1	D	3,5	3	2
1	E	3,6	1	0
2	F	0,9	2	1
2	G	1,5	4	3
2	H	1,8	9	8
2	I	2,2	1	0
2	J	4,2	3	2
3	K	2,3	1	0
3	L	11	1	0

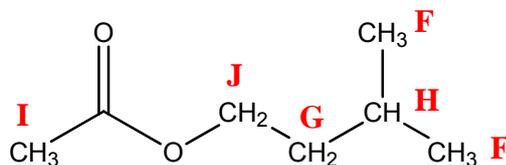
- **Représenter les molécules concernées en formule semi-développée.**



alcool isoamylique



acide éthanoïque



éthanoate d'isoamyle

- **Affecter chaque pic à un groupe d'hydrogène des formules (par exemple à l'aide de lettres)**

b) Etude du produit brut

On donne en annexe 2 le spectre RMN ^1H du produit brut obtenu avant distillation.

- **Comment peut-on justifier à partir du spectre que le produit n'est pas pur ?**

On remarque facilement que le spectre du brut est une composition des 3 spectres précédents. On a donc fait un spectre d'un mélange.

- **Indiquer pour chaque réactif, son taux par rapport au produit final ($\frac{n_{\text{réactif}}}{n_{\text{produit}}}$) en expliquant votre démarche.**

On peut se baser sur quelques pics pour trouver les proportions des composants du mélange :

Pic ou massif	Provenance	Déplacement chimique (ppm)	Intégration dans le spectre de l'espèce : e	Intégration dans le spectre du mélange : m	Rapport m/e
I	Ester	2,2	3	18	6
E	Alcool	3,6	1	1	1
L	Acide	11	1	1	1

On en déduit que dans le mélange on a 6 fois plus d'ester que d'alcool ou d'acide d'où :

