

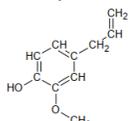
Synthèse chimique organique – Exercices – Devoirs

Exercice 1 corrigé disponible

L'huile essentielle des clous de girofle contient principalement de l'eugénol. L'eugénol est utilisé dans certains produits des domaines médical et dentaire en raison de ses propriétés antalgique et antiseptique.

Caractéristiques de l'eugénol (C₁₀H₁₂O₂):

T _f = -9°C	T _{eb} = 253°C	d = 1,06
Très peu soluble dans l'eau	Insoluble dans l'eau salée	Très soluble dans le dichlorométhane (d = 1,33)

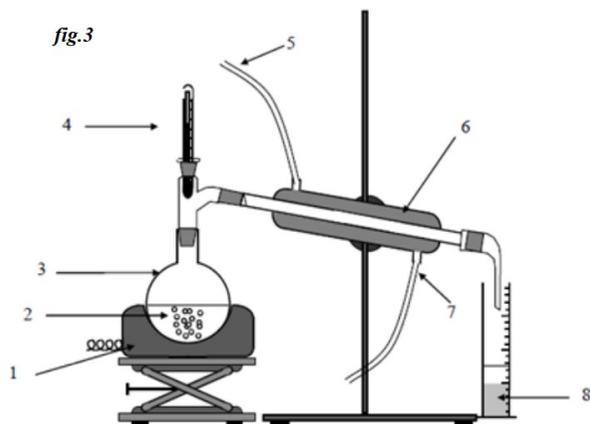


L'extraction obtenue grâce à une hydrodistillation puis une extraction par solvant.

Mode opératoire : Introduire dans un ballon de 250 mL, 10 g de clous de girofle broyés et 120 mL d'eau environ. Réaliser le montage d'hydrodistillation et chauffer (ébullition modérée) jusqu'à recueillir environ 80 mL de distillat. Procéder à un relargage : ajouter au distillat une spatule de chlorure de sodium (sel). Agiter jusqu'à dissolution. Verser le distillat dans une ampoule à décanter. Agiter et laisser décanter. Ajouter 15 mL de dichlorométhane dans l'ampoule à décanter. Agiter en effectuant, de temps à autre, un dégazage. Laisser décanter. Extraire la phase organique.

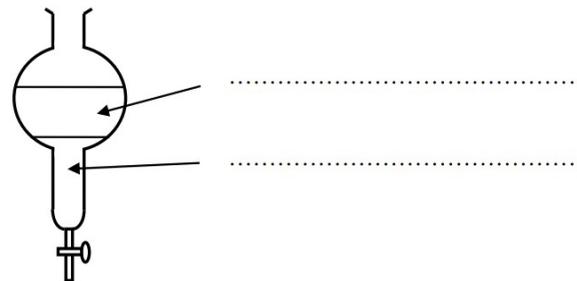
1. Compléter la légende de la figure 3 en annexe.	*		*
2. Barrer les propositions qui ne conviennent pas pour expliquer l'hydrodistillation :			
Etape 1 : Les clous de girofle contenant l'eugénol sont placés dans de l'eau puis chauffés progressivement jusqu'à porter le mélange à l' <u>ébullition / la fusion</u> . Il s'agit d'une <u>infusion / décoction</u> .	*		*
Etape 2 : En se <u>vaporisant / condensant</u> , l'eau entraîne l'huile essentielle. Les vapeurs arrivent dans le réfrigérant où elles <u>fusionnent / se condensent</u> . Elles s'écoulent à l'état liquide et forment le <u>filtrat / distillat</u> .	*		*
3. Etape 3 : Justifier l'intérêt de réaliser un relargage ?	*		*
4. Etape 4 : a) Quelle doit être la caractéristique du dichlorométhane vis-à-vis de l'eau pour que l'extraction par solvant soit possible ?	*		*
b) Sur la figure 4 en annexe, situer la phase organique dans l'ampoule à décanter et indiquer ce qu'elle contient. Ajouter le nom de l'autre phase liquide observée dans l'ampoule à décanter.	*		*

fig.3



- 1 : chauffe-ballon
 2 : mélange : clous de girofle + eau
 3 : ballon
 4 : thermomètre
 5 :
 6 :
 7 :
 8 :

fig.4



Exercice 2 corrigé disponible

Pendant très longtemps le café a été décaféiné par extraction de la caféine à l'aide du trichlorométhane (chloroforme). La solubilité de la caféine dans l'eau à 25°C est de 22 g/L tandis que 5,5 mL de chloroforme permet de dissoudre au maximum 1,0 g de caféine.

