

BTS CHIMISTE

Session 2001

EPREUVE FONDAMENTALE DE CHIMIE

- Pratique expérimentale -

Durée : 6 heures

Coef. : 7

SUJET N° 1

*Après avoir lu le texte du sujet répondre aux questions suivantes (durée maximale 30 min).
La calculatrice est interdite pour cette partie.*

1. Indiquer les précautions à prendre lors de :
 - l'utilisation de l'hydroxyde de potassium :

 - l'utilisation du réactif de Jones :

 - l'élimination du solvant :

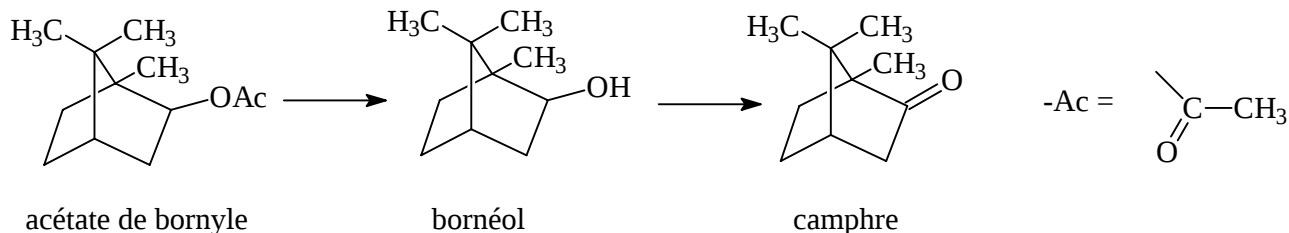
2. Quels sont les éléments principaux d'un montage de distillation simple ?

3. Y a-t-il des précautions à prendre pour les rejets de produits ? Si oui, lesquels ?

4. De quelle nature (polaire ou apolaire) doit être la colonne de chromatographie en phase gazeuse utilisée pour étudier l'acétate de bornyle, le bornéol et le camphre ?

Dans quel ordre sortiront alors le bornéol et le camphre ? Justifier.

Actuellement, la majorité du camphre utilisé en France est fabriqué à partir de l' α -pinène, constituant principal de l'essence de térébenthine. Le but de la synthèse est la réalisation des deux dernières étapes de cette synthèse.



Remarques préalables :

- les deux préparations peuvent être menées simultanément ;
- il est à noter que les temps de rétention de ces produits en chromatographie en phase gazeuse sont assez élevés ; il donc est conseillé de ne pas attendre la fin de la manipulation pour étudier les deux produits.

I MODE OPERATOIRE

1. Préparation du bornéol

- Introduire dans un ballon de 100 cm³, 7,0 g d'acétate de bornyle, 3,0 g d'hydroxyde de potassium et 15 cm³ d'éthanol absolu.
- Chauffer à reflux pendant 45 minutes.
- Verser ensuite le mélange dans 75 cm³ d'un mélange d'eau et de glace et laisser reposer dix minutes.
- Filtrer sur filtre Büchner les cristaux obtenus, les laver à l'eau dans un bécher et bien essorer.
- Dissoudre totalement le produit brut dans de l'éther de pétrole. Transvaser le mélange dans une ampoule à décanter.
- Éliminer s'il y a lieu la phase aqueuse, puis sécher la phase organique sur sulfate de magnésium anhydre.
- Eliminer le solvant.
- Peser : soit m₁ la masse obtenue. Prélever 0,2 g du produit afin de le tester en chromatographie en phase gazeuse.
- Stocker le produit dans un récipient étiqueté.

