

Correction exercices (livre) synthèse organique

n° 16 p 150

C'est le dépôt n°2 qui nous intéresse (dépôt de produit synthétisé) :

- Lecture verticale : le dépôt s'est séparé en deux taches, le produit obtenu n'est donc pas pur (n'est donc pas constitué d'une seule espèce chimique)
- Lecture horizontale : une des deux taches du dépôt n°2 est montée comme A, l'autre comme la lidocaïne.

Nous avons bien synthétisé de la lidocaïne, mais il reste du réactif A.

La synthèse est satisfaisante (synthèse de la lidocaïne) mais les opérations de séparation et de purification sont insuffisantes.

n° 18 p 150

Nous recopions l'équation de la réaction et nous dressons un tableau d'avancement :

	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_{(l)} + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_{2(l)} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{2(l)} + \text{H}_2\text{O}_{(l)}$			
Etat initial	n_2	n_1	0	0
En cours	$n_2 - x$	$n_1 - x$	x	x
Si $x_{\max}$ atteint	0	$n_1 - n_2$	n_2	n_2

Avec $n_1 > n_2$

Donc si la réaction est totale et qu'il n'y a aucune perte sur l'ensemble du procédé, nous pouvons obtenir au maximum $n_{\max} = n_2 = 0,100$ mol d'ester.

Nous en avons obtenu $m = 12,0$ g soit une quantité de matière $n = \frac{m}{M_{\text{ester}}} = \frac{12,0}{198} = 6,06 \times 10^{-2}$ mol

Le rendement $r = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\max}} = \frac{6,06 \times 10^{-2}}{0,100} = 60,6 \%$

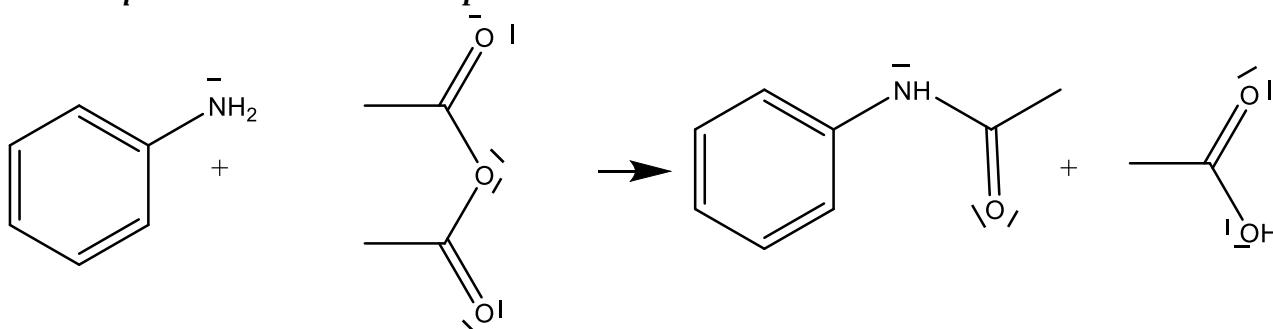
n° 20 p 150

Etape 1 : mélange des réactifs, l'aniline et l'anhydride éthanóïque, dans des quantités adaptées. On peut utiliser un excès d'anhydride parce qu'il est facile à hydrolyser (il n'est pas seulement soluble dans l'eau, il réagit avec...) et à éliminer à l'eau par la suite.

On place le mélange dans un récipient adapté (voir étape 2).

Etape 2 : Chauffage à reflux du mélange pour accélérer la réaction sans toutefois perdre d'espèces chimiques par évaporation. La transformation chimique avance.

Equation de la réaction correspondante :



Etape 3 : après refroidissement du milieu réactionnel, on ajoute une bonne quantité d'eau. D'après le tableau des solubilités, cela provoque la précipitation de l'acétanilide (apparition du solide, pour cause de très faible solubilité dans le milieu proposé, l'eau). Les autres espèces restent dissoutes et passent avec le filtrat (l'acide éthanóïque, qui est l'autre produit mais qui est aussi le résultat de l'hydrolyse de l'anhydride éthanóïque, aurait dû être cité... Il est très soluble dans l'eau).

