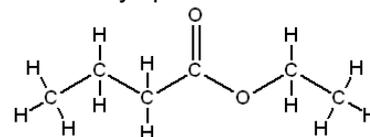
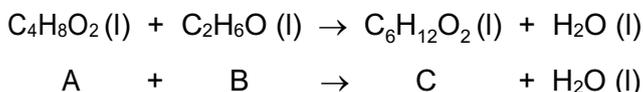


### Extraction et synthèse d'un arôme alimentaire

De plus en plus souvent des arômes naturels ou de synthèse sont utilisés dans l'industrie alimentaire et la parfumerie.

Le butanoate d'éthyle est une molécule présente dans les fruits et les boissons alcoolisées avec une odeur de fruit et plus particulièrement d'ananas. Pour des raisons économiques, cet arôme d'ananas des produits industriels est souvent d'origine synthétique. Dans ce but, la molécule est obtenue par la réaction entre un acide carboxylique et un alcool.

Cette transformation chimique est modélisée par la réaction d'équation suivante :



Formule développée de la molécule C appelée le butanoate d'éthyle

**L'objectif de l'exercice est de vérifier que cet arôme naturel se retrouve dans l'arôme de synthèse.**

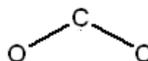
**Données :** - Classification périodique autorisée

- Caractéristiques des réactifs et des produits à 25 °C, dans le cas de cette synthèse de la molécule C.

La molécule B utilisée a pour nom éthanol. Sa formule brute est C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O.

Sa formule développée est donnée ci-dessous mais les liaisons avec les atomes d'hydrogène ont été effacées.

Figure 1. Formule développée incomplète de l'éthanol



|            | Formule brute                                 | Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> ) | Température d'ébullition (°C à P <sub>atm</sub> ) | Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> ) |
|------------|---|---------------------------------------|---|--------------------------------------|
| Molécule A | C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>  | 0,96                                  | 164   | 88,0                                 |
| Molécule B | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O               | 0,79                                  | 78,5  | 46,0                                 |
| Molécule C | C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub> | 0,91                                  | 54,3  | 74,0                                 |
| Eau        | H <sub>2</sub> O                              | 1,00                                  | 100,0   | 18,0                                 |

On dispose de trois solvants pour réaliser une extraction liquide /liquide de la molécule C :

le dichlorométhane, l'éthanol et le cyclohexane.

| solvant                             | eau    | éthanol           | cyclohexane  | dichlorométhane                          |
|-------------------------------------|--------|-------------------|--|--|
| solubilité de la molécule C         | faible | bonne             | moyenne  | bonne                                    |
| densité                             | 1,0    | 0,79              | 0,78   | 1,3                                      |
| miscibilité (solubilité) dans l'eau | /      | miscible          | non miscible   | non miscible                             |
| pictogramme                         |        | Inflammable :<br> | - Liquide très inflammable<br>- Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires<br>- Provoque une irritation cutanée<br>- Peut provoquer somnolence ou vertiges<br>- Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme<br> | - Susceptible de provoquer le cancer<br> |

#### 1. Quelques molécules présentes dans la synthèse de la molécule C.

1.1 . Sur la figure 1, compléter avec des atomes d'hydrogène la formule développée de l'éthanol.

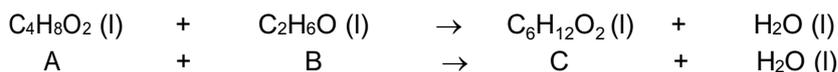
1.2 . Sur la figure 1, compléter cette formule développée afin d'obtenir la formule de Lewis de l'éthanol.

1.3 . A droite de la figure 1, écrire la formule de Lewis de la molécule d'eau.



Après une heure de chauffage, la quantité de matière en molécule C obtenue n'évolue plus.

3.2. Compléter le tableau d'avancement suivant (au niveau des pointillés) correspondant à la réaction supposée totale de la synthèse de la molécule C, en donnant les valeurs des quantités de matière à l'état initial et final.



|              |              |              |     |     |
|--------------|--------------|--------------|-----|-----|
| Etat initial | $n_0 = 0,20$ | $n_1 = 0,20$ | ... | ... |
| Etat final   | ...          | ...          | ... | ... |

Tous les nombres stœchiométriques sont égaux à 1.