2. Préparation du camphre

- Dissoudre 5,5 g de bornéol commercial dans 15 cm³ de propanone dans un erlenmeyer de 50 cm³ et refroidir la solution dans un bain de glace.
- Ajouter goutte à goutte avec précautions 9 cm³ de réactif de Jones fourni (préparé à l'avance à partir de 13,35 g de trioxyde de chrome CrO₃ et 11,5 cm³ d'acide sulfurique concentré, le tout étant ajusté à 50 cm³ avec de l'eau).
- Laisser le mélange se réchauffer jusqu'à température ambiante.
- Si la couleur caractéristique rouge du réactif persiste, ajouter goutte à goutte un peu de propan-2-ol.
- Introduire le mélange dans une ampoule à décanter contenant 120 cm³ d'eau en utilisant quelques cm³ d'éther diéthylique pour l'entraîner.
- Ajouter 25 cm³ d'éther diéthylique, décanter et séparer la phase organique.
- Traiter deux fois la phase aqueuse avec chaque fois 25 cm³ d'éther diéthylique.

- Laver ensuite l'ensemble des phases organiques avec successivement 25 cm³ d'une solution saturée de chlorure de sodium, 25 cm³ d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium et 25 cm³ d'une solution saturée de chlorure de sodium.
- Sécher sur sulfate de magnésium anhydre.
- Éliminer le solvant grâce à un montage de distillation simple.
- Verser le résidu du ballon dans une coupelle en verre, refroidir et recueillir les cristaux obtenus, les sécher soigneusement.
- Peser : soit m_2 la masse obtenue. Prélever 0,2 g du produit afin de le tester en chromatographie en phase gazeuse. Stocker ensuite le produit dans le récipient prévu à cet effet.

3. Contrôle de la synthèse par chromatographie en phase gazeuse

On chromatographiera successivement le bornéol pur et le camphre obtenus.

Les échantillons (0,2 g environ) seront dissous dans 3 cm³ d'éther diéthylique.

On utilisera une colonne polaire.

Remarques :

- Les produits étudiés étant solides, on rincera soigneusement la seringue immédiatement après injection avec de l'éther diéthylique.
- Seront fournis par le centre d'examen les chromatogrammes de l'acétate de bornyle, du bornéol et du camphre commerciaux.

II DONNEES (sous une pression de 1,013 bar)

- Acétate de bornyle : $M = 196,3 \text{ g.mol}^{-1}$
peut présenter un phénomène de surfusion
très légèrement soluble dans l'eau
soluble dans l'éthanol
- Bornéol : $M = 154,3 \text{ g.mol}^{-1}$
se sublime, mais est moins volatil que le camphre
presque insoluble dans l'eau
soluble dans l'éthanol absolu (176 g de bornéol dans 100 g d'éthanol)
soluble dans l'éther de pétrole (17 g de bornéol dans 100 g d'éther de pétrole)
soluble dans la propanone et l'éther diéthylique
nocif par inhalation, contact avec la peau et par ingestion
peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau
facilement inflammable
- Camphre : $M = 152,3 \text{ g.mol}^{-1}$
se sublime de manière appréciable à température et pression ambiantes
solubilités : 1 g de camphre se dissout dans 800 cm³ d'eau
1 cm³ d'éther diéthylique
0,4 cm³ de propanone
nocif par inhalation, contact avec la peau et par ingestion
facilement inflammable