Données : trichlorométhane (ou chloroforme)	
formule brute	CHCl ₃
température de fusion	- 63,5 °C
température d'ébullition	61,3 °C
masse volumique	1,5 g.cm ⁻³
solubilité dans l'eau	8 g/L
Pictogramme de sécurité / Système général harmonisé	Xn /

Rappel : 1 mL = 10⁻³ L

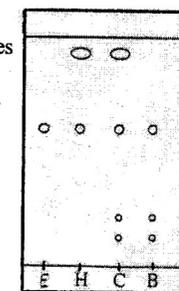
1. Quel est l'état physique du trichlorométhane à 25 °C. Justifier à l'aide du tableau de données.	*		*
2. Calculer en g/L, la solubilité de la caféine dans le trichlorométhane et la comparer avec sa solubilité dans l'eau. Le résultat est-il cohérent avec la méthode d'extraction évoquée ?	*	*	*
3. Pour quelle raison a-t-on abandonné l'extraction de la caféine par le trichlorométhane ?	*		*

Exercice 3 corrigé disponible

On place dans une cuve de chromatographie, une plaque sur laquelle a été déposée des microgouttes de : dépôt E : estragole pur ; dépôt H : phase organique obtenue par hydrodistillation des feuilles d'estragon ; dépôt C : essence d'estragon du commerce ; dépôt B : essence de basilic du commerce. Après révélation aux ultraviolets, on obtient ceci :

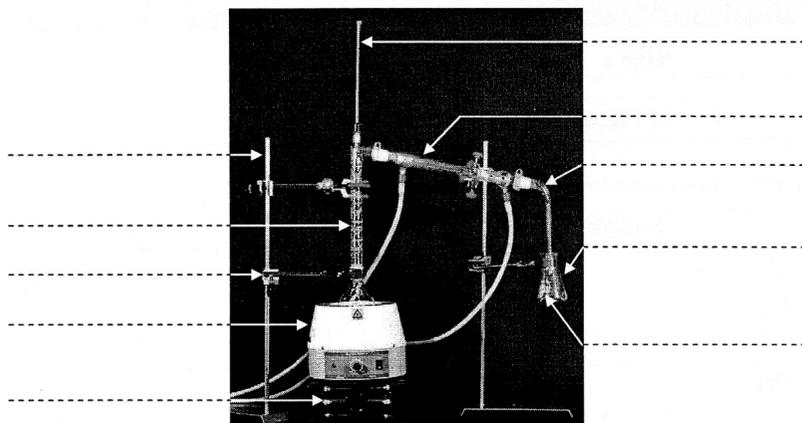
Questions

- Annoter le chromatogramme et expliquer brièvement la méthode de chromatographie.
- Citer une autre méthode pour révéler un chromatogramme.
- Les espèces E, H, C et B sont-elles pures ? Pourquoi ?
- Calculer le rapport frontal pour le dépôt E. Calculer les rapports frontaux pour le dépôt H ?
- La phase organique contient-elle de l'estragole ? Pourquoi ?



Exercice 4 corrigé disponible

Légender le schéma et précisez le sens des entrées et sortie d'eau.



Quel est le rôle du support élévateur ?

Quel est le rôle de la pierre ponce ?

Exercice 5 corrigé disponible

Un mélange hétérogène contient de l'eau, de l'éthanol et de l'octan-1-ol.

