

Exercices 2 Synthèses organiques

Application : arôme de vanille, distillation du cyclohexène, colorant azoïque

3 exercices · niveau ●●○ · durée conseillée : 2 h · calculatrice autorisée

★ À RETENIR — Ce qu'il faut savoir faire à la fin de la feuille

- Identifier et justifier chaque étape d'un protocole à l'aide de données physico-chimiques (températures de changement d'état, densités, solubilités, pictogrammes) ; légender un montage de distillation.
- Calculer un rendement ; exploiter une CCM, une température de fusion et un spectre IR pour identifier un produit et contrôler sa pureté.

Exercice 1 Vanille naturelle ou arôme de synthèse?

●●○

La vanilline (figure 1) est la principale molécule odorante de la gousse de vanille, qui n'en contient que 1 à 2 % en masse. Moins de 1 % de la vanilline consommée dans le monde est extraite de la vanille : le reste est synthétisé, beaucoup moins cher, à partir de dérivés du pétrole ou du bois. L'industrie utilise aussi l'éthylvanilline, molécule absente de la vanille mais à l'odeur voisine et plus intense. Figure 1 : chaque sommet de l'hexagone est un atome de carbone ; les atomes H liés au cycle ne sont pas représentés.

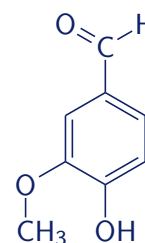


Figure 1 — La vanilline $C_8H_8O_3$

On réalise la CCM de la figure 2 : **1** extrait naturel de vanille • **2** vanilline de synthèse • **3** éthylvanilline • **4** « arôme vanille » du commerce. Sur la plaque réelle : $H = 5,0$ cm ; les taches se trouvent à $h = 1,0$ cm, $2,0$ cm, $2,6$ cm et $3,3$ cm de la ligne de dépôt. Données : températures de fusion : vanilline 81°C ; éthylvanilline 77°C .

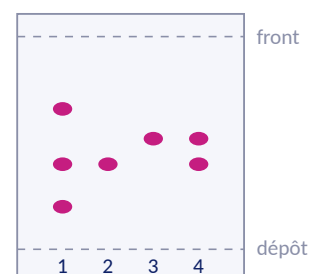


Figure 2 — Plaque révélée sous lampe UV

- 1.1** Recopier la formule de la vanilline et entourer le groupe caractéristique de la famille des aldéhydes. Vérifier la formule brute.
- 1.2** Calculer les rapports frontaux de la vanilline et de l'éthylvanilline.
- 1.3** La vanilline de synthèse est-elle la même espèce chimique que celle de la vanille ? Justifier à l'aide de la CCM.
- 1.4** Combien d'espèces l'extrait naturel contient-il au moins ? Pourquoi l'arôme d'une vraie gousse est-il plus riche que celui de la vanilline de synthèse ?
- 1.5** Quelles espèces l'« arôme vanille » contient-il ? Peut-il avoir été extrait de la vanille ?
- 1.6** Un solide blanc fond à 80°C au banc Kofler. Cette mesure suffit-elle à l'identifier ? Quelle analyse complémentaire proposer ?

Exercice 2 Préparer le cyclohexène par distillation

●●○

Chauffé en présence d'acide phosphorique (catalyseur), le cyclohexanol perd une molécule d'eau et donne le cyclohexène : $C_6H_{12}O \longrightarrow C_6H_{10} + H_2O$. On introduit dans un ballon $V = 20,0$ mL de cyclohexanol, 5 mL d'acide phosphorique et quelques grains de pierre ponce, puis on réalise le montage de la figure 3 en maintenant la température en tête de colonne au-dessous de 90°C . Le distillat, recueilli dans un erlenmeyer placé dans la glace, présente deux phases. On le lave avec de l'eau salée, on sépare les phases, on sèche la phase organique sur chlorure de calcium anhydre et on filtre : on obtient $V' = 11,6$ mL de cyclohexène.