- Hydroxyde de potassium : $M(\text{KOH}) = 56,1 \text{ g.mol}^{-1}$
produit corrosif
- Réactif de Jones : trioxyde de chrome en solution dans l'acide sulfurique ;
 $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$ (acide chromique, seule espèce à considérer en milieu très acide)
- Trioxyde de chrome : $M = 100 \text{ g.mol}^{-1}$
favorise l'inflammation des matières combustibles
corrosif, toxique en cas d'ingestion, peut entraîner le cancer par inhalation, peut entraîner une sensibilisation par contact avec la peau
dangereux pour l'environnement (très toxique pour les organismes aquatiques)
- Acide sulfurique concentré $M = 98 \text{ g.mol}^{-1}$
 $d = 1,84$
degré de pureté en masse : 96%
produit corrosif
- Propan-2-ol : $t_{\text{eb}} = 82,4 \text{ }^\circ\text{C}$
 $d = 0,78$
infiniment soluble dans l'eau
facilement inflammable ; point éclair = $12 \text{ }^\circ\text{C}$
- Éthanol : $t_{\text{eb}} = 78,5 \text{ }^\circ\text{C}$ à 760 mm de Hg
 $d = 0,79$
facilement inflammable : point éclair = $12 \text{ }^\circ\text{C}$
- Propanone : $t_{\text{eb}} = 56 \text{ }^\circ\text{C}$ à 760 mm de Hg
 $d = 0,79$
infiniment soluble dans l'eau et l'éther diéthylique
facilement inflammable : point éclair = $-20 \text{ }^\circ\text{C}$
- Éther diéthylique : $t_{\text{eb}} = 34 \text{ }^\circ\text{C}$ à 760 mm de Hg
 $d = 0,71$
extrêmement inflammable : point éclair = $-40 \text{ }^\circ\text{C}$
point d'auto inflammation = $180 \text{ }^\circ\text{C}$
peut former des peroxydes explosifs
- Éther de pétrole : mélange d'hydrocarbures contenant majoritairement des composés en C_5 et C_6
 $t_{\text{eb}} = 35 \text{ à } 60 \text{ }^\circ\text{C}$ à 760 mm de Hg
 $d = 0,65$
facilement inflammable : point éclair = $-30 \text{ }^\circ\text{C}$

III COMPTE-RENDU

1. Préparation du bornéol

- 1.1. Écrire l'équation de la réaction de synthèse.
- 1.2. Quel est le rôle de l'éthanol ?
- 1.3. Pourquoi verse-t-on le mélange réactionnel dans de l'eau glacée ?
- 1.4. Pourquoi lave-t-on les cristaux à l'eau ? Comment vérifie-t-on la qualité des lavages ?
- 1.5.1. Pourquoi dissout-on les cristaux dans l'éther de pétrole ?
- 1.5.2. D'où provient la phase aqueuse ?
- 1.6. Calculer la masse de bornéol théoriquement attendue. En déduire l'expression du rendement R_1 de cette première synthèse.

2. Préparation du camphre

- 2.1. Écrire l'équation de la réaction de synthèse, sachant que le couple mis en jeu est $\text{H}_2\text{CrO}_4/\text{Cr}^{3+}$.
- 2.2. A quoi sert l'addition du propan-2-ol ? Écrire l'équation de la réaction qui a lieu.
- 2.3. Pourquoi utilise-t-on l'éther diéthylique pour effectuer l'extraction ?
- 2.4. Quel est le rôle des deux lavages avec la solution saturée de chlorure de sodium ?
Quel est le rôle du lavage avec la solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ? Écrire l'équation de la réaction qui a lieu.
- 2.5. Calculer la masse de camphre théoriquement attendue. En déduire l'expression du rendement R_2 de cette deuxième synthèse.
En déduire le rendement global R de la préparation du camphre à partir de l'acétate de bornyle.