3.2.1. À l'aide des données, déterminer le volume de l'espèce liquide (A) à utiliser lors de la synthèse, à partir des quantités de matière initiale des réactifs  $n_0 = n_{\text{ini}}$  (A) et  $n_1 = n_{\text{ini}}$  (B) mis en présence à l'état initial.

3.2.2. Déterminer la masse de molécule C obtenue attendue à l'état final, si on considère la réaction totale ?

#### 4. Séparation de l'acide carboxylique (molécule A) de l'arôme d'ananas (molécule C) synthétisé

Dans une ampoule à décanter, après avoir séparée la phase organique de la phase aqueuse, on peut essayer d'éliminer l'acide carboxylique (molécule A) encore présente avec l'arôme de banane (molécule C).

On ajoute alors, petit à petit, une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium ( $\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$ ) dans l'ampoule à décanter. Après chaque ajout, on agite, on dégaze et on laisse décanter.

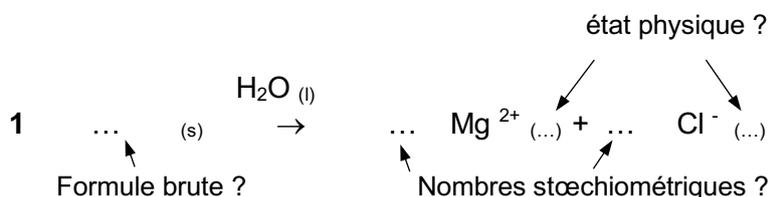
Cette réaction permet de transformer l'acide carboxylique  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \text{ (liq)}$  restant en ion benzoate  $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^- \text{ (aq)}$  qui va aller se réfugier dans la phase aqueuse. L'équation de réaction est :  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2 \text{ (liq)} + \text{HCO}_3^- \text{ (aq)} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2^- \text{ (aq)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} + \text{H}_2\text{O} \text{ (l)}$

4.1. Quel est le rôle des ions sodium  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  dans cette étape ?

4.2. Comment sait-on dans cette étape que tout l'acide carboxylique (molécule A) a réagi ?

4.3. Lors de l'étape suivante, on utilise du chlorure de magnésium pour sécher la phase organique.

Ce solide fixe l'eau lorsqu'il est ajouté au liquide humide. Le chlorure de magnésium agit avec rapidité et sa capacité d'absorption d'eau est excellente. Compléter l'équation de dissolution du chlorure de magnésium dans l'eau.



Lors de cette synthèse, après refroidissement, on récupère la phase organique ; elle est nommée solution S<sub>2</sub>.

## 5. Identification de la molécule C

### 5.1. Chromatographie sur couche mince (CCM)

Sur une plaque de silice sensible au rayonnement UV, on effectue trois dépôts :

(a) - solution contenant la molécule (C) seule

(b) - solution S<sub>1</sub>

(c) - solution S<sub>2</sub> diluée

Rappels :

*La phase organique de l'extraction (de la molécule C) a été conservée et appelée solution S<sub>1</sub>.*

*Lors de la synthèse (de la molécule C), après refroidissement, la phase organique a été récupérée et nommée solution S<sub>2</sub>.*

La plaque est révélée avec une lampe émettant des radiations ultraviolettes, on obtient le chromatogramme (Voir Figure 3).

Interpréter le chromatogramme pour les solutions S<sub>1</sub> et S<sub>2</sub>.

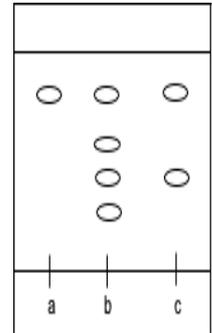


Figure 3. Chromatogramme obtenu

### 5.2. Autre technique ?

La technique pour obtenir la molécule C pure à partir de la *solution S<sub>2</sub>* utilise le montage 1

Donner le principe de cette technique appliquée au cas de la molécule C (on utilisera les résultats obtenus lors de la CCM et les données du tableau des caractéristiques des réactifs et des produits).

Nom :

Prénom :

Classe : ...

Date : ...

