

Exercice 1

Préparation d'un ester utilisé en parfumerie

1^{ère} partie : identification d'un acide par dosage pH-métrique

1. Formules semi-développées des 3 acides

Acide méthanoïque	Acide éthanoïque	Acide propanoïque.
CH ₂ O ₂	C ₂ H ₄ O ₂	C ₃ H ₆ O ₂
M = 46 g.mol ⁻¹	M = 60 g.mol ⁻¹	M = 74 g.mol ⁻¹

2. Concentration massique C_m de l'acide A dans la solution S_A : $C_m = \frac{m_{\text{acide}}}{V_{\text{solution}}} = \frac{0,45}{0,5} = 0,90 \text{ g.L}^{-1}$

3. Concentration molaire C_A de la solution S_A

La courbe dérivée possède un maximum pour $V_{b(\text{eq})} = 15 \text{ mL}$; la méthode des tangentes confirme ce résultat.

A l'équivalence d'un dosage les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques

$$n_{\text{RCOOH}} = n_{\text{HO}^-} \rightarrow n_A = n_B$$

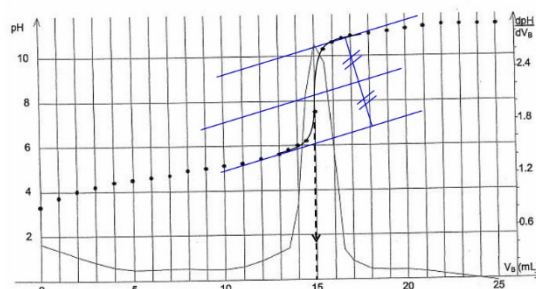
$$C_A \times V_A = C_B \times V_{B(\text{eq})} \rightarrow C_A = \frac{C_B \times V_{B(\text{eq})}}{V_A} = \frac{0,01 \times 15}{10} =$$

$$1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Masse molaire de l'acide carboxylique utilisé pour réaliser la solution S

$$C_m = C_A \times M_A \rightarrow M_A = \frac{C_m}{C_A} = \frac{0,9}{1,5 \cdot 10^{-2}} = 60 \text{ g.mol}^{-1}$$

Nom de l'acide carboxylique A : La masse molaire de l'acide étant de 60 g.mol⁻¹, l'acide utilisé est de l'acide éthanoïque

2^{nde} partie : synthèse de l'ester

1. Equation de la réaction : $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{C}_7\text{H}_8\text{O} \rightarrow \text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

2. Etude du montage

(1) Le montage est un chauffage à reflux

(2) Pour qu'il y ait une réaction entre les réactifs, les molécules doivent s'entrechoquer ; les chocs sont plus nombreux lorsque les molécules sont en mouvement rapide. Elever la température du milieu réactionnels, permet aux molécules de se mouvoir plus rapidement, ce qui augmente alors les chocs : la température est un facteur cinétique, elle permet d'accélérer la réaction.

(3) L'acide sulfurique est un catalyseur : il est consommé au cours de la réaction, mais est régénéré en fin de réaction dans les mêmes proportions. Il permet la formation d'intermédiaire réactionnel réactifs ce qui accélère la réaction.

(4) Lors du chauffage, on ne laisse pas le ballon complètement ouvert, car autrement les réactifs, en chauffant se vaporisent : il y a alors une perte de réactif, une baisse dans le rendement et également un risque de respiration de vapeurs nocives.

Lors du chauffage, on ne ferme pas complètement le ballon, car autrement il y a un risque de surpression (à cause des vapeurs formées au cours du chauffage), pouvant causer une expulsion du bouchon ou une explosion du flacon.

Le réfrigérant permet de condenser les vapeurs formées : le liquide retombe dans le ballon après condensation. L'eau pénètre dans la partie basse du réfrigérant et ressort dans la partie haute.

(5) Les grains de pierre ponce permettent d'homogénéiser la température lors du chauffage afin d'éviter le retard à l'ébullition.