Etape 4 : Séparation par filtration (Sous pression réduite à l'aide d'un entonnoir Büchner, c'est mieux). Le solide restant sur l'entonnoir est notre produit, l'acétanilide. Il est alors abondamment lavé à l'eau froide (parce qu'il ne faut jamais considérer qu'une espèce chimique est totalement insoluble dans un solvant donné. Dans la molécule d'acétanilide il y a des zones polaires qui peuvent très bien interagir avec des molécules d'eau et générer une solubilité partielle).

Etape 5 : séchage (avec pesée jusqu'à masse constante s'il s'agit d'un séchage à l'étuve avec attente).

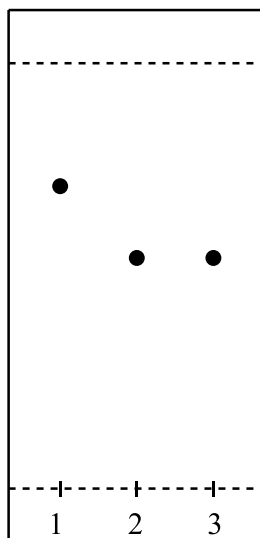
Etape 6 : Analyses :

- **Mesure de la température de fusion :** $T_{fu} = 114\text{ }^{\circ}\text{C}$
- **CCM** (avec un éluant bien choisi qui est plutôt polaire, c'est-à-dire qu'il entrainera plutôt l'aniline que l'acétanilide) :

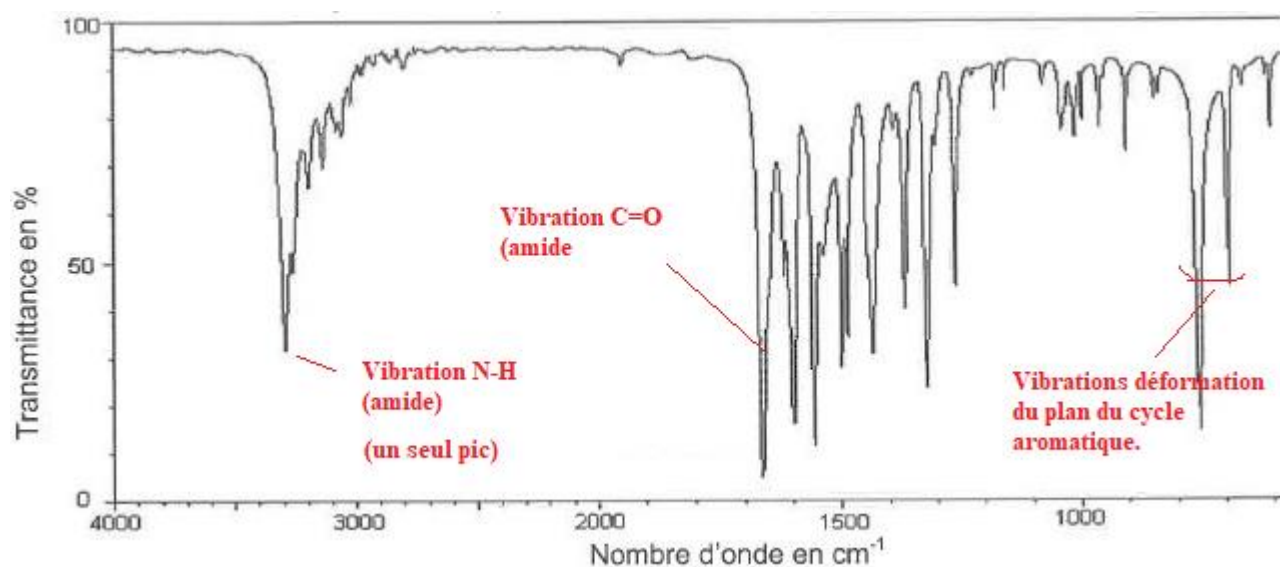
Dépôt 1 : aniline commerciale

Dépôt 2 : acétanilide commerciale

Dépôt 3 : produit obtenu



- **Spectre IR :**



n° 24 p 152

1) Différentes étapes du protocole :

