

# Synthèse chimique organique – Fiche de cours

## 1. Synthèse chimique

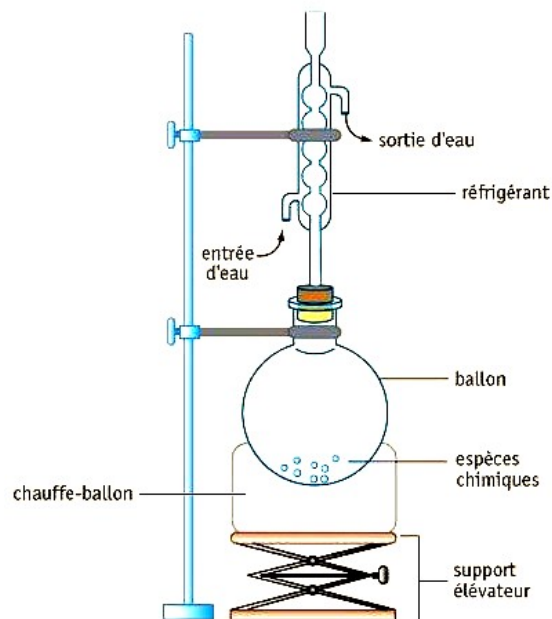
La synthèse chimique organique est une technique d'obtention de molécules ou produits organiques qui n'existent pas à l'état naturel en mettant en jeu des transformations chimiques.

## 2. Transformation chimique

Les transformations chimiques ont généralement lieu dans un solvant (mise en contact des différents réactifs)

On peut utiliser le montage de chauffage à reflux :

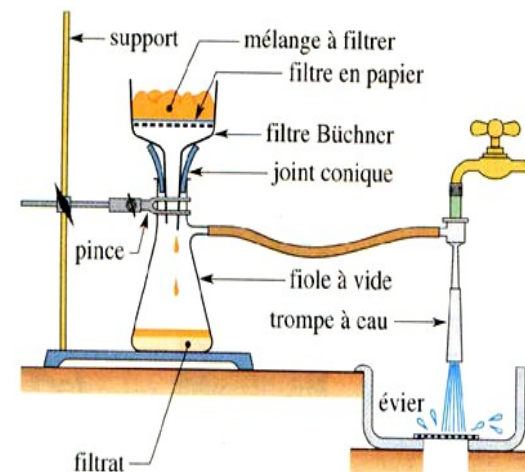
- contenir la réaction et solution (solvant + soluté)
- augmenter la vitesse de réaction chimique (catalyseur)
- éviter les pertes de matière par évaporation



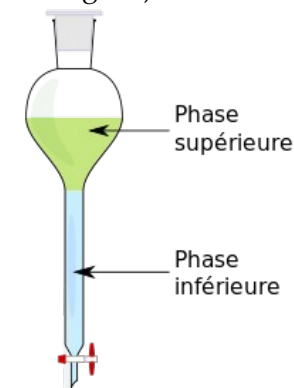
## 3. Isolement (séparation) du produit synthétisé

Pour isoler (séparer) les produits de la synthèse organique on peut utiliser :

- entonnoir Büchner : filtration d'un solide

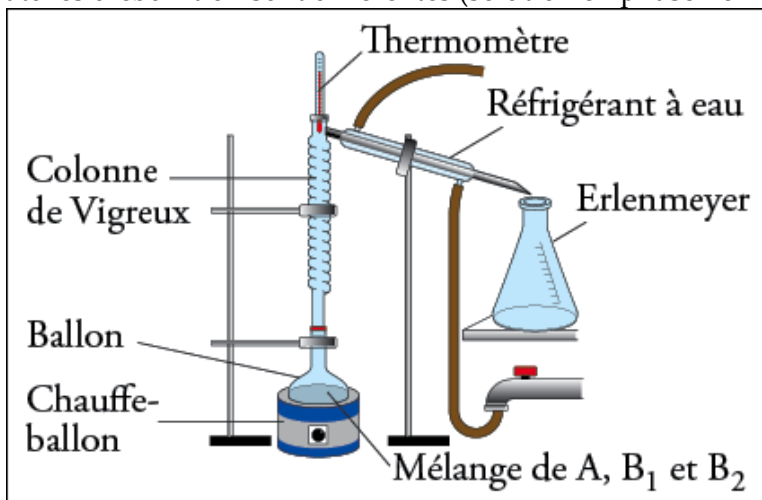


- extraction par solvant : extraction d'une espèce chimique avec un solvant ; séparation de 2 liquides non miscibles généralement phase organique et phase aqueuse (solution en phase hétérogène) avec une ampoule à décanter :



- relargage : verser en solution une espèce chimique plus soluble que l'espèce chimique à extraire qui prend sa place

- distillation simple : séparation de 2 liquides miscibles dont les températures d'ébullition sont différentes (solution en phase homogène)



#### 4. Purification du produit synthétisé

Pour purifier les produits de la synthèse organique on peut utiliser :