3. Bilan de matière

Quantité de matière d'alcool benzylique : $d = 1,04 \rightarrow \rho = 1,04 \text{ g.mL}^{-1}$

$$V_{\text{alcool}} = 15,0 \text{ mL} \rightarrow m_{\text{alcool}} = 1,04 \times 15 = 15,6 \text{ g}$$

$$n_{\text{alcool}} = \frac{m_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} = \frac{15,6}{108} = 1,44.10^{-1} \text{ mol}$$

Quantité de matière d'acide : $d = 1,05 \rightarrow \rho = 1,05 \text{ g.mL}^{-1}$

$$V_{\text{acide}} = 20,0 \text{ mL} \rightarrow m_{\text{acide}} = 1,05 \times 20,0 = 21,0 \text{ g}$$

$$n_{\text{acide}} = \frac{m_{\text{acide}}}{M_{\text{acide}}} = \frac{21,0}{60} = 3,50.10^{-1} \text{ mol}$$

Réactif en excès : D'après les coefficients de l'équation, 1 mole d'acide éthanoïque doit réagir avec 1 mole d'alcool benzylique. Donc il doit y avoir autant d'acide que d'alcool.

L'acide est donc en excès.

Au cours de la réaction $1,44.10^{-1}$ mol d'alcool réagit avec $1,44.10^{-1}$ mol d'acide : il se forme alors $1,44.10^{-1}$ mol d'ester

Masse d'ester formé : $n_{\text{ester}} = 1,44.10^{-1} \text{ mol} \rightarrow m_{\text{ester}} = n_{\text{ester}} \times M_{\text{ester}} = 1,44.10^{-1} \times 150 = 21,6 \text{ g}$

Volume d'ester formé : $\rho_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{V_{\text{ester}}} \rightarrow V_{\text{ester}} = \frac{m_{\text{ester}}}{\rho_{\text{ester}}} = \frac{21,6}{1,06} = 20,4 \text{ mL}$

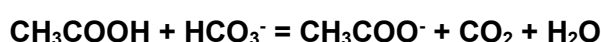
4. Extraction de l'ester préparé

(1) L'ester est très peu soluble dans l'eau salée : on observe donc 2 phases dans l'ampoule à décanter

- La densité de l'ester est de 1,06. La densité de l'eau salée est de 1,20

↳ L'ester est donc plus léger que l'eau salée : l'ester se trouve dans la phase supérieure.

(2) La solution d'hydrogénocarbonate de sodium réagit avec l'acide en excès : il y a une réaction acide-base avec dégagement de dioxyde de carbone suivant la réaction :



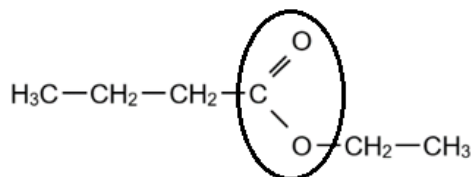
(3) Le sulfate de magnésium anhydre permet de déshydrater la phase organique

(4) rendement de la réaction : $\text{rendement} = \frac{13,5}{20,4} = 0,66 = 66 \%$

Exercice 2

L'arôme d'ananas

1. Butanoate d'éthyle



2. Extraction

(1) Pour réaliser l'extraction, on doit choisir un solvant non miscible avec l'eau : on ne peut donc pas choisir l'éthanol.

- La solubilité de l'ester doit être plus importante dans le solvant extracteur que dans l'eau : on peut donc choisir le cyclohexane ou le dichlorométhane. On choisit le cyclohexane moins nocif.

(2) Dans l'ampoule à décanter :

- Avant agitation : l'ester se trouve dans la phase aqueuse, dans la phase inférieure. Le cyclohexane, plus léger que l'eau se trouve dans la phase supérieure
- Après agitation : l'ester se trouve avec le cyclohexane dans la phase supérieure

3. Chromatographie sur couche mince

(1) Une chromatographie sur couche mince est une méthode d'identification de substance chimique

(2) Le solvant utilisé dans la cuve est l'éluant.

(3) Interprétation du chromatogramme :

- La solution S1 obtenue après l'extraction contient du butanoate d'éthyle car on observe une tache au même niveau que celle obtenue avec le butanoate d'éthyle pur. La solution S1 contient également d'autres espèces que le chromatogramme ne permet pas d'identifier.