Le tableau ci-dessous vous donne quelques caractéristiques physiques de ces trois espèces :

Espèces	Température d'ébullition	Masse volumique
Eau	100°C	1 g.mL ⁻¹
Ethanol	79°C	0,789 g.mL ⁻¹
Octan-1-ol	165°C	0,824 g.mL ⁻¹

Pourquoi le mélange est-il hétérogène ? Justifiez à l'aide de votre cours :

Proposer un mode opératoire permettant d'extraire l'octan-1-ol du reste du mélange :

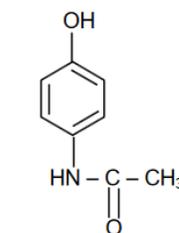
Proposer un mode opératoire permettant de séparer l'eau de l'alcool :

Exercice 6 corrigé disponible

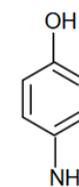
Le paracétamol est un médicament qui se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques.

Il est dépourvu d'action anti-inflammatoire, mais ne présente pas les contre-indications de l'aspirine.

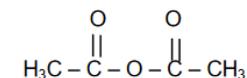
On l'obtient par réaction entre le para-aminophénol et l'anhydride éthanoïque en milieu aqueux.



Paracétamol



Para-aminophénol



Anhydride éthanoïque

Données :

Para-aminophénol : $M(\text{para-aminophénol}) = 109 \text{ g.mol}^{-1}$
 $T_{\text{fus}} = 187 \text{ °C}$
solubilités dans l'eau: 0,8 g dans 100 g à 20 °C
8,5 g dans 100 g à 100 °C

Paracétamol : $M(\text{paracétamol}) = 151 \text{ g.mol}^{-1}$
 $T_{\text{fus}} = 170 \text{ °C}$
solubilités dans l'eau: 1 g dans 100 g à 20 °C
25 g dans 100 g à 100 °C

Anhydride éthanoïque : $M(\text{anhydride éthanoïque}) = 102 \text{ g.mol}^{-1}$
 $T_{\text{fus}} = -73 \text{ °C}$
masse volumique: 1,082 g.mL⁻¹

1. Synthèse du produit brut.

Dans un ballon à trois cols (ou tricol), muni d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule de coulée, introduire 10,0 g de para-aminophénol.

Sous vive agitation, introduire rapidement 30 mL d'eau puis un peu plus lentement 12,0 mL d'anhydride éthanoïque.

Porter l'ensemble à reflux pendant environ 20 minutes.

Refroidir puis transvaser dans un bécher.

Refroidir alors dans un bain de glace : le paracétamol précipite.

Filtrer sous vide et laver à l'eau glacée.

Essorer et sécher sur papier filtre.

Placer le produit brut humide obtenu à l'étuve à 80 °C : on obtient alors une masse de produit brut sec P : $m_p = 10,8 \text{ g}$.

- 1.1. Réécrire la formule semi-développée de l'anhydride éthanóique et entourer le groupe anhydride.
- 1.2. Réécrire la formule semi-développée du paracétamol et entourer le groupe amide.
- 1.3. Lequel des deux montages suivants est un montage à reflux ? Comment se nomme l'autre montage ?



- 1.4. À partir des données physico-chimiques :
 - 1.4.1. Justifier l'état physique du para-aminophénol avant d'être versé dans le ballon à trois cols (ou tricol).
 - 1.4.2. Justifier l'apparition du précipité de paracétamol lors du refroidissement dans le bain de glace.
- 1.5. Légender le schéma de l'ensemble de filtration sous vide représenté en **Annexe 2**.
- 1.6. Suivi de réaction.

$$\text{Para-aminophénol} + \text{Anhydride éthanóique} = \text{Paracétamol} + \text{Acide éthanóique}$$

$$\text{C}_6\text{H}_7\text{NO} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 = \text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$$
 - 1.6.1. Montrer que les quantités initiales de réactifs sont :

$$n_{\text{anhydride éthanóique}} = 1,27 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{para-aminophénol}} = 9,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$
 - 1.6.2. Compléter alors le tableau descriptif de la réaction en **Annexe 3**.
 - 1.6.3. En utilisant ce tableau, préciser quel est le réactif limitant. **Justifier**.
 - 1.6.4. A partir de ce tableau, déduire la quantité de matière théorique n_{th} de paracétamol susceptible d'être obtenue.
- 1.7. Calcul du rendement de la synthèse.
 - 1.7.1. Calculer la quantité de matière n_p de paracétamol réellement obtenue.
 - 1.7.2. En déduire le rendement η de cette synthèse.