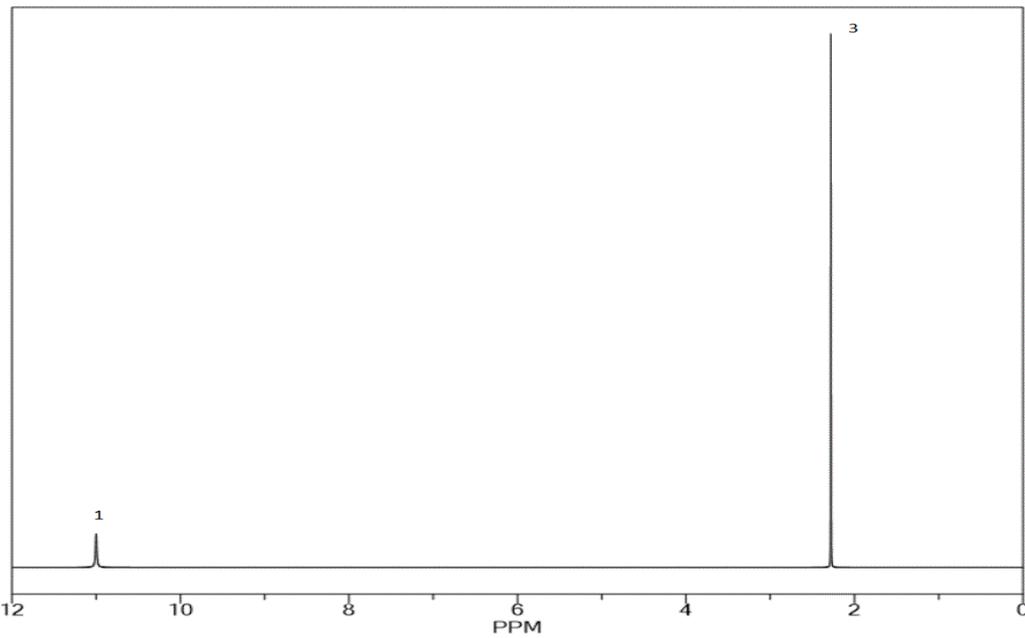
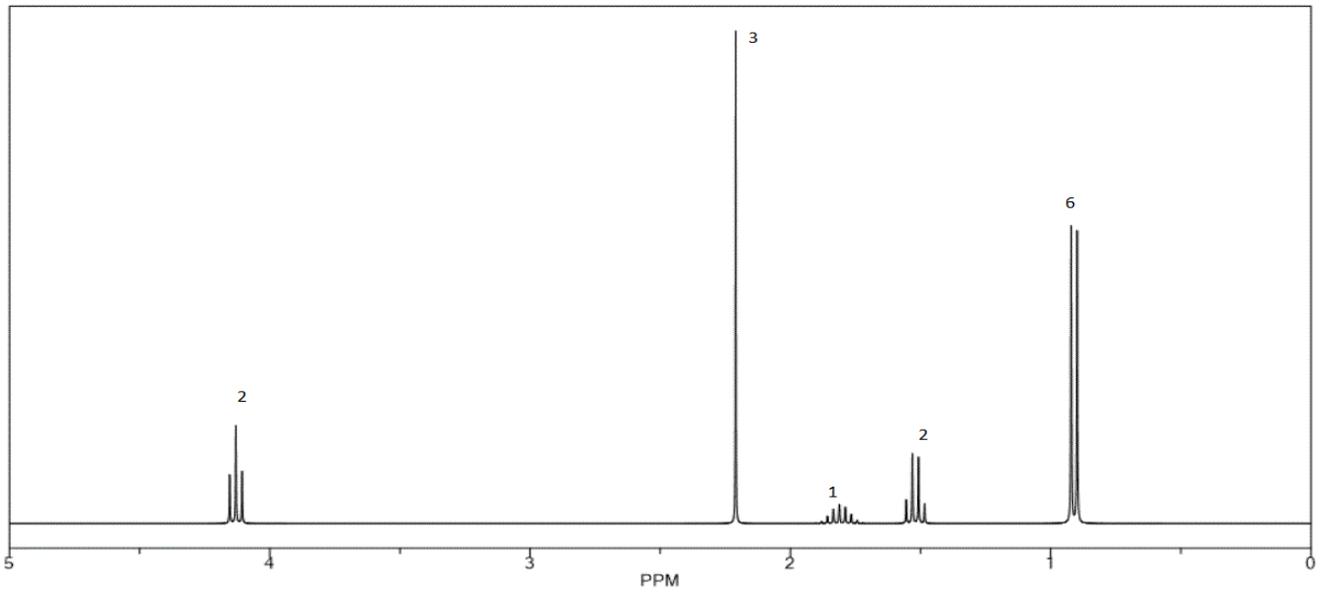
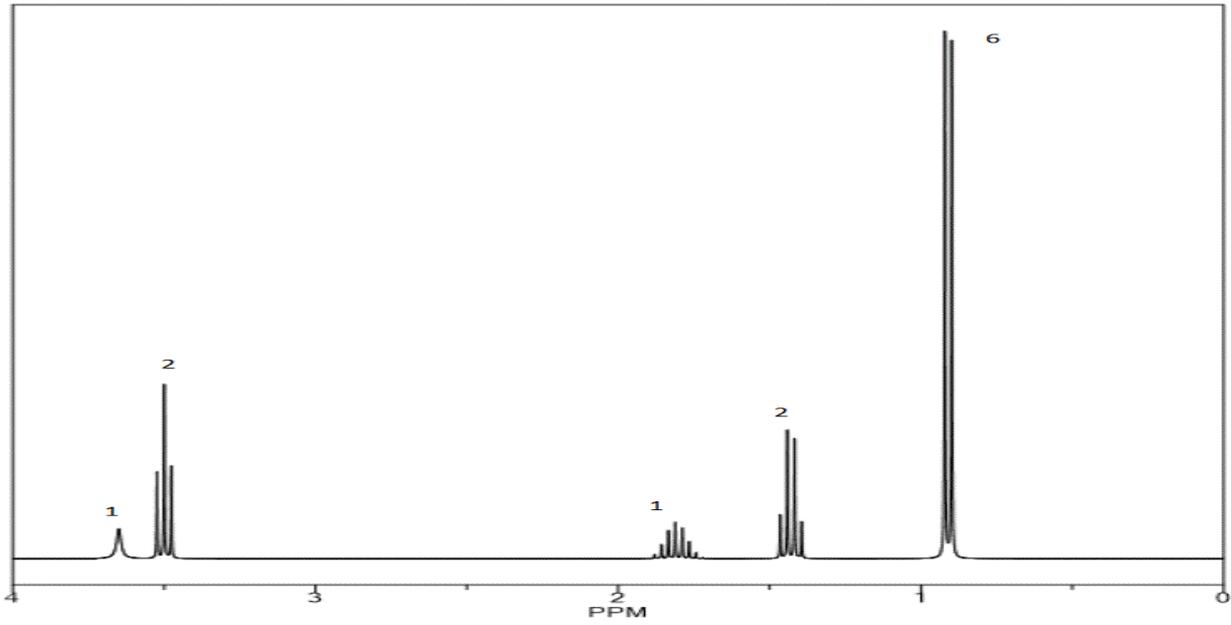
$$\frac{n_{\text{acide}}}{n_{\text{ester}}} = \frac{n_{\text{alcool}}}{n_{\text{ester}}} = \frac{1}{6}$$