- La solution S2 obtenue après synthèse contient également du butanoate d'éthyle car on observe une tache au même niveau que celle obtenue avec le butanoate d'éthyle pur. Elle contient également une autre espèce présente dans la solution S1 mais que l'on ne peut pas identifier.

(4) Rapport frontal du butanoate d'éthyle : $R_f = \frac{h}{H} = \frac{4}{5} = 0,8$

Exercice 3

La caféine

1. Préparation de solutions de caféine de différentes concentrations

	5 mg.L ⁻¹	8 mg.L ⁻¹	12 mg.L ⁻¹	16 mg.L ⁻¹
Facteur de dilution	$F = \frac{25}{5} = 5$	$F = \frac{25}{8} = 3,125$	$F = \frac{25}{12}$	$F = \frac{25}{16} = 1,5625$
Volume de la solution mère à prélever	5 mL	8 mL	12 mL	16 mL
Fiole jaugée à utiliser	25,0 mL	25,0 mL	25,0 mL	25,0 mL
Pipette à utiliser	Pipette jaugée de 5,0 mL	Pipette graduée de 10,0 mL	Pipettes jaugées de 10,0 et 2,0 mL	Pipette graduée de 10,0 mL

2. Mesure d'absorbance

(1) Les longueurs d'onde sont inférieurs à 400 nm : elles se trouvent dans le domaine des UV

(2) Pour le réglage du spectrophotomètre, on choisit la longueur d'onde de la radiation la plus absorbée afin d'avoir des valeurs d'absorbance les plus grandes possibles : 271 nm

(3) L'absorbance de la boisson 2 est plus importante que l'absorbance de la boisson 1 : la concentration de la caféine dans la boisson 2 est plus importante que dans la boisson 1. Le café le plus excitant est le café 2

(4) Dans la figure 1, on remarque que lorsque $\lambda = 271$ nm, l'absorbance est de 0,5. La figure 2 nous indique qu'à 271 nm, une absorbance de 0,5 correspond à une boisson ayant une concentration en caféine de 16 mg.L⁻¹

(5) à 228 nm les absorbances d'une même solution doivent être plus petites. C'est la courbe 3 qui donne des valeurs d'absorbance plus petites pour une même concentration.

Exercice 4

L'acide benzoïque

1. Questions relatives au protocole expérimental

(1) Protocole

Après avoir versé dans un ballon bicol posé sur un valet et sous la hotte un volume $V_1 = 2,0 \text{ mL}$ d'alcool benzylique puis bouché l'ensemble, on ajoute environ 20 mL de soude de concentration 2 mol.L^{-1} à l'aide d'une éprouvette graduée. On introduit ensuite quelques grains de pierre ponce dans le ballon pour réguler ③ lors du chauffage.

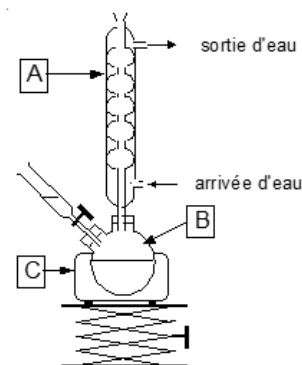
On réalise alors un chauffage à reflux, permettant de chauffer le mélange sans perte de matière ni surpression.

Après avoir versé lentement 100 mL d'une solution aqueuse de permanganate de potassium de concentration $0,30 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le ballon, on porte le mélange à ébullition douce pendant 10 minutes environ. On ajoute quelques millilitres d'éthanol afin d'éliminer le réactif en excès, puis on refroidit le ballon et son mélange.

On filtre le mélange obtenu, en utilisant ⑤ un Büchner et on recueille un filtrat limpide et incolore. Le filtrat est ensuite versé dans un bécher et refroidi dans la glace.

On ajoute prudemment 8,0 mL d'acide chlorhydrique concentré goutte à goutte et on observe la formation du précipité blanc d'acide benzoïque. On filtre et on rince avec un peu d'eau bien froide.

