

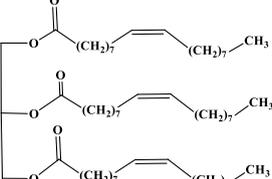
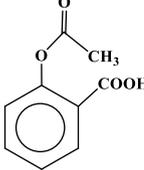
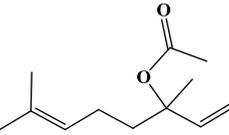
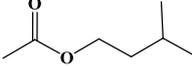
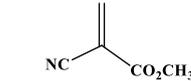
PC* 2024/2025

Bellevue

TP 9 : Synthèse et hydrolyse d'un ester

La fonction ester est très répandue dans le domaine du vivant et largement utilisée (principe actif de médicaments , cosmétiques , solvants , polymères) comme l'illustrent les exemples ci-dessous . La saponification reste une réaction essentielle des esters , elle est développée à l'échelle industrielle pour la fabrication des savons .

Exemples d'esters :

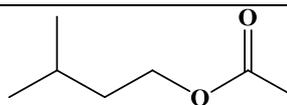
		 bergamote		
 Triglycérides		 Acétate de linalyle	 Acétate d'isoamyle , arôme de banane	 Acrylate de méthyle

Ce TP a pour objectifs de

- 1) Synthétiser un ester en optimisant les conditions .
- 2) Réaliser une saponification

1^{ère} partie : Synthèse de l'acétate d'isoamyle

L'acétate d'isoamyle dont la formule est donnée ci contre est largement utilisé dans la production d'arômes et de parfums artificiels, ce qui en fait un incontournable dans les secteurs de l'alimentation et des cosmétiques.



acétate d'isoamyle

La synthèse de cet ester est ici réalisée à partir d'acide acétique CH_3COOH .

I1. Ecrire l'équation bilan de la réaction modélisant la formation de cet ester et déterminer les volumes des réactifs à prélever pour obtenir 13 g de l'ester en considérant que le rendement de la réaction est de 95 % .

I2. La synthèse de l'ester est ici réalisée dans un montage de Dean Stark en présence d'APTS (Acide Para ToluèneSulfonique)

Préciser l'intérêt de ces conditions et proposer alors un solvant .

I3. Mise en œuvre expérimentale

♦ Première phase

① Mettre en place le montage de Dean-Stark .

② Dans le ballon monocol inclus dans le montage , introduire avec précaution les quantités de réactifs calculées à la question 1 en commençant par l'acide puis 10 mL de cyclohexane.

☞ **La moitié des groupes ajoutera 150 mg d'APTS et l'autre non .**

Vérifier que le tube décanteur est rempli avec le cyclohexane .

Mettre en route la circulation d'eau .

Porter le mélange à reflux .

Stopper la réaction lorsqu'il n'y a plus d'eau qui s'accumule dans le tube gradué de Dean-Stark. Noter le volume d'eau recueilli et le comparer au volume attendu . Cette étape devrait prendre de 40 à 50 minutes .

Laisser refroidir

♦ Deuxième phase

Ajouter 20 mL d'eau distillée , transférer la totalité du mélange réactionnel dans une ampoule à décanter , agiter et laisser décanter .

Séparer phase aqueuse et phase organique .

Laver la phase organique avec une solution d'hydrogénocarbonate à 10 %

Sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre , filtrer et évaporer le solvant sous pression réduite .

Evaluer la masse du produit brut recueilli .

Analyser ce protocole : préciser l'intérêt de chacune des étapes .

Réaliser un spectre IR du produit brut recueilli , commenter .

Déterminer le rendement en ester , conclure .

Annexe

Données :

	Densité (20°C)	T _{eb} (°C) P = 1,013 bar	M (g mol ⁻¹)	Solubilité Dans l'eau	Solubilité dans le cyclohexane	sécurité
CH ₃ COOH	1,05	118	60,0	Tres grande	bonne	
Alcool isoamylique	0,81	130	88,2	faible	forte	
ester	0,88	149	130,2	Très faible	Très forte	
APTS	1,24	186	190,2	Tres grande	nulle	
cyclohexane	0,78	81	84,2	nulle		

Deuxième partie : hydrolyse d'un ester

A- Obtention d'un savon .