*La totalité du sujet sera rendu avec la copie. Vous devez répondre directement sur cet énoncé.*

|  |  |
|--|--|
|  |  |
|--|--|

## **Partie feuille de rédaction ou brouillon**

## (50) 2nd Correction Extraction et synthèse d'un arôme avec une odeur de fruit et plus particulièrement d'ananas

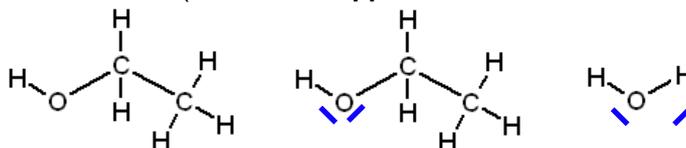
### 1. Quelques molécules présentes dans la synthèse de la molécule C.

1.1. (1) Sur la figure 1, compléter avec des atomes d'hydrogène la formule développée de l'éthanol.

1.2. (1) Sur la fig1, compléter cette formule développée afin d'obtenir la formule de Lewis (2 doublets non liants 2×0,5).

1.3. (2) A droite de la fig 1, écrire la formule Lewis de la molécule d'eau. (form. Développ + 2 doublets non liants 2\*0,5).

Figure 1. Formule développée incomplète de l'éthanol



### Page 1 - contexte et données – (4 mn) (4)

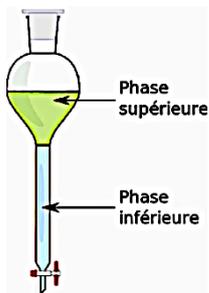
### 2. Extraction de l'arôme d'ananas (molécule C) d'un flacon du commerce

2.1. (4) Quel solvant choisiriez-vous parmi ceux du tableau pour extraire le maximum de molécules C ? Justifier.

Il faut choisir un solvant **non miscible (1)** (soluble) **dans l'eau (1)** et qui **solubilise plus fortement (1)** l'espèce à extraire **que l'eau (0,5)**. De plus, **on évitera le dichlorométhane** (car il est cancérigène), **choix cyclohexane (1)**

2.2. (4) Compléter le dessin de l'ampoule à décanter suivant en précisant le contenu (après agitation et décantation) de chacune des phases, si on utilise le solvant d'extraction que vous avez choisi dans la question précédente.

Si inversion solvant suivant densité : moitié des points sur Solvant et densité



Solvant (et sa densité) : **cyclohexane (1)**  
de densité  $d \sim 0,79$  (1)

Espèces dissoutes : **molécule C (1)**  
(arôme d'ananas) en grande quantité (0,5)

Solvant (et sa densité) : **eau (1)** de densité  
 $d \sim 1,0$  (1)

Espèces dissoutes : **molécule C (0,5)** (arôme d'ananas)  
En plus faible quantité que dans le cyclohexane (0,5) **alcool (0,5)**

Solvant (et sa densité) : **eau (1)**  
de densité  $d \sim 1,0$  (1)

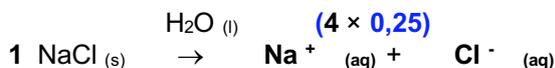
Espèces dissoutes : **molécule C (0,5)**  
(arôme d'ananas)