On récupère les cristaux d'acide benzoïque : la masse obtenue après séchage est $m = 1,40 \text{ g}$.



(2) Montage A : réfrigérant ; B : Ballon ; C : Chauffe-ballon

(3) Interprétation du chromatogramme : Le produit obtenu par la synthèse est de l'acide benzoïque car la tache du produit 2 se trouve au même niveau que celle de l'acide benzoïque pur

2. Rendement de la synthèse

Quantité de matière d'alcool benzylique : $\rho = 1,04 \text{ g.mL}^{-1}$

$$V_{\text{alcool}} = 2,0 \text{ mL} \rightarrow m_{\text{alcool}} = 1,04 \times 2 = 2,08 \text{ g} \quad \rightarrow \quad n_{\text{alcool}} = \frac{m_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} = \frac{2,08}{108} = 1,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Quantité de matière d'ions permanganate : $n_{\text{MnO}_4^-} = C \times V = 0,30 \times 0,1 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Réactif en excès : D'après les coefficients de l'équation avec $1,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'alcool benzylique, il faut $2,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions MnO_4^- ; or on en a $3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$. Les ions permanganate sont donc en excès

$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	MnO_4^-	$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2^-$
3 mol	4 mol	3 mol
$1,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$2,57 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$	$1,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Quantité formée d'ions benzoate :

D'après les coefficients de l'équation, à partir de $1,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'alcool benzylique il se forme $1,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions benzoate.

Cristallisation : D'après les coefficients de l'équation de cristallisation, 1 mol d'ions benzoate forme 1 mol d'acide benzoïque.

Donc à partir de $1,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions benzoate on forme $1,93 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide benzoïque

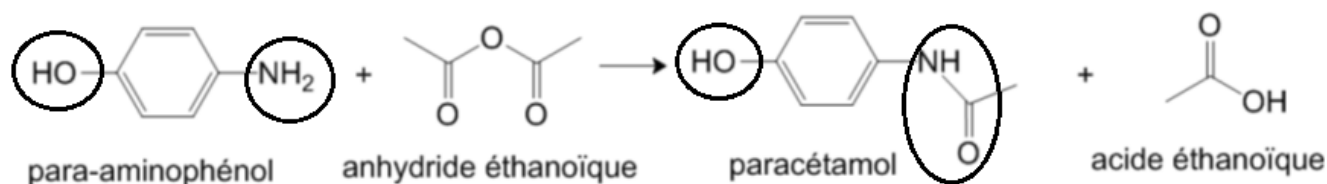
Masse d'acide benzoïque : $m_{\text{acide}} = n_{\text{acide}} \times M_{\text{acide}} = 1,93 \cdot 10^{-2} \times 122 = 2,35 \text{ g}$

Rendement de la réaction : $\text{rend} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{the}}} = \frac{1,40}{2,35} = 0,597 = 59,7 \%$

