

Contrôle B Synthèses organiques

Synthèse de l'indigo, préparation et purification de l'acide adipique

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

Nom : Prénom : Classe : Note : / 20

★ CONSIGNES

Toute réponse doit être justifiée. Les résultats numériques sont donnés avec un nombre adapté de chiffres significatifs et leur unité ; une expression littérale est attendue avant chaque application numérique. Toute démarche, même partielle, sera valorisée.

Exercice 1 Vrai ou faux ?

4 pts ●●○○

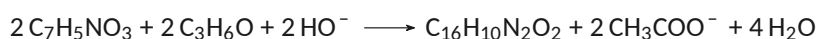
Indiquer si chaque affirmation est vraie ou fausse, en justifiant la réponse (calcul, argument ou contre-exemple).

- 1.1 « Lors d'un chauffage à reflux, on bouche le haut du réfrigérant afin de ne perdre aucune matière. »
- 1.2 « Dans une ampoule à décanter contenant de l'eau et du dichlorométhane (densité 1,33, non miscible à l'eau), la phase organique est en bas. »
- 1.3 « 10,0 mL d'éthanol (densité 0,79 ; $M = 46,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) contiennent environ 0,17 mol d'éthanol. »
- 1.4 « Un élève annonce un rendement de 108 % : c'est possible si la transformation a été particulièrement efficace. »

Exercice 2 Le bleu des jeans : synthèse de l'indigo

8 pts ●●○○

L'indigo, colorant bleu des jeans, fut longtemps extrait de plantes (indigotier, pastel). Il est aujourd'hui entièrement synthétisé. Une synthèse simple, réalisable au lycée, utilise le 2-nitrobenzaldéhyde et l'acétone en milieu basique :



■ DOCUMENT 1 — Protocole

Dans un bécher, dissoudre $m_1 = 1,00 \text{ g}$ de 2-nitrobenzaldéhyde dans $V_2 = 20,0 \text{ mL}$ d'acétone, puis ajouter 35 mL d'eau. Ajouter goutte à goutte, en agitant, $V_3 = 5,0 \text{ mL}$ de solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_3 = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ en ions HO^- : le mélange brunit, puis un solide bleu foncé apparaît. Après 5 min, filtrer sous vide, laver le solide à l'eau jusqu'à ce que le filtrat soit incolore, puis avec un peu d'éthanol. Sécher : on obtient $m = 0,52 \text{ g}$ d'indigo.

Espèce	M ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	Propriétés	Pictogrammes
2-nitrobenzaldéhyde	151,1	solide jaune pâle ; soluble dans l'acétone et l'éthanol, très peu dans l'eau	
acétone	58,1	liquide, densité 0,79, miscible à l'eau	 
solution d'hydroxyde de sodium	–	solution aqueuse basique concentrée	
indigo	262,3	insoluble dans l'eau et dans l'éthanol ; se décompose vers 390 °C sans fondre	

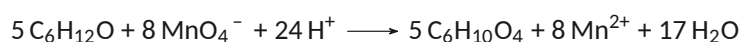
■ **DONNÉES** Cercle chromatique : rouge, jaune, vert, cyan, bleu, magenta, chaque couleur étant diamétralement opposée à sa complémentaire

- 2.1 Identifier, dans ce protocole, l'étape de transformation et l'étape de séparation. Pourquoi n'y a-t-il pas d'étape de purification par recristallisation ou par distillation ?
- 2.2 Calculer les quantités de matière initiales des trois réactifs. En déduire, à l'aide d'un tableau d'avancement, le réactif limitant et l'avancement maximal.
- 2.3 Calculer la masse maximale d'indigo que l'on peut obtenir, puis le rendement de la synthèse.
- 2.4 Expliquer l'intérêt des deux lavages (à l'eau, puis à l'éthanol). Pourquoi ces lavages n'entraînent-ils pas de perte d'indigo ?
- 2.5 Un élève propose de vérifier l'identité du produit au banc Kofler (graduations de 50 à 260 °C). Expliquer pourquoi c'est impossible et proposer une autre technique d'analyse, en décrivant le résultat attendu.
- 2.6 Le spectre d'absorption de l'indigo en solution présente un maximum vers 600 nm (lumière jaune-orangé). Justifier sa couleur. Citer deux précautions de sécurité imposées par ce protocole.

Exercice 3 L'acide adipique : du brut au produit pur

8 pts ●●●

L'acide adipique $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ (additif alimentaire E355, matière première de nombreux polymères) peut être obtenu au laboratoire par oxydation du cyclohexanol $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ par un excès d'ions permanganate en milieu acide :



Protocole. On chauffe à reflux $V = 5,0 \text{ mL}$ de cyclohexanol avec la solution acidifiée de permanganate en excès ; on refroidit, on filtre sous vide et on sèche : on obtient $m_b = 5,6 \text{ g}$ de solide brut, qui fond au banc Kofler vers 141°C . On recristallise ensuite ce brut : on le dissout dans $V_e = 15 \text{ mL}$ d'eau bouillante, on refroidit lentement jusqu'à 10°C , on filtre sous vide et on sèche. On obtient $m_p = 4,9 \text{ g}$ de cristaux qui fondent à 152°C .

Données : cyclohexanol : $M = 100,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité 0,96 • acide adipique : $M = 146,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\theta_{\text{fus}} = 152^\circ\text{C}$, solubilité dans l'eau : $14 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 10°C , plus de $1\,000 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 100°C .

- 3.1 Nommer le groupe caractéristique présent dans le cyclohexanol et celui présent (deux fois) dans l'acide adipique ; donner les familles correspondantes.
- 3.2 Montrer que la masse maximale d'acide adipique que l'on peut obtenir vaut $m_{\text{max}} = 7,0 \text{ g}$.
- 3.3 Calculer le rendement obtenu avec le brut. Pourquoi ce résultat surestime-t-il le rendement réel de la synthèse ?
- 3.4 Vérifier que 15 mL d'eau bouillante suffisent à dissoudre tout l'acide adipique du brut. Pourquoi faut-il utiliser un volume d'eau aussi faible que possible ?
- 3.5 *Problème.* Un élève affirme : « La perte de masse lors de la recristallisation vient uniquement de l'acide adipique resté dissous dans l'eau froide. » Discuter cette affirmation à l'aide d'un calcul. En supposant que les seules pertes d'acide adipique sont dues à sa solubilité, estimer la masse d'acide adipique contenue dans le brut, puis le pourcentage massique d'impuretés du brut.
- 3.6 Calculer le rendement final de la synthèse (produit pur). Proposer une modification du protocole de recristallisation qui permettrait de réduire la perte d'acide adipique.