- recristallisation : pour les solides

on considère un produit A avec une impureté B ; on dissout A (peu soluble) et B (très soluble) dans un solvant à chaud  
lors du refroidissement A se cristallise et les impuretés B restent en solution

- distillation fractionnée : pour les liquides

on réalise l'opération de distillation simple plusieurs fois avec le distillat jusqu'à obtenir un produit pur

#### 5. Analyse du produit obtenu

Pour contrôler la nature d'un produit organique obtenu, on peut utiliser :

- chromatographie sur couche mince : CCM
- température de fusion
- masse volumique (densité)
- solubilité
- spectroscopie infrarouge

#### 6. Rendement de la synthèse

Les réactions en chimie organique sont généralement limitées

Le rendement peut être défini par :  $\eta = \frac{n_{\text{expérimental}}}{n_{\text{théorique}}} = \frac{m_{\text{expérimentale}}}{m_{\text{théorique}}}$

Pour déterminer  $m_{\text{expérimentale}}$  on pourra utiliser une balance électronique

Pour déterminer  $m_{\text{théorique}}$  on pourra utiliser un tableau d'avancement

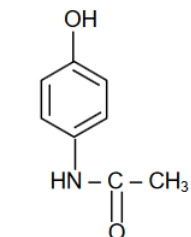
# Synthèse chimique organique – Exercices – Devoirs

## Exercice 1 corrigé disponible

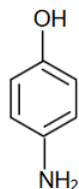
Le paracétamol est un médicament qui se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques.

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

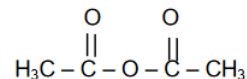
On l'obtient par réaction entre le para-aminophénol et l'anhydride éthanoïque en milieu aqueux.



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:  $1,082 \text{ g.mL}^{-1}$

### 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.

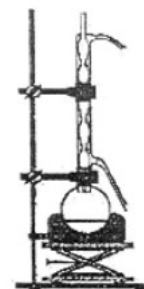
Filtrer sous vide et laver à l'eau glacée.

Essorer et sécher sur papier filtre.

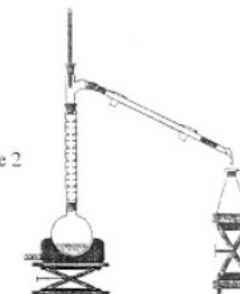
Placer le produit brut humide obtenu à l'étuve à 80 °C : on obtient alors une masse de produit brut sec P :  $m_p = 10,8 \text{ g}$ .

1.3. Lequel des deux montages suivants est un montage à reflux ? Comment se nomme l'autre montage ?

Montage 1



Montage 2



1.4. À partir des données physico-chimiques :

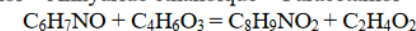
1.4.1. Justifier l'état physique du para-aminophénol avant d'être versé dans le ballon à trois cols (ou tricol).

1.4.2. Justifier l'apparition du précipité de paracétamol lors du refroidissement dans le bain de glace.

1.5. Légendre le schéma de l'ensemble de filtration sous vide représenté en **Annexe 2**.

1.6. Suivi de réaction.

Para-aminophénol + Anhydride éthanoïque = Paracétamol + Acide éthanoïque



1.6.1. Montrer que les quantités initiales de réactifs sont :

$$n_{\text{anhydride éthanoïque}} = 1,27 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{para-aminophénol}} = 9,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

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  $\eta$  de cette synthèse.

## 2. Purification du paracétamol :

À partir du produit brut sec P, on réalise deux parts P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> de masse identique.

On souhaite recristalliser la part P<sub>2</sub>.

2.1. Décrire le protocole permettant de réaliser cette recristallisation dans l'eau ?

2.2. Après avoir recristallisé cette part P<sub>2</sub>, on la place à l'étuve à 80 °C et on obtient une masse:  $m_{P_2}=4,2$  g.

2.2.1. Calculer le nouveau rendement  $\eta'$  de cette synthèse, après cette purification.

2.2.2. Comparer  $\eta'$  et  $\eta$ .

2.2.3. Quel est le vrai rendement en paracétamol ? **Justifier votre réponse.**

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

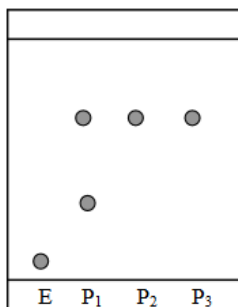
### Mode opératoire :

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

- paraminophénol (E) en solution dans l'éthanol ;
- paracétamol brut (P<sub>1</sub>) en solution dans l'éthanol ;
- paracétamol purifié (P<sub>2</sub>) en solution dans l'éthanol ;
- paracétamol issu d'un comprimé pharmaceutique (P<sub>3</sub>) en solution dans l'éthanol ;

L'éluant est un mélange organique complexe.