Exercice 5

Le paracétamol

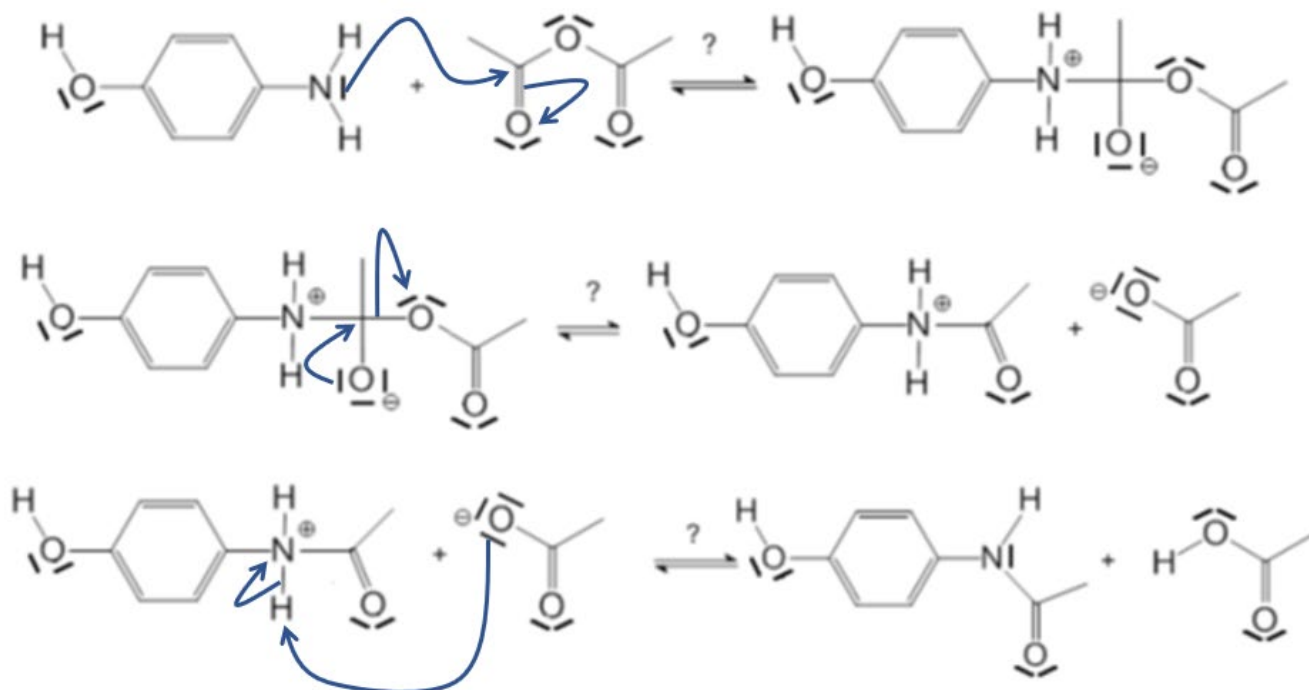
1. groupes fonctionnels



Le para-aminophénol possède le groupe hydroxyle des alcools et le groupe amino des amines

Le paracétamol possède le groupe hydroxyle des alcools et le groupe amide des amides

2. Mécanisme réactionnel



3. Analyse du protocole expérimental.

(1) *Phase 1* : Dissolution (du para-aminophénol en solution aqueuse acidifiée)

Phase 2 : Synthèse en utilisant un chauffage à reflux

Phase 3 : Extraction du paracétamol par cristallisation puis filtration sous vide

Phase 4 : Purification du paracétamol par recristallisation

Phase 5 : Vérification de la pureté par CCM

(2) *Phase 3* :

Le paracétamol synthétisé est dissous dans le milieu réactionnel initialement chaud. En refroidissant le milieu réactionnel, la solubilité du paracétamol diminue et il va précipiter (cristallisation). Éventuellement, on peut gratter les parois du récipient avec une baguette de verre ce qui va amorcer la précipitation du paracétamol. Enfin, on filtre sur Büchner (filtration plus rapide grâce à l'aspiration) pour récupérer les cristaux de paracétamol. On le rince avec un minimum d'eau glacée pour éviter au maximum de le dissoudre à nouveau lors de cette étape de nettoyage (le paracétamol étant peu soluble dans l'eau glacée).

Phase 4 :

En rajoutant 20 mL d'eau distillée, l'anhydride éthanoïque n'ayant éventuellement pas réagi se transforme alors en acide éthanoïque. La recristallisation repose sur la différence de solubilité du paracétamol et d'autres espèces considérées comme des impuretés.

Lors de l'ajout d'eau et du chauffage, l'acide éthanoïque, le paracétamol et éventuellement le para-aminophénol se dissolvent. Puis lors du refroidissement, seul l'acide éthanoïque (= impureté) reste soluble. Le paracétamol et un éventuel excès de para-aminophénol sont recueillis dans le filtre.

Remarque :

- Il faudrait que le para-aminophénol soit le réactif limitant, ainsi il serait totalement consommé.
- De plus on ne rajoute que 20 mL d'eau distillée au maximum car si le volume est trop important, le paracétamol ne précipitera pas lors du refroidissement.
- Enfin le séchage sert à éliminer les dernières traces d'eau.