2. Purification du paracétamol :

À partir du produit brut sec P, on réalise deux parts P_1 et P_2 de masse identique.

On souhaite recristalliser la part P_2 .

- 2.1. Décrire le protocole permettant de réaliser cette recristallisation dans l'eau ?
- 2.2. Après avoir recristallisé cette part P_2 , on la place à l'étuve à 80°C et on obtient une masse: $m_{P_2}=4,2 \text{ g}$.
 - 2.2.1. Calculer le nouveau rendement η' de cette synthèse, après cette purification.
 - 2.2.2. Comparer η' et η .
 - 2.2.3. Quel est le vrai rendement en paracétamol ? **Justifier votre réponse**.

3. Analyse par chromatographie sur couche mince des produits obtenus.

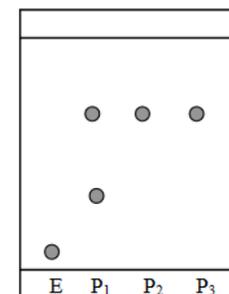
Mode opératoire :

Sur une plaque de silice sensible aux UV on effectue les dépôts suivants :

- paraminophénol (E) en solution dans l'éthanol ;
- paracétamol brut (P_1) en solution dans l'éthanol ;
- paracétamol purifié (P_2) en solution dans l'éthanol ;
- paracétamol issu d'un comprimé pharmaceutique (P_3) en solution dans l'éthanol ;

L'éluant est un mélange organique complexe.

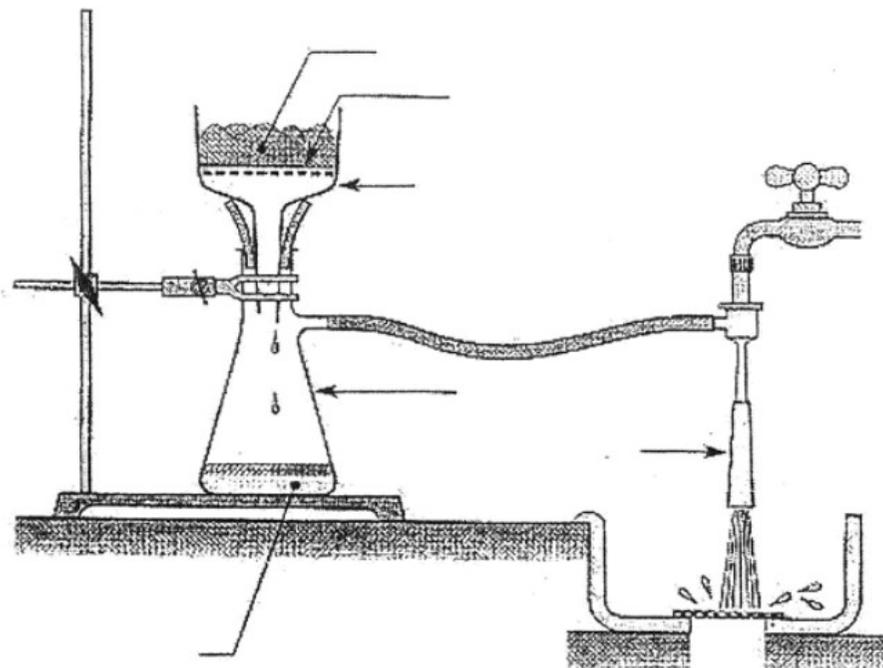
Après révélation, on obtient le chromatogramme suivant:



3.1. Interpréter le chromatogramme ci-dessus.

3.2. Peut-on utiliser la chromatographie sur couche mince pour vérifier la pureté du paracétamol?

Annexe 2 : À rendre avec la copie



Annexe 3 : À rendre avec la copie

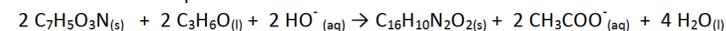
	Para-aminophénol C_6H_7NO	+	Anhydride éthanoïque $C_4H_6O_3$	=	Paracétamol $C_8H_9NO_2$	+	Acide éthanoïque $C_2H_4O_2$
État initial (valeurs en mol)	$9,17 \cdot 10^{-2}$		$1,27 \cdot 10^{-1}$				
État intermédiaire (en fonction de x)							
État final (en fonction de x_{max})							
État final (valeurs en mol)							