Après révélation, on obtient le chromatogramme suivant:



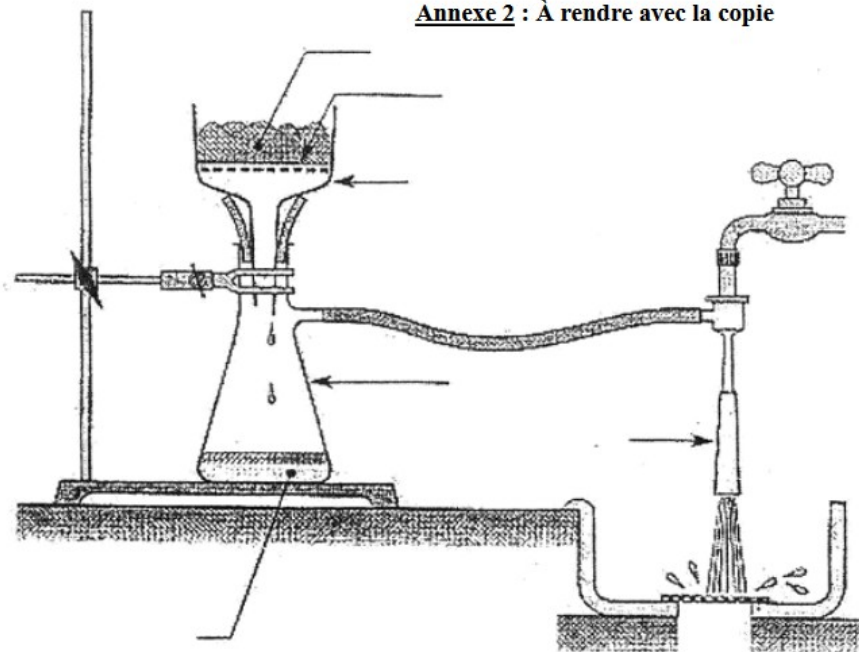
## Annexe 3 : À rendre avec la copie

	Para-aminophénol C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO	+	Anhydride éthanoïque C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	=	Paracétamol C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	+	Acide éthanoïque C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>
État initial (valeurs en mol)	9,17.10 <sup>-2</sup>		1,27.10 <sup>-1</sup>				
État intermédiaire (en fonction de x)							
État final (en fonction de x <sub>max</sub> )							
État final (valeurs en mol)							

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

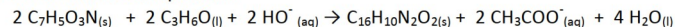


## Exercice 2 corrigé disponible

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  $V_3 = 2,5$  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  $c_3 = 4,0$  mol.L<sup>-1</sup>.

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

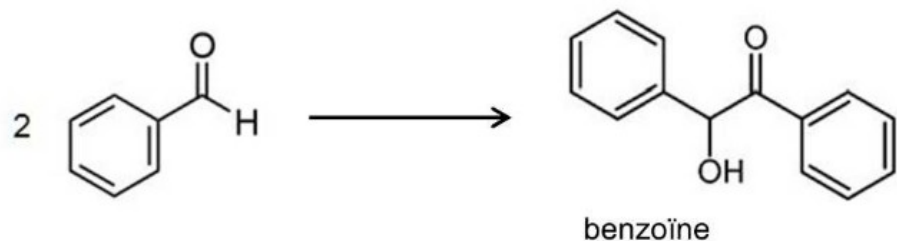
- 1) L'ion éthanoate ( $CH_3COO^-$ ) est-il un réactif ou un produit ? Justifier votre réponse.
- 2) Quelle(s) est (sont) le ou les nom(s) et les formule(s) de(s) espèce(s) chimique(s) spectatrice(s) ?
- 3) Calculer les quantités de matière de 2-nitrobenzaldéhyde et des ions hydroxyde à l'état initial.
- 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 3 corrigé disponible

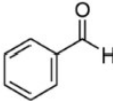

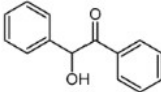

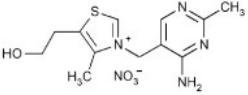

La benzoïne est une molécule utilisée dans de nombreux domaines de l'industrie chimique, en pharmacologie et cosmétique par exemple.

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
<b>Benzaldéhyde</b> 	<ul style="list-style-type: none"><li>- <math>T_{fusion} = -26</math> °C</li><li>- <math>T_{ébullition} = 179</math> °C</li><li>- Masse volumique à 20°C : <math>\rho = 1,04</math> g.mL<sup>-1</sup></li><li>- Légèrement soluble dans l'eau</li><li>- Soluble dans l'éthanol</li><li>- Masse molaire : 106 g.mol<sup>-1</sup></li></ul>	
<b>Benzoïne</b> 	<ul style="list-style-type: none"><li>- <math>T_{fusion} = 137</math> °C</li><li>- Peu soluble dans l'eau</li><li>- Légèrement soluble dans l'éthanol</li><li>- Masse molaire : 212 g.mol<sup>-1</sup></li></ul>	
<b>Cyanure de potassium KCN</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- <math>T_{fusion} = 635</math> °C</li><li>- Donne des ions <math>K^+</math> et <math>CN^-</math> par dissolution dans l'eau</li><li>- Soluble dans l'eau et l'éthanol</li><li>- Masse molaire : 65 g.mol<sup>-1</sup></li></ul>	 En milieu acide, un dégagement gazeux de HCN (gaz toxique)
<b>Thiamine (vitamine B1)</b> 	<ul style="list-style-type: none"><li>- <math>T_{fusion} = 248</math> °C (décomposition)</li><li>- Soluble dans l'eau et l'éthanol.</li><li>- Masse molaire : 265 g.mol<sup>-1</sup></li></ul>	
<b>Éthanol</b> $CH_3 - CH_2 - OH$	<ul style="list-style-type: none"><li>- <math>T_{fusion} = -114</math> °C</li><li>- <math>T_{ébullition} = 78</math> °C</li><li>- Masse volumique à 20 °C : <math>\rho = 0,79</math> g.mL<sup>-1</sup></li><li>- Masse molaire : 46,1 g.mol<sup>-1</sup></li></ul>	