(3) Quantité initiale de para-aminophénol : $n_{\text{para}} = \frac{m_{\text{para}}}{M_{\text{para}}} = \frac{2,7}{109} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

Quantité initiale d'anhydride : $d = 1,08 \rightarrow \rho = 1,08 \text{ g.mL}^{-1}$

$V_{\text{anh}} = 3,5 \text{ mL} \rightarrow m_{\text{anh}} = \rho \times V_{\text{anh}} = 3,5 \times 1,08 = 3,8 \text{ g}$

$n_{\text{anh}} = \frac{m_{\text{anh}}}{M_{\text{anh}}} = \frac{3,8}{102} = 3,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

D'après les coefficients de l'équation, il faut autant de para-aminophénol que d'anhydride ethanoïque. L'anhydride éthanoïque est donc ici en excès.

Quantité de paracétamol : D'après les coefficients de l'équation, 1 mole de paracétamol se forme à partir d'1 mole de para-aminophénol. Donc à partir de $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de para-aminophénol il se formera $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ de paracétamol.

Masse de paracétamol : $m_{\text{paracétamol}} = n_{\text{paracétamol}} \times M_{\text{paracétamol}} = 2,5 \cdot 10^{-2} \times 151 = 3,8 \text{ g}$

Exercice 6

La noix de muscade

1. Extraction de la trimyristine à partir de la noix de muscade.

(1) Utilisation du dichlorométhane

La trimyristine est plus soluble dans le dichlorométhane que dans l'éthanol, ceci justifie l'utilisation du dichlorométhane dans l'étape 1.

Pour l'étape 2, on constate que le dichlorométhane possède une température d'ébullition plus faible que l'éthanol. Ainsi, il est plus facile de vaporiser le dichlorométhane que l'éthanol.

(2) La trimyristine est soluble à chaud dans la propanone et insoluble à froid, elle va donc précipiter en refroidissant (bain d'eau glacée)

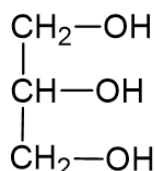
(3) Pourcentage de trimyristine : 20,0 g de noix de muscade contiennent 4,75 g de trimyristine. Le pourcentage en masse est donc :

$$\text{pourcentage en masse} = \frac{\text{masse de trimyristine}}{\text{masse de noix}} = \frac{4,75}{20} = 0,24 = 24\%$$

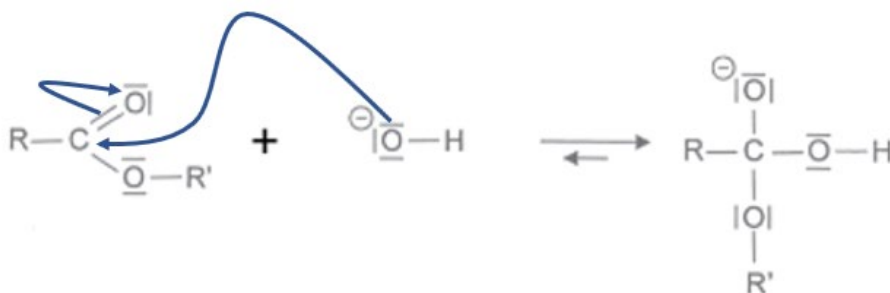
Ce pourcentage est en accord avec les données du texte qui indiquent que le pourcentage massique en trimyristine dans les noix de muscade est compris entre 20 et 25 %

2. Obtention de l'acide myristique.

(1) Formule du glycérol ou du propan-1,2,3-triol



(2) Etape du mécanisme : réaction d'addition



(3) Quantité de myristine initiale : $n_{\text{myristine}} = \frac{m_{\text{myristine}}}{M_{\text{myristine}}} = \frac{4,75}{723} = 6,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Quantité d'ions myristate :

D'après les coefficients de l'équation de l'étape 1, 1 mol de myristine forme 3 mol d'ions myristate. Donc à partir de $6,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de myristine on obtient :

$$n_{\text{ions}} = 3 \times n_{\text{myristine}} = 3 \times 6,57 \cdot 10^{-3} = 1,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Quantité d'acide myristique

D'après les coefficients de l'équation de l'étape 2, 1 mol d'ions myristate forme 1 mol d'acide myristique. Donc à partir de $1,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'ions myristate, on obtient $1,97 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ d'acide myristate.