3. Contrôle de la réaction par chromatographie en phase gazeuse

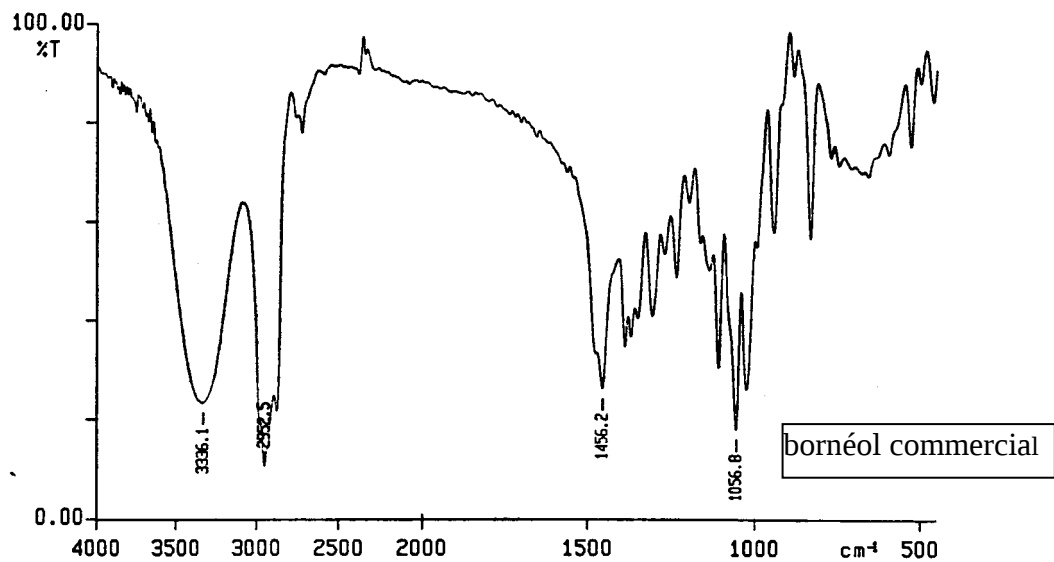
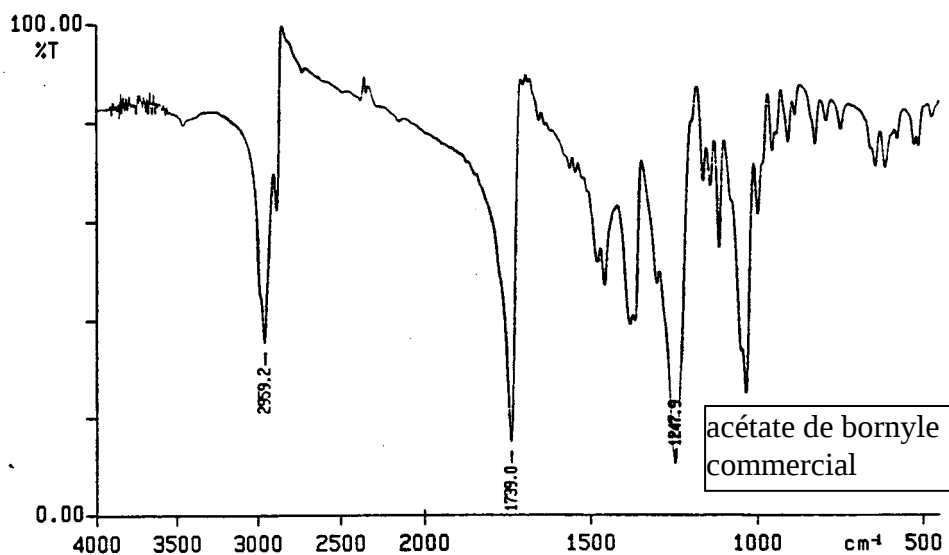
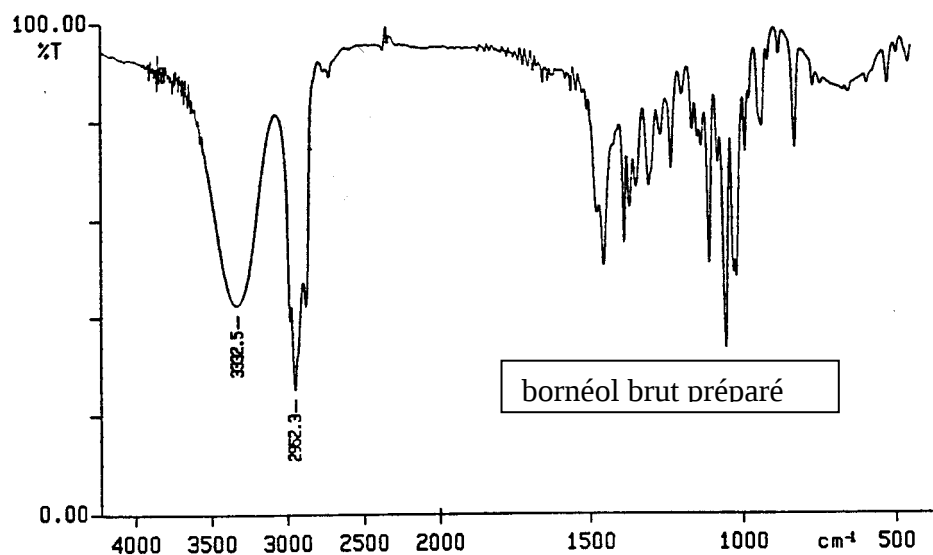
Analyser les chromatogrammes obtenus et conclure.