## 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 :



SÉCURITÉ

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

### 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 4 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



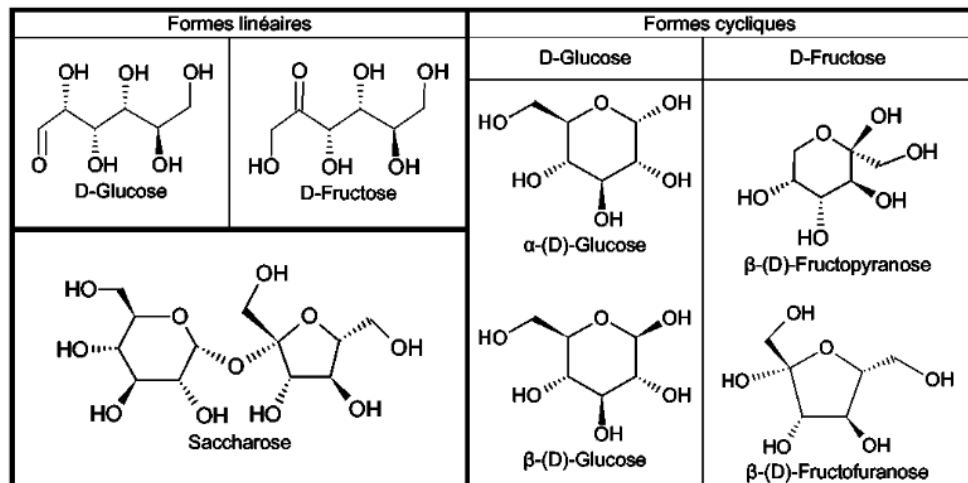
*Betterave sucrière récoltée  
dans la région de la Beauce*

### 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  $\chi$  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 $\sigma$ (en $\text{cm}^{-1}$ )	3600 Bande fine	3200 - 3400 Bande large	3100-3500	2700-3100	1650-1750	1625-1685

> formules topologiques de quelques sucres :

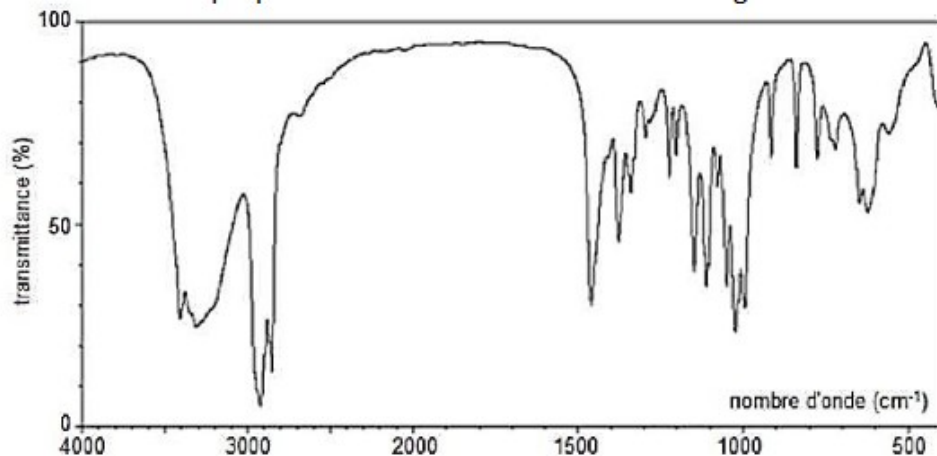


## 1. Étude de la structure du saccharose

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

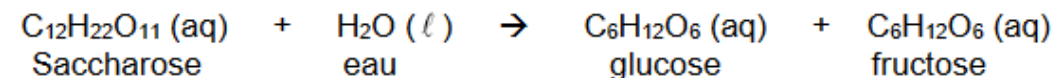
1.2. Le spectre infrarouge obtenu par analyse d'un échantillon de glucose est fourni ci-dessous. Ce spectre confirme-t-il la très faible proportion de la forme linéaire dans le glucose ? Justifier



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.