Exercice 7 corrigé disponible

L'indigo est l'un des plus anciens colorants connus (il a été identifié sur des bandelettes de momies) et il reste aujourd'hui très employé ; la mode des jeans, depuis les années 1960, lui ayant redonné une nouvelle jeunesse. C'est en 1850 que le californien Levi Strauss fabriqua le premier blue-jean, taillé dans la toile de tente et teint en bleu de Gènes à l'aide de l'indigo.

La #TeamPhys désire fabriquer de l'indigo pour teindre l'un de ses jeans. Après quelques recherches sur Internet, elle trouve un protocole lui permettant de réaliser cette opération.

L'indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) peut-être synthétisé à partir de 2-nitrobenzaldéhyde ($C_7H_5O_3N$), d'acétone (C_3H_6O) et d'ions hydroxyde (HO^-) selon la réaction d'équation :



La synthèse est réalisée avec une masse $m_1 = 1,00$ g de 2-nitrobenzaldéhyde solide ($C_7H_5O_3N$), un volume $V_2 = 20,0$ mL d'acétone (C_3H_6O) et un volume $V_5 = 2,5$ mL d'une solution aqueuse contenant des ions hydroxyde (HO^-) et des ions sodium (Na^+). La concentration en ions hydroxyde (ainsi que celle en ions sodium) vaut $c_5 = 4,0$ mol.L⁻¹.

Données : $M(H) = 1,00$ g.mol⁻¹ ; $M(C) = 12,0$ g.mol⁻¹ ; $M(N) = 14,0$ g.mol⁻¹ ; $M(O) = 16,0$ g.mol⁻¹
 $M(C_{16}H_{10}N_2O_2) = 262,0$ g.mol⁻¹

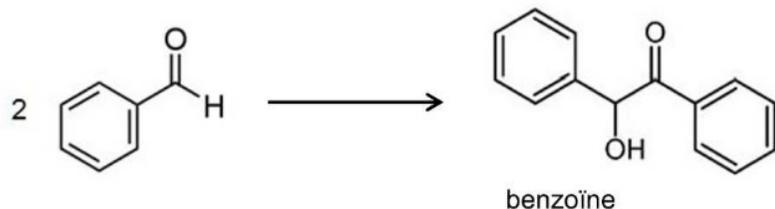
- 1) L'ion éthanoate (CH_3COO^-) est-il un réactif ou un produit ? Justifier votre réponse.
 - 2) Quelle(s) est (sont) le ou les nom(s) et les formule(s) de(s) espèce(s) chimique(s) spectatrice(s) ?
 - 3) Calculer les quantités de matière de 2-nitrobenzaldéhyde et des ions hydroxyde à l'état initial.
 - 4) Déterminer l'avancement maximal de cette réaction. *Vous pourrez vous aider du tableau d'avancement si besoin. L'acétone étant introduit en excès, il ne faudra pas en tenir compte pour déterminer l'avancement maximal.*
 - 5) En déduire le réactif limitant.
 - 6) Déterminer les quantités de matière des réactifs (sauf l'acétone) à l'état final.
 - 7) Déterminer les quantités de matière d'indigo et d'ions éthanoate formés à l'état final.
 - 8) Calculer la masse d'indigo formé à l'état final.
 - 9) Calculer la concentration molaire des ions éthanoate à l'état final.
10. La masse d'indigo réellement obtenu est $m=532$ mg ; calculer le rendement de la synthèse.

Exercice 8 corrigé disponible

La benzoïne est une molécule utilisée dans de nombreux domaines de l'industrie chimique, en pharmacologie et cosmétique par exemple.

Le but de cet exercice est d'étudier trois protocoles de synthèse de la benzoïne à partir du benzaldéhyde et de les comparer, au regard de la chimie verte.