- Etape 1 : apport et mélange des réactifs
- Etape 2 : ajout du catalyseur
- Etape 3 : transformation chimique, formation d'ester et d'eau suite aux rencontres de l'éthanol et de l'acide 4-aminobenzoïque (sur l'acide s'est fixé le catalyseur qui le fragilise et le rend plus actif vis-à-vis de la transformation envisagée).
- Etape 4 : séparation par filtration (on garde le solide), puis lavage du solide.
- Etape 5 : séchage à l'étuve. En fait il faut peser le solide régulièrement jusqu'à ce que sa masse devienne constante... Si cette masse ne baisse plus cela signifie que le solide ne perd plus d'eau (par évaporation) : il est sec.
- Etape 6 : Analyse pour identification du solide récupéré et vérification de sa pureté.

2) a. Montage à reflux :

- Travail à chaud pour communiquer plus d'énergie aux molécules et rendre les chocs entre celles-ci plus efficaces : accélérer la réaction.
- Travail en récipient ouvert (en haut du réfrigérant) : pas de risque de surpression.
- Travail sans perte : les vapeurs formées montent dans le réfrigérant, s'y recondensent et retombent dans le milieu réactionnel.

b. Lavages :

Entrainer avec l'eau de lavage les impuretés solubles dans l'eau : l'éthanol et l'acide sulfurique et aussi l'acide aminobenzoïque légèrement soluble dans l'eau (mais il risque de rester...).

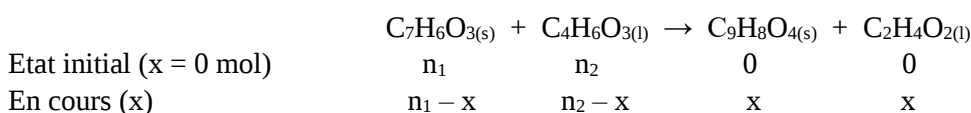
c. Séchage à l'étuve :

L'eau encore présente dans le solide s'en sépare par évaporation... Le solide sèche.

- 3) L'analyse par CCM indique que le produit synthétisé n'est pas pur (dépôt C qui s'est séparé en deux taches). Par analyse horizontale, on note que le produit est majoritairement de la benzocaïne, mais qu'il contient aussi de l'acide 4-aminobenzoïque (analyse horizontale, comparaison avec les dépôts de référence).
- 4) Rendement inférieur à 100 % :
- Produit formé incomplètement (il reste de l'acide 4-aminobenzoïque, voir question 3))
 - Le produit est peut-être partiellement soluble dans l'éthanol. La partie dissoute sera évacuée et perdue lors de l'opération de filtration.

n° 27 p 153

1) Equation de la réaction (avec les formules brutes) :



Lors que l'avancement maximal $x_{\max}$ est atteint :

- si l'acide salicylique est le réactif limitant, nous aurons $n_1 - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = n_1$.
- si l'anhydride éthanóïque est le réactif limitant, nous aurons $n_2 - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = n_2$.