4. Contrôle de la réaction par spectroscopie IR

Après avoir réalisé cette synthèse, un opérateur a enregistré le spectre IR du bornéol brut préparé. Ce spectre est donné en annexe (page 6/7), ainsi que les spectres IR de l'acétate de bornyle et du bornéol commerciaux, et les tables nécessaires à l'interprétation des spectres.

- 4.1. Sur les spectres des produits commerciaux, identifier les bandes d'absorption suivantes :
spectre de l'acétate de bornyle : bandes d'absorption situées à 1248 cm^{-1} et 1739 cm^{-1} ;
spectre du bornéol : bande d'absorption à 3336 cm^{-1} .
- 4.2. Analyser le spectre du bornéol brut préparé : quelle conclusion peut-on en tirer ?

ANNEXE : SPECTRES IR



SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

Table des nombres d'onde des vibrations de valence et de déformation.

Liaison	Nature	Nombre d'onde cm ⁻¹	Intensité
O-H alcool libre	Valence	3580-3670	F ; fine
O-H alcool lié	Valence	3200-3400	F ; large
N-H amine et imine	Valence	3100-3500	m
N-H amide	Valence	3100-3500	F
C _{di} -H	Valence	3300-3310	m ou f
C _{tri} -H	Valence	3000-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Valence	3030-3080	m
C _{tét} -H	Valence	2800-3000	F
C _{tri} -H aldéhyde	Valence	2750-2900	m
O-H acide carboxylique	Valence	2500-3200	F à m ; large
C≡C	Valence	2100-2250	f
C≡N	Valence	2120-2260	F ou m
C=O anhydride	Valence	1700-1840	F ; 2 bandes
C=O chlorure d'acyle	Valence	1770-1820	F
C=O ester	Valence	1700-1740	F
C=O aldéhyde et cétone	Valence	1650-1730	F
		abaissement de 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	
C=O acide	Valence	1680-1710	F
C=O amide	Valence	1650-1700	F
C=C	Valence	1625-1685	m
C=C aromatique	Valence	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O	Valence	1510-1580	F ; 2 bandes
		1325-1365	
C=N	Valence	1600-1680	F
N=N	Valence	1500-1400	f
N-H amine ou amide	Déformation	1560-1640	F ou m
C _{tét} -H	Déformation	1415-1470	F
C _{tét} -H (CH ₃)	Déformation	1365-1385	F ; 2 bandes
C-O	Valence	1050-1450	F
C-N	Valence	1020-1220	m
C-C	Valence	1000-1250	F
C-F	Valence	1000-1040	F
C-Cl	Valence	700-800	F
C-Br	Valence	600-750	F
C-I	Valence	500-600	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E)	Déformation	950-1000	F
(Z)	Déformation	650-770	m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation	730-770 et 690-770	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique			
o-disubstitué	Déformation	735-770	F
m-disubstitué	Déformation	750-810 et 680-725	F et m ; 2 bandes
p-disubstitué	Déformation	800-860	F
C _{tri} -H aromatique trisubstitué			
1,2,3	Déformation	770-800	F et m ; 2 bandes
		685-720	
1,2,4	Déformation	860-900	F et m ; 2 bandes
		800-860	
1,3,5	Déformation	810-865 et 675-730	F ; 2 bandes
			F:fort ; m:moyen ; f: faible

On distingue les atomes de carbone tétraonaux (notés C_{tét}), trigonaux (notés C_{tri}) et digonaux (notés C_{di})

FEUILLE DE RESULTATS

Numéro de poste :

I. BORNÉOL

Masse : $m_1 =$

Aspect :

Rendement en bornéol : $R_1 =$

II. CAMPHRE

Masse : $m_2 =$

Aspect :

Rendement en camphre : $R_2 =$

Rendement global $R =$

III. CPG

Chromatogrammes à coller :