

Contrôle A Synthèses organiques

Étapes d'un protocole, rendement, purification et analyse

Durée : 1 h · calculatrice autorisée · 3 exercices indépendants · barème sur 20

Nom : Prénom : Classe : Note : / 20

★ CONSIGNES

Toute réponse doit être justifiée, sauf dans l'exercice 1. Les résultats numériques sont donnés avec un nombre adapté de chiffres significatifs et leur unité. Une expression littérale est attendue avant chaque application numérique.

Exercice 1 Questions à choix multiples

5 pts ●○○○

Pour chaque question, une seule réponse est exacte. Recopier sur la copie le numéro de la question et la lettre de la réponse choisie. Aucune justification n'est demandée.

- 1.1** Lors d'un chauffage à reflux, les grains de pierre ponce servent à :
- a) accélérer la transformation b) régulariser l'ébullition
c) condenser les vapeurs d) absorber l'eau formée
- 1.2** Sur une plaque de CCM, l'éluant a parcouru 5,0 cm et une tache 2,0 cm depuis la ligne de dépôt. Le rapport frontal de l'espèce vaut :
- a) 0,40 b) 2,5 c) 3,0 cm d) 0,60
- 1.3** On ajoute du sulfate de magnésium anhydre à une phase organique pour :
- a) en éliminer les traces d'eau b) la rendre plus dense que l'eau
c) en éliminer les traces d'acide d) faire précipiter le produit
- 1.4** Pour purifier un produit *solide*, on réalise :
- a) une distillation b) une recristallisation c) une CCM d) un chauffage à reflux
- 1.5** Une synthèse peut fournir au maximum 0,050 mol de produit ; on en obtient 0,035 mol. Le rendement vaut :
- a) 35 % b) 50 % c) 70 % d) 143 %

Exercice 2 Synthèse d'un conservateur : l'acide benzoïque

8 pts ●●○○

L'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COOH}$ (additif alimentaire E210) peut être préparé par oxydation de l'alcool benzylique $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2\text{OH}$ par les ions permanganate en milieu acide :



Protocole. Dans un ballon, on introduit $V_1 = 2,00 \text{ mL}$ d'alcool benzylique, $V_2 = 100 \text{ mL}$ d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $c = 0,20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en ions MnO_4^- (l'acide est en excès) et quelques grains de pierre ponce. On chauffe à reflux pendant 20 min, puis on refroidit le ballon dans un bain d'eau glacée jusqu'à 0°C : des cristaux blancs d'acide benzoïque apparaissent. On les filtre sous vide, on les rince avec un peu d'eau glacée et on les sèche : on obtient $m = 1,76 \text{ g}$ de solide.

Espèce	M (g·mol ⁻¹)	Autres données	Pictogrammes
alcool benzylique	108,1	densité 1,04; $\theta_{\text{éb}} = 205\text{ °C}$	
acide benzoïque	122,1	$\theta_{\text{fus}} = 122\text{ °C}$; solubilité dans l'eau : $1,7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 0 °C , $56\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 100 °C	
permanganate de potassium	158,0	solide violet, très soluble dans l'eau	

- 2.1 Calculer les quantités de matière initiales d'alcool benzylique et d'ions permanganate.
- 2.2 À l'aide d'un tableau d'avancement, montrer que l'alcool benzylique est le réactif limitant et que l'avancement maximal vaut $x_{\text{max}} = 3,85 \times 10^{-3}\text{ mol}$.
- 2.3 En déduire la masse maximale d'acide benzoïque m_{max} que l'on peut obtenir, puis le rendement de la synthèse.
- 2.4 Pourquoi refroidit-on à 0 °C avant de filtrer ? Le volume de la phase aqueuse étant voisin de 100 mL, estimer la masse d'acide benzoïque qui reste dissoute. Pourquoi rince-t-on avec *peu* d'eau glacée ?
- 2.5 Le solide sec fond au banc Kofler à 116 °C . Conclure. Expliquer comment la recristallisation dans l'eau permet de le purifier, en s'appuyant sur les données de solubilité.
- 2.6 Citer, à l'aide des pictogrammes, deux précautions à prendre lors de la manipulation du permanganate de potassium.

Exercice 3 L'essence de wintergreen : justifier un protocole

7 pts ●●○

Le salicylate de méthyle, constituant principal de l'essence de wintergreen (baumes contre les douleurs musculaires), se synthétise à partir d'acide salicylique et de méthanol, en présence d'acide sulfurique (catalyseur) :

$$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3 + \text{CH}_4\text{O} \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

■ DOCUMENT 1 — Protocole

(a) Dans un ballon, introduire 5,0 g d'acide salicylique, 20 mL de méthanol, quelques gouttes d'acide sulfurique et de la pierre ponce; chauffer à reflux pendant 1 h, sous la hotte. (b) Refroidir, verser le mélange dans 50 mL d'eau froide, puis extraire avec 20 mL de dichlorométhane dans une ampoule à décanter; recueillir la phase organique. (c) Laver la phase organique avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium (qui élimine les acides restants), puis avec de l'eau. (d) Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre, puis filtrer. (e) Éliminer le dichlorométhane par évaporation sous pression réduite. (f) Enregistrer le spectre IR du liquide obtenu et le comparer à celui du salicylate de méthyle du commerce.

Espèce	M (g·mol ⁻¹)	Densité	$\theta_{\text{éb}}$ (°C)	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans le dichlorométhane
acide salicylique	138,1	-	-	faible	moyenne
méthanol	32,0	0,79	65	totale	grande
salicylate de méthyle	152,1	1,18	222	très faible	très grande
dichlorométhane	84,9	1,33	40	très faible	-

- 3.1 Attribuer à chaque opération (a) à (f) l'étape du protocole à laquelle elle appartient : transformation, séparation ou analyse. Quelle étape d'un protocole complet manque ? Proposer une technique adaptée.
- 3.2 Montrer que le méthanol est en large excès ; quel en est l'intérêt ? Pourquoi travailler sous la hotte ?
- 3.3 Lors de l'extraction (b), la phase organique est-elle en haut ou en bas de l'ampoule ? Justifier. Dans quelle phase se trouve le méthanol restant ?
- 3.4 Justifier que l'étape (e) permet d'éliminer le solvant sans perdre le produit.
- 3.5 Le spectre IR du produit est identique à celui du salicylate de méthyle du commerce. Qu'en conclure ? Proposer une analyse complémentaire pour vérifier l'absence d'acide salicylique et décrire le résultat attendu.