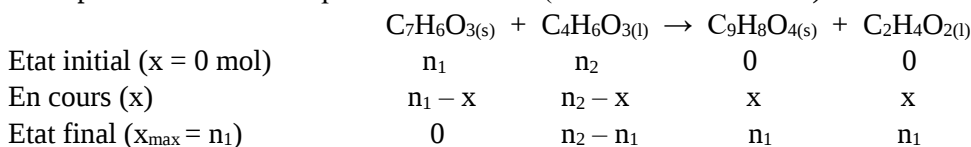
La plus petite valeur de $x_{\max}$ doit être choisie, c'est la seule ayant un sens physique :

$$\text{Acide salicylique : } n_1 = \frac{m}{M} = \frac{3,5}{138,1} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Anhydride éthanóïque : } m' = \rho V = 1,08 \times 5,0 = 5,4 \text{ g} \quad n_2 = \frac{m'}{M'} = \frac{5,4}{102,1} = 5,3 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_1 < n_2 \quad x_{\max} = n_1 \quad \text{L'acide salicylique est le réactif limitant.}$$

Nous pouvons maintenant prévoir l'état final (la réaction étant totale) :



Si nous laissons le temps à la réaction d'aller à son terme et s'il n'y avait aucune perte, nous pourrions obtenir n_1 mol d'aspirine, soit une masse maximum théorique $m_{\text{asp}} = n_1 \times M_{\text{asp}} = 2,5 \times 10^{-2} \times 180,2 = 4,5 \text{ g}$ d'aspirine.

2) Protocole, mode opératoire : voir exercice 2, c'est très proche, ce sera une filtration... Mais :

Il y a toutefois une différence importante : si la réaction n'a pas été tout à fait à son terme et qu'il reste un peu d'acide salicylique, celui-ci a des propriétés de solubilité dans l'eau voisines de celles de l'aspirine. Nous aurons donc des difficultés pour séparer ces deux espèces. Le solide que nous allons récupérer suite aux opérations de filtration, lavage et séchage constituera sans doute un mélange d'aspirine et d'un reste d'acide salicylique.

3) CCM

Interprétation verticale : le dépôt d'aspirine brute s'est séparé en deux taches, nous n'avons pas un produit pur, il y a une impureté.

Interprétation horizontale : Une des deux taches du dépôt d'aspirine brute correspond bien à de l'aspirine (même montée que l'aspirine de référence) et l'autre correspond à un reste d'acide salicylique (même montée que l'acide salicylique de référence déposé en 3).

4) Rendement

$$r = 0,8 = \frac{m_{\text{obtenue}}}{m_{\text{théorique}}} \quad \text{donc } m_{\text{obtenue}} = 0,8 \times m_{\text{théorique}} = 0,8 \times 4,5 = 3,6 \text{ g}$$

Cela semble suffisant, mais rappelons que le produit obtenu n'est pas pur !

Il faudrait procéder à une recristallisation pour séparer les deux espèces et après séchage et analyse de l'aspirine purifiée, vérifier qu'il y en a suffisamment.

n° 28 p 153

1) Compréhension du protocole

Etape 1 : mélange {réactifs + catalyseur}

Etape 2 : transformation chimique

Etapas 3, 4 : séparation

Etape 5 : complément de séparation (séchage, élimination de l'eau restante)

Etape 6 : analyse

2) Il s'agit d'un montage à reflux tel que celui présenté à la **page 144**

Par rapport à ce schéma il faut préciser :

- Que le support élévateur est en position ouverte (il n'est pas au minimum.
- Que le chauffe-ballon est aussi agitateur
- Qu'il y a une olive aimantée dans le ballon. Son mouvement permettra une ébullition régulière et non par à-coups.
- Que l'eau de réfrigération qui entre dans la partie inférieure de l'enveloppe extérieure du réfrigérant doit être désignée comme étant froide.
- Que la pince qui tient le réfrigérant ne doit pas être trop serrée.
- Le contenu du ballon au démarrage de la transformation :
 - 20 mL d'alcool
 - 100 mL d'acide éthanoïque
 - 1 mL d'acide sulfurique (catalyseur)

3) Cela permet de proposer un milieu dans lequel l'espèce A est très peu soluble (encore moins que dans l'eau pure, même à 0 °C) mais dans lequel va se solubiliser le restant d'acide éthanoïque ainsi que l'acide sulfurique (non cité clairement dans l'énoncé, mais voir question 4...).