OU

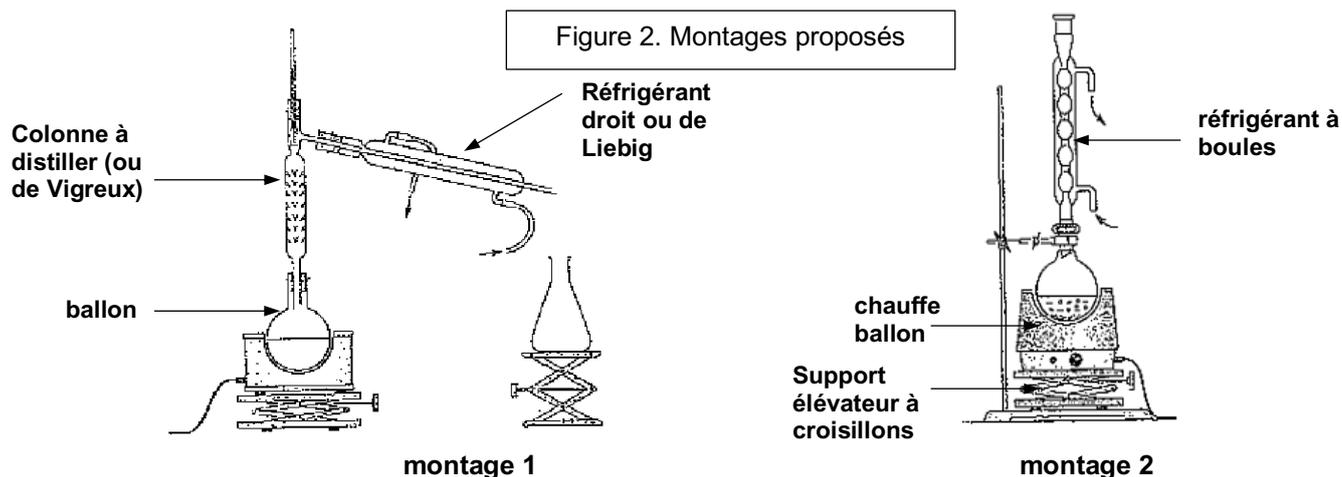
Solvant (et sa densité) : **dichlorométhane (1)**  
de densité  $d \sim 1,3$  (1)

Espèces dissoutes : **molécule C (0,5)**  
(arôme d'ananas) en grande quantité

2.3. (1) Compléter l'équation de dissolution du sel (chlorure de sodium) dans l'eau



### 3. Transformation utilisée lors de la synthèse de l'arôme d'ananas (molécule C) au laboratoire.



3.1.1. (1) Identifier le montage de chauffage à reflux : **montage 2**

3.1.2. (2) Nom des éléments fléchés sur le montage choisi. (colonne à distiller ou Vigreux / réfrigérant à boules 1 + 2 × 0,5).

3.1.3. (2) Donner 2 intérêts du chauffage à reflux.

Le ballon (+0,5) est le récipient contenant les réactifs (+0,5) (le solvant, le catalyseur, etc..)

Les espèces chimiques volatiles se vaporisent au cours du chauffage (+0,5), permettant d'accélérer la réaction chimique, le nombre de chocs entre molécules augmentant avec la température, **la vitesse de réaction** (de formation des produits) **augmente. (1)** La colonne à reflux - réfrigérant à boules- permet de liquéfier les vapeurs de réactifs (et produits) (+0,5) et de maintenir ceux-ci dans le mélange réactionnel, **sans perte de matière (1)**.

### Page 2 (14 mn)

## 2nd Correction Extraction et synthèse d'un arôme avec une odeur de fruit et plus particulièrement d'ananas

3.2. (3) Compléter le tableau d'avancement correspondant à la réaction supposée totale de la synthèse de la molécule C



|              |              |              |                 |            |
|--------------|--------------|--------------|-----------------|------------|
| Etat initial | $n_0 = 0,20$ | $n_1 = 0,20$ | $n_2 = 0$ (0,5) | 0(0,5)     |
| Etat final   | 0 (0,5)      | 0 (0,5)      | 0,20 (0,5)      | 0,20 (0,5) |

3.2.1. (5) À l'aide des données, déterminer le volume de l'espèce liquide (A) à utiliser, à partir des quantités de matière initiale des réactifs  $n_0 = n_{\text{ini}}$  (A) et  $n_1 = n_{\text{ini}}$  (B) mis en présence à l'état initial.

$$n_0 = m_0 / M_0 \text{ or } m_0 = \rho_0 \times V_0 \quad \text{d'où } V_0 = m_0 \times M_0 / \rho_0 = 0,20 \times 88,0 / 0,96 = 18,3 \text{ mL} \quad \text{3 chiffres significatifs}$$

(1) (1) (0,5) (0,5) (0,5) (0,5) (0,5)

3.2.2. (4) Déterminer la masse de molécule C obtenue attendue à l'état final, si on considère la réaction totale ?

$$m_{(\text{produit})} = m_3 = n_1 \times M_2 = 0,20 \times 74,0 = 14,8 \text{ g}$$

(0,5) (1) (0,5) (0,5) (0,5) (0,5) (0,5)