L'équation de la réaction de synthèse est représentée ci-dessous :



Données :

Espèce chimique	Caractéristiques	Pictogramme de sécurité
Benzaldéhyde 	<ul style="list-style-type: none"> - $T_{\text{fusion}} = -26$ °C - $T_{\text{ébullition}} = 179$ °C - Masse volumique à 20°C : $\rho = 1,04$ g.mL⁻¹ - Légèrement soluble dans l'eau - Soluble dans l'éthanol - Masse molaire : 106 g.mol⁻¹ 	

Benzoïne 	<ul style="list-style-type: none"> - $T_{\text{fusion}} = 137$ °C - Peu soluble dans l'eau - Légèrement soluble dans l'éthanol - Masse molaire : 212 g.mol⁻¹ 	
Cyanure de potassium KCN	<ul style="list-style-type: none"> - $T_{\text{fusion}} = 635$ °C - Donne des ions K^+ et CN^- par dissolution dans l'eau - Soluble dans l'eau et l'éthanol - Masse molaire : 65 g.mol⁻¹ 	<p>En milieu acide, un dégagement gazeux de HCN (gaz toxique)</p>
Thiamine (vitamine B1) 	<ul style="list-style-type: none"> - $T_{\text{fusion}} = 248$ °C (décomposition) - Soluble dans l'eau et l'éthanol. - Masse molaire : 265 g.mol⁻¹ 	
Éthanol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	<ul style="list-style-type: none"> - $T_{\text{fusion}} = -114$ °C - $T_{\text{ébullition}} = 78$ °C - Masse volumique à 20 °C : $\rho = 0,79$ g.mL⁻¹ - Masse molaire : 46,1 g.mol⁻¹ 	

1. Les molécules intervenant dans la synthèse

Recopier l'équation de la réaction de synthèse.

Entourer les groupes caractéristiques du réactif et du produit, puis nommer les fonctions correspondantes.

2. La méthode ZININ 1839

La méthode ZININ est l'une des premières méthodes de synthèse de la benzoïne à partir du benzaldéhyde, utilisant les ions cyanure comme catalyseurs.

Protocole de la synthèse :



Travailler sous une hotte aspirante.
Porter constamment une paire de gants de protection.
Récupérer les déchets dans un récipient de stockage approprié.

- ① Dans un ballon à fond rond de 250 mL équipé d'un réfrigérant, introduire environ 20 mL d'éthanol, 15,0 mL de benzaldéhyde et 15,0 mL d'une solution aqueuse à 10% en cyanure de potassium.
- ② Chauffer à reflux durant 30 minutes.
- ③ Refroidir le ballon et son contenu dans un mélange (eau + glace + sel) : la benzoïne cristallise.
- ④ Filtrer sur filtre Büchner.
- ⑤ Laver le résidu solide avec 50 mL d'eau distillée glacée.
- ⑥ Essorer et sécher à l'étuve réglée à 100 °C pendant 20 minutes.
- ⑦ Recristalliser le produit brut dans l'éthanol.
- ⑧ Filtrer sur filtre Buchner.
- ⑨ Essorer et sécher à l'étuve réglée à 100 °C durant 20 minutes.
- ⑩ Mesurer la température de fusion et la masse de benzoïne solide obtenue.

Résultats : $T_{\text{fusion}} = 137 \text{ }^\circ\text{C}$
 $m_{\text{obtenue}} = 7,81 \text{ g}$

2.1. Analyse du protocole de synthèse.

2.1.1. Justifier les mesures de sécurité préconisées.

2.1.2. Dans un protocole de synthèse apparaissent quatre étapes :
 synthèse — séparation — purification — identification.

Repérer ces différentes étapes successives dans les opérations du protocole de synthèse de la benzoïne notées de ① à ⑩.

2.1.3. Justifier le choix de la température de l'étuve.

2.2. Rendement de la synthèse.

2.2.1. Montrer que la masse maximale $m_{\text{théorique}}$ de benzoïne que l'on peut former à l'issue de la synthèse vaut : $m_{\text{théorique}} = 15,6 \text{ g}$.