La saponification est définie comme une transformation des matières grasses en savons par hydrolyse alcaline.

Dans le cadre du TP , la matière grasse est de l'huile d'olive dans laquelle on trouve des triglycérides issus principalement de l'acide oléique , acide gras monoinsaturé de formule $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$. Les triglycérides sont des esters du glycérol ou 1,2,3-propanetriol.

Mettre en œuvre le protocole expérimental suivant :

Dans l'erenmeyer fourni contenant environ 10 pastilles d'hydroxyde de sodium ou d'hydroxyde de potassium , introduire environ 5 mL d'eau distillée (!) et agiter de façon à ce que la dissolution soit pratiquement totale .

Ajouter 10 mL d'huile d'olive : le savon solide se forme -t-il ?

Ajouter alors 5 mL d'éthanol et agiter .

II1. Observer et interpréter : proposer une équation bilan pour la réaction modélisant la saponification réalisée , mettre en évidence la formule chimique du savon .

II2. L'analyse par spectroscopie IR permettrait-elle de vérifier que la transformation a bien eu lieu ?

II3. Un autre protocole expérimental est décrit l'annexe 1 . Faire un schéma annoté du montage , analyser ce protocole , interpréter en particulier l'intérêt d'utiliser du bromure de tétrabutylammonium et de la solution de NaCl saturée . On présentera la réponse sous forme de schéma .

B. Etude cinétique de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle

II4. On suppose que la vitesse de la réaction admet un ordre partiel par rapport à chacun des réactifs . En déduire l'expression de la loi de vitesse , on notera k la constante de vitesse. Rappeler de quelle grandeur dépend cette constante de vitesse.

II5. Proposer une méthode permettant de déterminer l'ordre global et un ordre partiel . Justifier que la conductimétrie est une méthode adaptée au suivi cinétique de la réaction.

II6. Préparation des solutions de réactifs

■ On dispose d'éthanoate d'éthyle dont les caractéristiques sont indiquées ci-dessous :

$CH_3COOC_2H_5$ Numéro CAS: 141-78-6	Poids moléculaire: 88,11 g/mol Point d'ébullition: 77,1 °C (1013 hPa) Point de fusion: -83 °C Densité : 0,902 (20 °C) Point éclair: -4 °C Pureté > 99%	
--	---	---

Préparer 250 mL d'une solution aqueuse d'éthanoate d'éthyle de concentration $C = 0,2 \text{ molL}^{-1}$. On désigne par S_a cette solution.

- Une solution de soude de concentration $C = 0,2 \text{ molL}^{-1}$ est fournie , elle est désignée par S_b

II7. Première expérience

Mettre en œuvre le protocole suivant :

- Dans deux béchers de 150 mL , introduire respectivement 50 mL des solutions S_a et S_b ; vérifier que les deux solutions sont à la même température .
- Placer le bécher contenant la solution de soude sur un agitateur magnétique , y plonger la cellule conductimétrique . Noter la valeur de la conductivité σ_{b1} de cette solution .
- Introduire rapidement les 50mL de la solution d'éthanoate d'éthyle dans le bécher , déclencher le chronomètre et noter la valeur de la conductivité σ_{01} juste après avoir réalisé le mélange .
- Relever les valeurs de la conductivité en fonction du temps sur une durée de 15 minutes et sauvegarder les résultats dans un fichier Experience1.rw3 .
- Conserver le mélange afin de pouvoir noter la conductivité $\sigma_{\infty 1}$ après une durée de l'ordre de 1 heure

Exploitation des résultats expérimentaux

Commenter les valeurs de σ_{b1} et σ_{01} .

Exprimer la conductivité du mélange réactionnel en fonction de l'avancement volumique de la réaction puis en fonction du temps pour un ordre global égal à 2 .

Exploiter les mesures expérimentales afin de vérifier cet ordre global et de déterminer la valeur de la constante de vitesse

II8. Deuxième expérience

Reprendre le protocole expérimental de la question 7 en mélangeant 50mL de la solution S_a et 5 mL de la solution S_b .