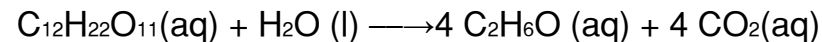
Tous les chromatogrammes de l'ANNEXE sont supposés réalisés dans les mêmes conditions expérimentales que celui qui est photographié.

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

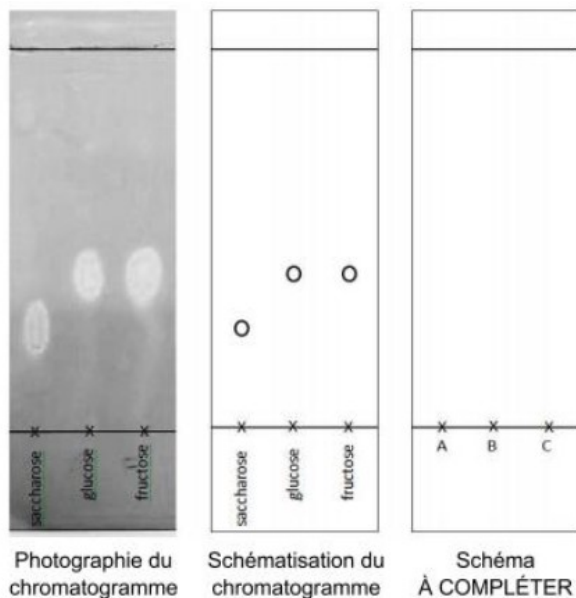
1.6. Déterminer la masse d'éthanol obtenu par la fermentation du saccharose contenu dans une betterave sucrière de masse 1,25 kg

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  $2 \times 10^7$  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.



### Exercice 5 corrigé disponible

L'allantoïne est un composé chimique azoté, de formule brute  $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3$ , découvert par Louis Nicolas Vauquelin. On le trouve en particulier dans l'urine de veau ou la bave d'escargot, cependant aujourd'hui, il est synthétisé à grande échelle à partir de l'acide glyoxylique  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3$  et de l'urée  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$  pour l'utiliser dans l'industrie cosmétique, car ce composé possède des propriétés adoucissantes et apaisantes. On le trouve principalement dans les produits de soins de la peau et les produits de maquillage, mais aussi dans les dentifrices, shampoings, crèmes à raser, rouges à lèvres, etc.

Données physiques de quelques espèces chimiques

Espèce chimique	Masse molaire (g/mol)	Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	Solubilité dans l'eau
Urée	60,0	134	Très soluble : 1360 g/L à $20^{\circ}\text{C}$
Acide glyoxylique	74,0	98	Très soluble
Allantoïne	158,1	238	Peu soluble, à $0^{\circ}\text{C}$ 150 g/L si eau bouillante 5 g/L si eau très froide
Acide sulfurique	98,1	734	Très soluble

Masse volumique de la solution d'acide glyoxylique :  $\rho = 1,49 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

Une voie de synthèse de l'allantoïne s'effectue à partir d'urée et d'acide glyoxylique et peut être modélisée par une réaction chimique d'équation suivante :  $2 \text{CH}_4\text{N}_2\text{O}(\text{s}) + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_3(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

Le protocole expérimental d'une synthèse de l'allantoïne, réalisée au laboratoire, est décrit ci après :

- Placer un barreau aimanté dans un erlenmeyer de 100 mL puis, à l'aide d'un entonnoir à solide, verser 13,6 g d'urée et 10,0 mL de solution aqueuse d'acide glyoxylique à 50% en masse. Agiter jusqu'à l'obtention d'une solution limpide. Introduire lentement 1,5 mL d'acide sulfurique concentré, sous agitation magnétique. L'acide sulfurique a pour rôle d'accélérer la réaction. Adapter un réfrigérant ascendant.
- Placer l'erlenmeyer dans un bain-marie. Maintenir l'agitation, le chauffage et l'ébullition de l'eau du bain-marie pendant 45 minutes. Le milieu réactionnel se trouble au bout de 15 à 20 minutes avec l'apparition d'un précipité blanchâtre.

c. Plonger ensuite le bécher dans de la glace pendant quelques minutes. Récupérer le solide à l'aide d'un dispositif de filtration sous vide de type Büchner.

d. Laver avec suffisamment d'eau glacée. Sécher à l'étuve le temps nécessaire.

e. Peser le solide obtenu.

1. Associer aux différentes étapes (a, b, c, d, e) mises en oeuvre les différentes étapes d'un protocole de synthèse : transformation ; séparation, purification, analyse.

2. Expliquer l'apparition progressive du précipité blanchâtre.

3. Justifier l'utilisation de la glace dans l'étape c.

4. Justifier l'intérêt de laver à l'étape d du protocole, le solide obtenu avec suffisamment d'eau glacée.

5. Déterminer le rendement de la synthèse ainsi effectuée, sachant que la masse d'allantoïne sèche obtenue vaut  $m_{\text{exp}} = 8,60 \text{ g}$ .