2.2.2. Définir, puis calculer le rendement de la synthèse réalisée au laboratoire.

Exercice 9 corrigé disponible

Le sucre produit dans les feuilles de betteraves sucrières grâce à la photosynthèse s'accumule dans la racine sous forme de saccharose. Le bioéthanol issu de l'agriculture peut notamment être obtenu par fermentation du sucre extrait des racines de betterave sucrière. Le bioéthanol peut être incorporé à l'essence utilisée par un grand nombre de moteurs de voiture.

Dans cet exercice, on s'intéresse au saccharose présent dans la betterave sucrière, à la production d'éthanol par fermentation du saccharose et à l'utilisation du bioéthanol dans les carburants



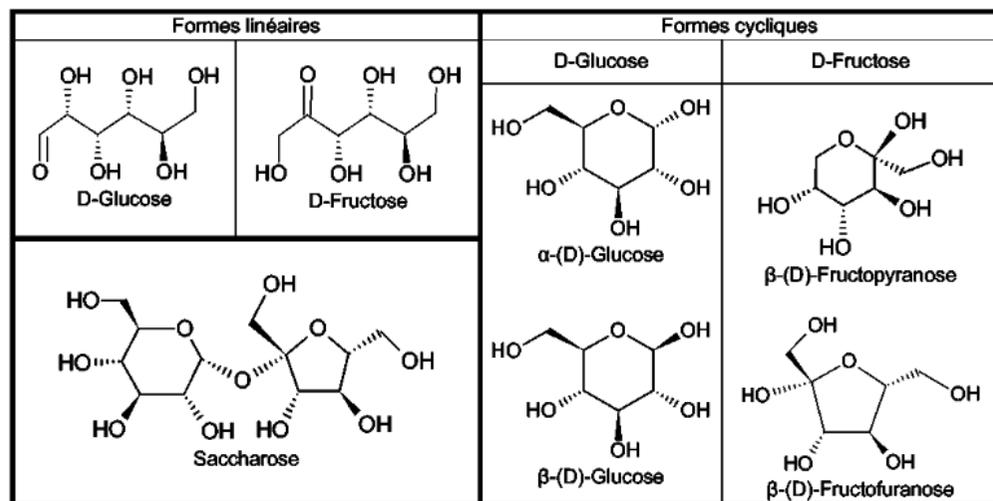
*Betterave sucrière récoltée
 dans la région de la Beauce*

Données :

- économie betteravière en France pour la récolte 2009 :
 - rendement de la culture de betterave sucrière : 74,8 tonnes par hectare ;
 - pourcentage massique moyen de saccharose dans la betterave : 19,5 % ;
- surface agricole française cultivée : environ 10 millions d'hectares ;
- masse volumique de l'éthanol : $\rho = 789 \times 10^3 \text{ g.m}^{-3}$;
- masses molaires moléculaires : $M(\text{éthanol}) = 46,0 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{saccharose}) = 342,0 \text{ g.mol}^{-1}$;
- électronégativités comparées χ de quelques éléments : $\chi(\text{O}) > \chi(\text{C})$, $\chi(\text{C})$ environ égale à $\chi(\text{H})$;
- données de spectroscopie infrarouge :

Liaison	O – H libre	O – H lié	N – H	C – H	C = O	C = C
Nombre d'onde σ (en cm^{-1})	3600 Bande fine	3200 - 3400 Bande large	3100-3500	2700-3100	1650-1750	1625-1685

➤ formules topologiques de quelques sucres :