### 4. Séparation de l'acide carboxylique (molécule A) de l'arôme d'ananas (molécule C) synthétisé

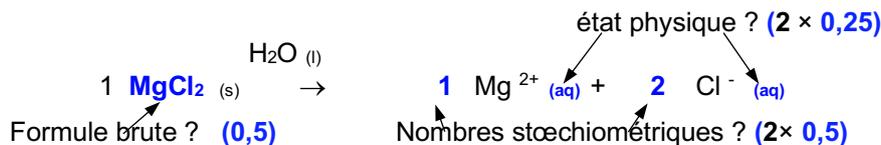
4.1. (2) Quel est le rôle des ions sodium  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  dans cette étape ?

Les ions sodium  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  sont ici **spectateurs (1)**, ils n'interviennent **pas dans l'équation de réaction (1)** (ni réactif ni produit) mais **permettent l'équilibre des charges électriques (+1)** et **augmente l'insolubilité (+1)** de l'arôme.

4.2. (2) Comment sait-on dans cette étape que tout l'acide carboxylique (molécule A) a réagi ?

**Tant que l'acide carboxylique est présent (0,5) et réagit**, il se **forme** en conséquence du **dioxyde de carbone (1)** à l'état **gazeux**. Tant qu'on ajoute l'ion hydrogénocarbonate et qu'**après agitation (+0,5)**, il se **forme (0,5) des bulles de gaz (0,5)**, l'acide est encore présent en solution et **n'a pas complètement réagi. (0,5)**

4.3. (2) Compléter l'équation de dissolution du chlorure de magnésium dans l'eau.



### Page 3 (16 mn)

#### 5.1. (9) Chromatographie sur couche mince (CCM)

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

Sur une plaque de silice sensible au rayonnement UV, on effectue trois dépôts :  
(a) - référence molécule (C) seule / (b) - solution  $S_1$  / (c) - solution  $S_2$  diluée

Une chromatographie permet :

- de **séparer (+0,5)** certaines **espèces chimiques (+0,5)**
- d'**identifier** des espèces chimiques (+0,5), si **références (1)** adaptées présentes aussi sur la ligne de dépôts.

On réalise une lecture verticale et horizontale.

**Verticale (1)** : la solution  $S_1$  fait apparaître **4 tâches (1)** donc **4 espèces chimiques (1)** ont été séparées par cette chromatographie. La solution  $S_1$  est un mélange (+0,5).

La solution  $S_2$  diluée fait apparaître **2 tâches (1)** donc est moins riche en espèces chimiques que l'extrait (+0,5).

**Horizontale (1)** : **Les solutions  $S_1$  et  $S_2$  contiennent la molécule C (1)** à l'odeur fruitée d'ananas (+0,5). En effet, pour la référence utilisée (+0,5), on voit **une tâche** au même rapport frontal (**même niveau accepté**) (1) **pour les 2 solutions (1)**.

5.2. (7) **Autre technique ?** La technique pour obtenir la molécule C pure à partir de la solution  $S_2$  utilise le montage 1  
Donner le principe de cette technique appliquée au cas de la molécule C (on utilisera les résultats obtenus lors de la CCM et les données du tableau des caractéristiques des réactifs et des produits).

**La solution  $S_2$  contient 2 espèces chimiques dont la molécule C (1)**. La 2<sup>ème</sup> espèce peut être soit la molécule A (l'éthanol) soit la molécule B (l'acide carboxylique) (+0,5). Logiquement, si on a éliminé l'acide, c'est plutôt l'alcool qui accompagne encore la molécule C (+0,5). On distille (1) alors le mélange (voir autre montage de la Figure 2). (+1)  
Les liquides vont être séparés (1) par leur différence (1) de température d'ébullition (1). La 1<sup>ère</sup> molécule à passer à l'état gaz sera C (1) ( $T_{\text{éb}} = 54,3 \text{ °C}$ ). (1) La température restera stable à cette valeur tant que toutes les molécules C ne sont pas passées à l'état gaz (+0,5). Elles passeront dans le réfrigérant et seront liquéfiées (+0,5).  
On obtiendra alors comme (premier) distillat (1) l'espèce recherchée lors de la synthèse.