- **En déduire le rendement de la réaction.**

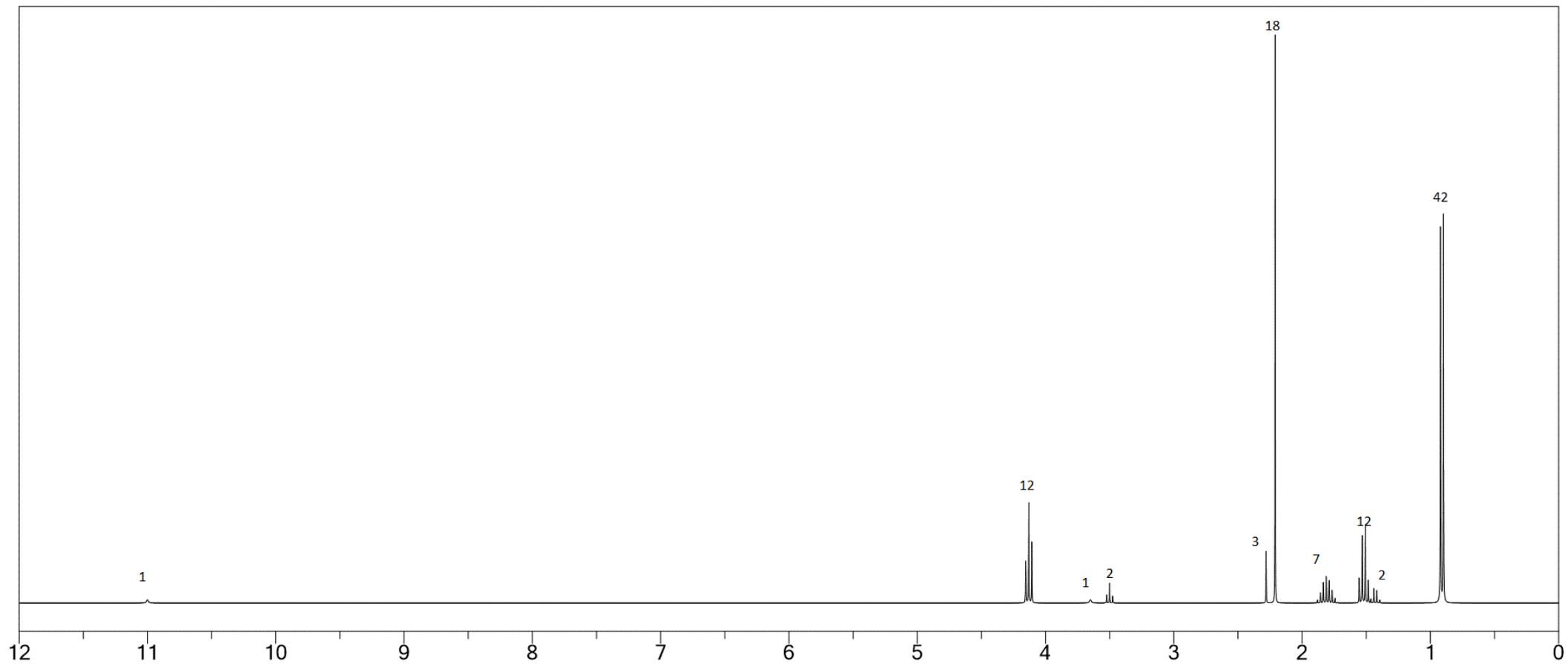
Le rendement de la réaction correspond au rapport entre la quantité d'ester obtenue et la quantité théorique attendue si tout l'alcool (considéré comme limitant) avait été transformé. Vu la stœchiométrie de 1 vue auparavant, la quantité théorique attendue est donc égale à la quantité d'ester obtenue plus la quantité d'alcool restante. On a donc :

$$\square = \frac{n_{\text{ester}}}{n_{\text{ester}} + n_{\text{alcool}}} = \frac{6}{7} = 86\%$$

Annexe 1



Annexe 2





Activité expérimentale : synthèse 2
Fiche matériel

Au bureau :

Lunettes de protection et gants
1 montage de distillation fractionnée
1 montage de Dean Stark
1 bicol
vidéo : spectre IR et RMN.mp4

Les mélanges des 2 groupes de l'AE20

Pour le Dean Stark :

- 10 g d'alcool isoamylique (12 mL)
- 8 g d'acide éthanoïque (6.5 mL)
- 0,5 g d'acide paratoluènesulfonique (APTS) (à défaut quelques gouttes d'acide sulfurique concentré)
- 30 à 35 mL de cyclohexane (2 x le volume du tube décanteur du Dean-Stark)