## Exercice 6

Le menthol et la menthone sont deux espèces chimiques organiques présentes dans certaines espèces de menthe. Le menthol (2-isopropyl-5-méthylcyclohexan-1-ol) est utilisé fréquemment dans les industries agroalimentaire, pharmaceutique et cosmétique. La menthone (2-isopropyl-5-méthylcyclohexan-1-one) entre dans la composition de certains parfums et arômes naturels ; elle est obtenue par oxydation, en milieu acide, du menthol.

Dans cet exercice, on s'intéresse à la synthèse de la menthone à partir du menthol, réalisable au laboratoire du lycée.

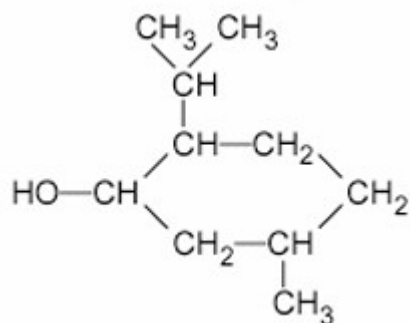
	Menthol	Menthone
Couleur	Blanche	Incolore
Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	156	154
Température de fusion ( $^{\circ}\text{C}$ )	43	- 6,5
Température d'ébullition ( $^{\circ}\text{C}$ )	212	209

Solvant	Dichlorométhane	Cyclohexane	Ethanol	Eau
Densité	1,33	0,78	0,79	1
Miscibilité avec l'eau	Non miscible	Non miscible	Miscible	<del>Miscible</del>
Miscibilité avec l'éthanol	Non miscible	Non miscible	<del>Miscible</del>	Miscible
Solubilité du menthol à $25^{\circ}\text{C}$	Très soluble	Peu soluble	Soluble	Non soluble
Solubilité de la menthone à $25^{\circ}\text{C}$	Très soluble	Très soluble	Soluble	Non soluble

Tableau de données de spectroscopie infrarouge (IR) :

Liaison	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
O-H libre	3500 - 3700	Forte, fine
O-H liée	3200-3400	Forte, large
O-H acide carboxylique	2500-3200	Forte à moyenne, large
C-H	2800-3000	Forte
C=O aldéhyde et cétone	1650-1730	Forte
C=O acide carboxylique	1680-1710	Forte
C=C	1640-1680	Moyenne

1. La formule semi-développée du menthol est représentée ci-après :



Justifier le fait que le menthol fasse partie de la famille des alcools

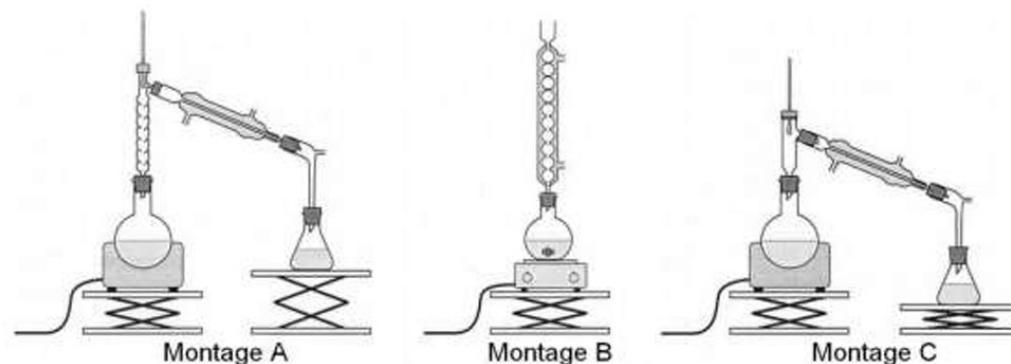
2. Sachant que lors de l'oxydation ménagée du menthol en menthone seul le groupe caractéristique est modifié et que la menthone appartient à la famille des cétones, représenter la formule semi-développée de la molécule de menthone.

3. L'oxydation du menthol en menthone s'effectue en milieu acide par l'ion permanganate  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})$  qui appartient au couple oxydant-réducteur  $\text{MnO}_4^-(\text{aq})/\text{Mn}^{2+}$ . Cette oxydation est modélisée par une réaction dont l'équation est la suivante :



Justifier le fait que le menthol subit une oxydation.

4. On réalise, au laboratoire du lycée, l'oxydation d'une masse  $m = 15,6 \text{ g}$  de menthol. par un volume  $V = 200 \text{ mL}$  d'une solution aqueuse acide permanganate de potassium dont la concentration en ions permanganate est  $C = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ . Le mélange est acidifié par quelques millilitres d'acide sulfurique concentré. Le dispositif expérimental utilisé est celui du chauffage à reflux.



4.1. Parmi les montages A, B et C précédents, indiquer celui qu'il convient de choisir pour réaliser le chauffage à reflux.

4.2. Expliquer le rôle des différents éléments de verrerie dans le montage à reflux.

4.3. En s'aidant éventuellement d'un tableau d'avancement, montrer que, lors de cette oxydation, le menthol est le réactif limitant.