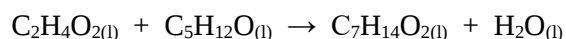
Pour ce qui concerne le 3-méthylbutan-1-ol, nous espérons qu'au titre de réactif (nettement) limitant, il a rencontré suffisamment souvent de l'acide éthanoïque (en fort excès) et qu'il est entièrement consommé.

Si ce n'est pas le cas (voir question 6) il restera aussi hors de la phase aqueuse salée et ne sera pas séparé de A par la suite...

4) Parmi ces espèces on trouve :

- Deux ions (de l'acide sulfurique) solubles dans l'eau, parce que ce sont des ions.
- Deux molécules organiques :
 - L'acide éthanoïque à très petite chaîne et porteuse d'un groupe carboxyle très polaire : cette molécule est soluble dans l'eau et passera dans la phase aqueuse.
 - Le 3-méthylbutan-1-ol dans lequel la partie chaîne hydrocarbonée apolaire commence à prendre le dessus sur la seule zone polaire de la molécule, là où se trouve le groupe hydroxyle. Cette molécule va donc être plutôt peu soluble dans l'eau et encore moins dans une eau salée (dans laquelle de nombreuses molécules d'eau sont déjà en interaction assez fortes avec les ions Na^+ et Cl^- du sel).

5) En réécrivant l'équation de réaction ajustée nous pouvons découvrir la formule brute de A :



Il s'agit encore d'une réaction mole à mole et nous avons toutes les données pour calculer les quantités de matière apportées (quotients masse divisée par masse molaire, les masses étant déterminées grâce aux produit masse volumique×volume)... Nous avons déjà mené des raisonnements similaires dans les exercices précédents.

La quantité de matière de réactif limitant désignera aussi la quantité de matière maximum possible pour A

Faites les calculs et vérifiez :

- 100 mL d'acide éthanoïque : $n_1 = 1,75 \text{ mol}$
- 20 mL de 3-méthylbutan-1-ol : $n_2 = 0,18 \text{ mol}$ (environ 10 fois moins)

L'alcool est limitant

On obtiendra au maximum 0,18 d'ester A, soit $m = 23,4 \text{ g}$

Ces 23,4 g peuvent être convertis en volume pour pouvoir procéder à une comparaison rigoureuse :

$$V_{\max} = \frac{m}{\rho} = 26,9 \text{ mL}$$

Cela mène au rendement $r = \frac{V_{\text{obt}}}{V_{\max}} = \frac{18,1}{26,9} = 67 \%$

- 6) Si nous avons en réalité un mélange d'ester A et de 3-méthylbutan-1-ol, nous pouvons les séparer par distillation fractionnée parce que ces deux espèces sont caractérisées par des températures d'ébullition différentes... 131 °C pour l'alcool et 142 °C pour l'ester... Ce n'est pas si différent et difficile à réaliser avec le **montage proposé à la page 143** (bien entendu vous changez les espèces ! Vous, vous avez un mélange {éthanoate de 3-méthylbutyle + 3-méthylbutan-1-ol} dans le ballon).

La colonne de distillation dans laquelle montent des vapeurs qui se recondensent progressivement selon la température (décroissante lorsque l'on monte dans la colonne dans la mesure où celle-ci n'est pas chauffée) est trop petite pour réussir la séparation : les gens qui ont conçu l'exercice n'ont pas dû réaliser le protocole décrit.

Une dernière remarque : avec 10 fois plus d'acide que d'alcool au départ, le rendement est bien meilleur à moins de vraiment très mal manipuler. Le rendement trouvé de 67 % est plutôt le rendement habituel obtenu lorsque l'on apporte initialement les deux réactifs dans les proportions stœchiométriques de la réaction.

Pour couper court au débat : nous ferons ce TP et nous verrons bien.

Pour le plaisir, l'équation de la réaction avec les formules topologiques :