Espèce	M (g·mol ⁻¹)	Densité	$\theta_{\text{éb}}$ (°C)	Solubilité dans l'eau	Pictogrammes
cyclohexanol	100,2	0,962	161	assez faible	
cyclohexène	82,1	0,811	83	quasi nulle	
eau	18,0	1,00	100	-	-

2.1 Nommer les éléments **1** à **7** du montage de la figure 3. Où doit se trouver le réservoir du thermomètre ?

2.2 Expliquer pourquoi le cyclohexène quitte le ballon et passe dans le distillat alors que le cyclohexanol y reste.

2.3 Pourquoi refroidit-on l'erenmeyer dans la glace ? Quelles autres précautions les pictogrammes imposent-ils ?

2.4 Quelles sont les deux phases du distillat ? Laquelle est en haut ? Quel est le rôle du chlorure de calcium anhydre ?

2.5 Montrer que le cyclohexanol est présent en quantité $n_0 = 0,192$ mol, puis calculer le rendement de la synthèse.

2.6 Le spectre IR du produit est donné figure 4. Montrer qu'il est compatible avec la présence d'une double liaison C = C et que le produit ne contient plus de cyclohexanol.

Table IR (σ en cm⁻¹) : O - H alcool : 3200-3400 (bande large et forte) • C - H (C lié par 4 liaisons simples) : 2800-3000 • C - H (C engagé dans C = C) : 3000-3100 • C = O : 1650-1750 (forte) • C = C : 1620-1680 (moyenne).

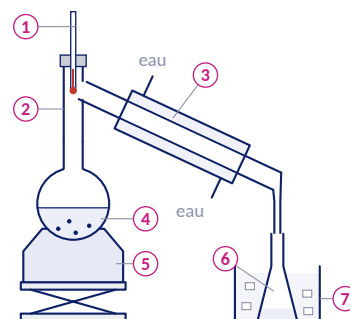


Figure 3 — Montage de distillation

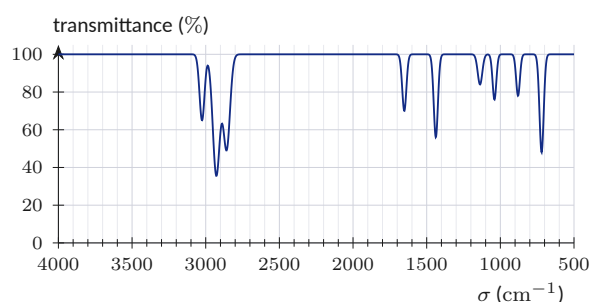


Figure 4 — Spectre IR du produit obtenu

Exercice 3 Un colorant de synthèse : l'orange II



L'orange II est un colorant azoïque utilisé pour teindre la laine et le papier. Sa synthèse se déroule en deux temps. **(1)** On dissout de l'acide sulfanilique et du nitrite de sodium dans l'eau, on refroidit à 5 °C dans un bain de glace et on ajoute de l'acide chlorhydrique : il se forme un ion appelé « ion diazonium », qui se décompose au-dessus de 10 °C. **(2)** On verse cette suspension, sous agitation, dans une solution basique de 2-naphtol maintenue dans la glace : un solide orange apparaît. On ajoute du chlorure de sodium, on filtre sur Büchner, on lave le solide avec un peu d'eau salée glacée et on le sèche à l'étuve.



nitrite de sodium



2-naphtol



acide chlorhydrique concentré

3.1 Pourquoi l'étape **(1)** est-elle réalisée dans la glace ? Le chauffage à reflux, habituel pour accélérer une transformation, conviendrait-il ici ?

3.2 L'orange II est un solide ionique, soluble dans l'eau mais moins soluble dans l'eau salée. Quel est le rôle de l'ajout de chlorure de sodium ? Pourquoi laver le solide avec de l'eau salée glacée plutôt qu'avec de l'eau pure à température ambiante ?

3.3 Identifier dans ce protocole l'étape de transformation et l'étape de séparation. Proposer une technique d'analyse permettant de vérifier que le solide ne contient plus de 2-naphtol.

3.4 Le nitrite de sodium est un comburant (premier pictogramme). Expliquer la signification des autres pictogrammes du tableau et en déduire les équipements de protection et les règles d'élimination des déchets.

3.5 Une solution d'orange II absorbe principalement vers 485 nm (bleu-cyan). Justifier la couleur du colorant à l'aide du cercle chromatique (rouge, jaune, vert, cyan, bleu, magenta ; deux couleurs diamétralement opposées sont complémentaires).