4.4. Déterminer la masse théorique maximum  $m_{th}$  de menthone que l'on peut obtenir.

5. On transvase le contenu du ballon dans une ampoule à décanter et on y ajoute 20 mL d'un solvant extracteur. On agite puis on laisse reposer. On observe la séparation de 2 phases, la phase organique surnageant. Déterminer quel solvant, parmi le dichlorométhane, le cyclohexane, l'éthanol et l'eau, a été utilisé

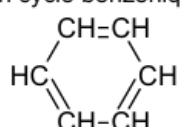
### Exercice 7

Le vert malachite est une espèce chimique organique artificielle. Son nom évoque la malachite, qui est une roche dont la couleur bleu-vert est proche de celle de cette espèce chimique. Le vert malachite est utilisé comme indicateur coloré mais aussi dans le traitement d'infections bactériennes des poissons en pisciculture et en aquariophilie.

Caractéristiques du vert malachite :

-formule brute :  $C_{23}H_{25}N_2Cl$  ; masse molaire  $M = 364,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

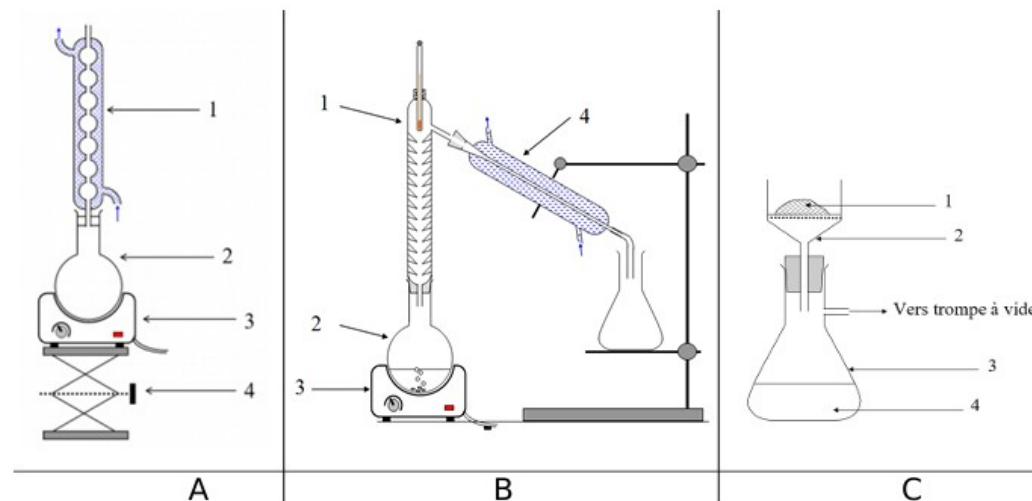
Table simplifiée en spectroscopie infrarouge :

Liaison	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensité
O-H libre	3650 - 3580	Bande forte et fine
O-H liée (pont hydrogène)	3100 -3500	Bande forte et large
O-H (acide carboxylique)	2500 - 3300	Bande forte et large
$C_{\text{tri}}\text{-H}$ ( $C_{\text{tri}}$ : carbone trivalent)	3000 - 3100	Bande moyenne
$C_{\text{tet}}\text{-H}$ ( $C_{\text{tet}}$ : carbone tétravalent)	2800 - 3000	Bande forte
C-H de CHO (aldéhyde)	2650 - 2900	Bande moyenne, parfois 2 bandes
C=O (aldéhyde, cétone)	1650 -1730	Bande forte
C=O (acide carboxylique)	1690 - 1760	Bande forte
C=C	1625 - 1685	Bande moyenne
$C_{\text{tet}}\text{-H}$	1415 - 1470	Bande forte
Liaison carbone-carbone d'un cycle benzénique : 	1450-1600	Variable, 3 à 4 bandes

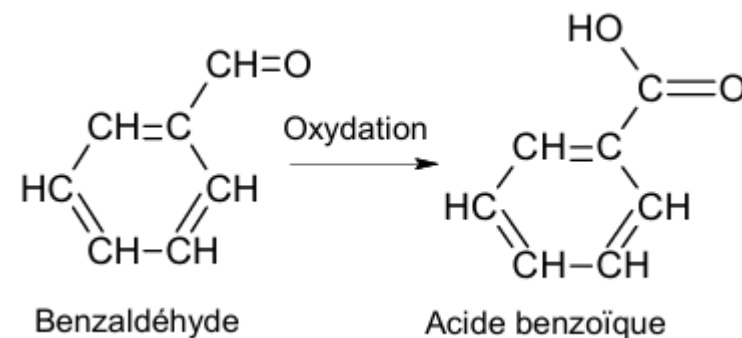
### 1. Synthèse du vert malachite

La première étape de la synthèse du vert malachite au laboratoire consiste à chauffer à reflux pendant 10 minutes, le mélange suivant : 4,0 mL de benzaldéhyde, 4,0 mL de diméthylaniline, 3 g de chlorure de zinc et quelques grains de pierre ponce.

1.1.Choisir, parmi les montages suivants, celui qui permet de réaliser un chauffage à reflux.