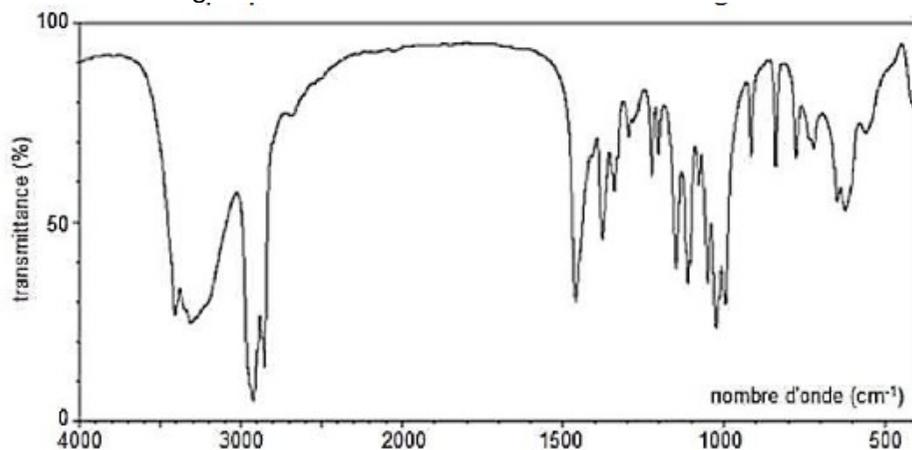


1. Étude de la structure du saccharose

Le saccharose est formé à partir du D-Glucose et du D-Fructose

1.1. Écrire la formule brute de la forme linéaire du D-Glucose

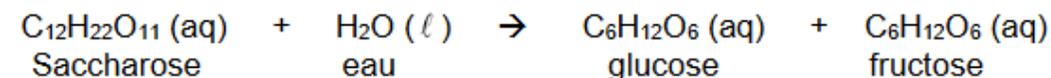
1.2. Le spectre infrarouge obtenu par analyse d'un échantillon de glucose est fourni ci-dessous. Ce spectre confirme-t-il la très faible proportion de la forme linéaire dans le glucose ? Justifier



1.3. L'eau est un solvant adapté à cette extraction. Proposer une explication à la grande solubilité du saccharose dans ce solvant

On hydrolyse ensuite, en milieu acide, le saccharose contenu dans la solution S.

L'hydrolyse peut être modélisée par une réaction d'équation :



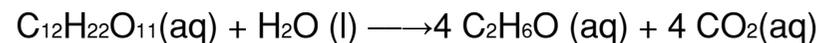
On a réalisé la chromatographie du saccharose, du D-Glucose et du D-fructose. Le chromatogramme obtenu est donné et schématisé en ANNEXE.

Tous les chromatogrammes de l'ANNEXE sont supposés réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que celui qui est photographié.

1.4. Représenter, sur l'ANNEXE à rendre avec la copie, l'allure du chromatogramme obtenu après élution et révélation, sachant que :

-le dépôt A est un échantillon du milieu réactionnel avant hydrolyse du saccharose
-le dépôt B est un échantillon du milieu réactionnel au cours de l'hydrolyse du saccharose
-le dépôt C est un échantillon du milieu réactionnel après hydrolyse complète du saccharose

La fermentation alcoolique des jus sucrés sous l'action de micro-organismes est une source de production d'alcools. Dans le cas de la betterave sucrière, la solution de saccharose (jus sucré) extrait de la betterave fermente pour produire de l'éthanol (bioéthanol) et du dioxyde de carbone selon la réaction supposée totale d'équation :



1.5. Écrire la formule semi-développée de l'éthanol ; proposer l'allure du spectre infrarouge de l'éthanol

1.6. Déterminer la masse d'éthanol obtenu par la fermentation du saccharose contenu dans une betterave sucrière de masse 1,25 kg

2. Et si on roulait tous au biocarburant ? L'objectif de cette partie est de déterminer la surface agricole à mettre en culture avec de la betterave sucrière pour que la France devienne autosuffisante en bioéthanol.

On fait l'hypothèse que la totalité du parc automobile utilise du carburant contenant du bioéthanol obtenu à partir du saccharose extrait de la betterave. Dans cette hypothèse, on estime que le volume de bioéthanol nécessaire au fonctionnement du parc automobile pendant un an est de l'ordre de $3 \times 10^6 \text{ m}^3$



Montrer que la masse de betteraves sucrières qu'il faut pour produire ce volume de bioéthanol est de l'ordre de 2×10^7 tonnes. En déduire l'ordre de grandeur de la surface agricole nécessaire à cette production de betteraves sucrières. Comparer avec la surface agricole française cultivée de 2009.