Masse d'acide myristique : $m_{\text{acide}} = n_{\text{acide}} \times M_{\text{acide}} = 1,97 \cdot 10^{-2} \times 228 = 4,49 \text{ g}$

Rendement de la synthèse : $\text{rend} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théorique}}} = \frac{3,36}{4,49} = 0,748 = 74,8\%$

3. Détermination par titrage de la pureté de l'acide myristique obtenu

(1) Concentration massique d'acide myristique

Équation de la réaction de dosage : $\text{RCOOH} + \text{HO}^- = \text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O}$

	Solution titrée	Solution titrante
	Acide myristine (RCOOH)	Hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ ; \text{HO}^-$)
Concentration	$C_1 = ??$	$C_2 = (5,00 \pm 0,01) \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Volume	$V_1 = 10,00 \pm 0,05 \text{ mL}$	à l'équivalence $V_E = 9,60 \pm 0,05 \text{ mL}$

A l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques :

$$n_{\text{acide}} = n_{\text{HO}^-} \rightarrow C_1 \times V_1 = C_2 \times V_E$$

$$C_1 = \frac{C_2 \times V_E}{V_1} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 9,6}{10} = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Concentration massique : } C_m = C_1 \times M_{\text{acide}} = 4,8 \cdot 10^{-2} \times 228 = 10,9 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) masse d'acide myristique dans la solution S1

$$m_{\text{acide}} = C_m \times V_{\text{solution}} = 10,9 \times 0,1 = 1,09 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

(3) Encadrement de la masse d'acide myristique

$$\left(\frac{U_{m_{\text{exp}}}}{m_{\text{exp}}} \right)^2 = \left(\frac{UV_E}{V_E} \right)^2 + \left(\frac{UC_2}{C_2} \right)^2 + \left(\frac{UV_1}{V_1} \right)^2 + \left(\frac{UV_0}{V_0} \right)^2$$

$$U_{m_{\text{exp}}} = m_{\text{exp}} \times \sqrt{\left(\frac{UV_E}{V_E} \right)^2 + \left(\frac{UC_2}{C_2} \right)^2 + \left(\frac{UV_1}{V_1} \right)^2 + \left(\frac{UV_0}{V_0} \right)^2}$$

$$U_{m_{\text{exp}}} = 1,0944 \times \sqrt{\left(\frac{0,05}{9,60} \right)^2 + \left(\frac{0,01}{5,00} \right)^2 + \left(\frac{0,05}{10,00} \right)^2 + \left(\frac{0,08}{100,00} \right)^2} = 8 \cdot 10^{-3} \text{ g}$$

$$m_{\text{exp}} = (1,094 \pm 0,008) \text{ g}$$

$$1,086 \text{ g} < m_{\text{exp}} < 1,102 \text{ g}$$

La masse de l'échantillon est de $m_{\text{éch}} = 1,14 \pm 0,01 \text{ g} \Rightarrow 1,13 \text{ g} < m_{\text{échantillon}} < 1,15 \text{ g}$

Les deux encadrements ne se recoupent pas : l'échantillon n'est donc pas pur

(4) Degré de pureté

$$d = \frac{\text{masse du produit contenu dans l'échantillon}}{\text{masse de l'échantillon}} = \frac{1,094}{1,14} = 0,9596$$

$$Ud = d \times \sqrt{\left(\frac{U_{m_{\text{produit}}}}{m_{\text{produit}}} \right)^2 + \left(\frac{U_{m_{\text{échantillon}}}}{m_{\text{échantillon}}} \right)^2} = 0,956 \times \sqrt{\left(\frac{0,008}{1,094} \right)^2 + \left(\frac{0,01}{1,14} \right)^2} = 0,01$$

$$d = (0,96 \pm 0,01) = (96 \pm 1) \%$$