1.2.Légèrer le schéma du montage choisi à la question précédente, en reportant sur votre copie les numéros du schéma. Un des réactifs de la synthèse est le benzaldéhyde. Le benzaldéhyde est susceptible de s'oxyder à l'air en acide benzoïque lorsque le flacon est ouvert ; la transformation est représentée ci-dessous. Il convient donc de vérifier la pureté du benzaldéhyde avant de l'utiliser comme réactif.



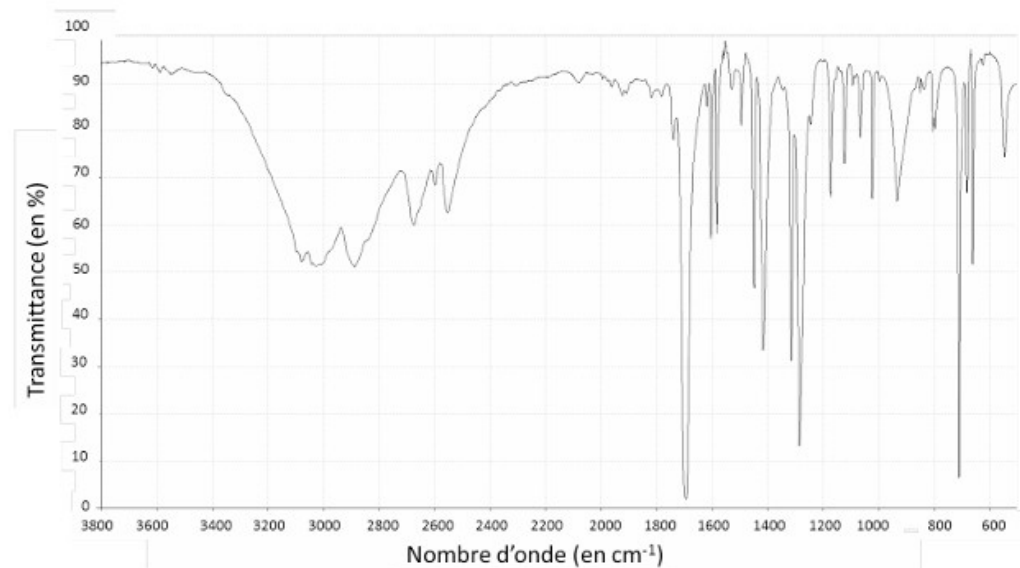
1.3.Reproduire sur votre copie les formules du benzaldéhyde et de l'acide benzoïque, puis pour chacune entourer le groupe caractéristique et l'associer à une famille de composés.

1.4.Après avoir défini une oxydation, justifier que le passage du benzaldéhyde à l'acide benzoïque est une oxydation.

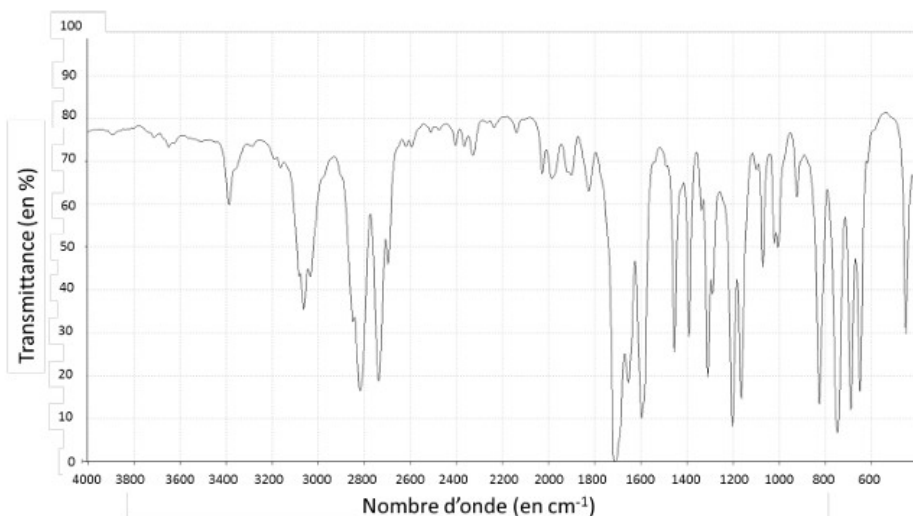
1.5.Associer à chacune des deux molécules (benzaldéhyde et acide benzoïque) l'un des spectres infrarouge reproduits ci-après en expliquant la démarche suivie.

Pour vérifier la pureté du benzaldéhyde dans le flacon entamé, il est possible de mettre en œuvre une chromatographie sur couche mince (CCM).

1.6.Indiquer les dépôts qui pourraient être effectués sur la plaque de chromatographie pour effectuer cette analyse et l'allure du chromatogramme obtenu si le benzaldéhyde est pur ou s'il est partiellement oxydé



**Spectre 2** (d'après le logiciel de simulation Specamp)



**Spectre 1** (d'après le logiciel de simulation Specamp)