On notera σ_{b2} et σ_{02} et $\sigma_{\infty 2}$ les valeurs particulières de la conductivité .

Montrer que cette expérience permet de déterminer un ordre partiel , le faire et conclure .

II9. En vous inspirant des deux expériences précédentes , proposer une troisième expérience permettant de déterminer l'énergie d'activation .

Données :

- Conductivités molaires ioniques à dilution infinie à 25°C

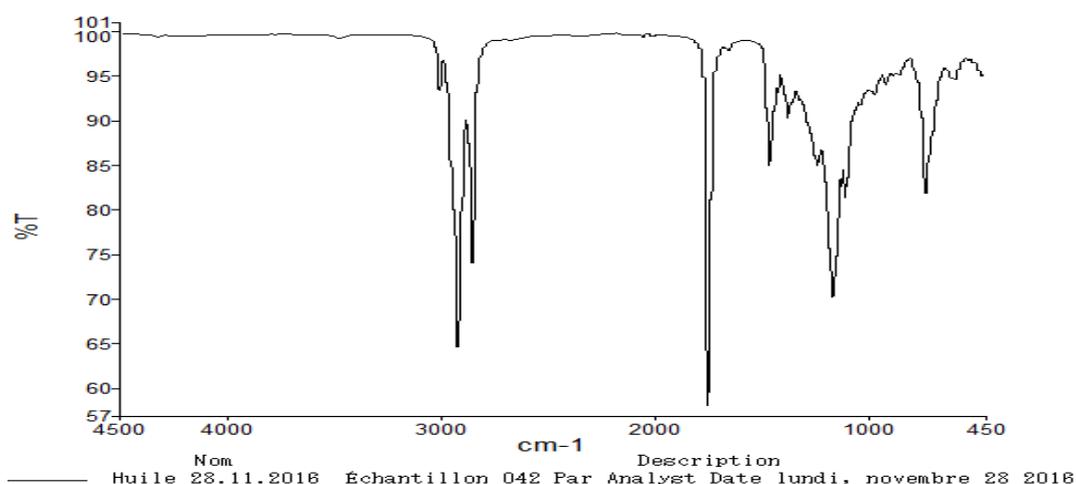
$$\lambda^\circ(\text{Na}^+) = 50,1 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad \lambda^\circ(\text{HO}^-) = 198,6 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1} \quad \lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 40,9 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

Annexe 1 .

◆ *Glossaire*

- Alcalin : synonyme désuet de basique
- Acide gras : acide carboxylique à chaîne aliphatique longue (4 à 36 atomes de carbone)
- Triglycérides : glycérides dans lesquels les trois groupes hydroxyle du glycérol sont estérifiés par des acides gras. Ils sont le constituant principal des graisses animales et de l'huile végétale.
- Glycérol : propan-1,2,3-triol

◆ Spectre IR de l'huile d'olive :



◆ Protocole expérimental n°2

- Dans un ballon tricol surmonté d'un réfrigérant, d'une ampoule de coulée et d'un thermomètre, introduire 10 g d'hydroxyde de sodium en pastilles, puis 30 mL d'eau. Agiter.
- Attendre que la température redescende à la température de la pièce, puis introduire 0,4 g de bromure de tétrabutylammonium
- Introduire enfin 40 g d'huile d'olive (assimilée à du trioléate de glycérol pur), puis chauffer à reflux sous agitation forte pendant 30 minutes.
- Laisser refroidir le milieu, puis verser le contenu du ballon dans un bécher contenant 100 mL de solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Le savon solide apparaît. Écraser les morceaux de savon. Filtrer sur Büchner.
- Introduire à nouveau le savon dans 100 mL de solution aqueuse saturée en chlorure de sodium. Agiter quelques minutes et filtrer sur Büchner.
- Rincer le solide avec de l'eau glacée. L'eau de rinçage doit avoir un pH voisin de 9.
- Le savon (oléate de sodium) est ensuite laissé dans une étuve à 60 °C jusqu'à ce que sa masse n'évolue plus. La masse finale de produit obtenu est de 24,1 g.

