Corrigé et barème – Synthèse organique : protocole et rendement

Les quatre étapes d'un protocole de synthèse et le montage à reflux ; l'isolement du produit (filtration sous vide, ampoule à décanter, choix d'un solvant d'extraction) ; sa purification (lavage, séchage, recristallisation, distillation) ; son analyse (température de fusion, CCM, spectre infrarouge) ; le calcul du rendement à partir du réactif limitant.

Durée : 60 min – Calculatrice autorisée – Sur 20 points · Spe-physique-chimie 1re

Exercice 1 – La synthèse de l'aspirine ★★ *(5 pts)*

a) ① **transformation** (l'acide sulfurique est le catalyseur) ; ② **isolement** (cristallisation à froid, filtration sous vide) ; ③ **purification** (séchage) ; ④ **analyse** (pesée et température de fusion). (1)

b) $\mathrm{n} = \mathrm{m} \div \mathrm{M} = 3{,}05 \div 138 \approx \mathbf{2{,}21 \times 10^{-2}\ mol}$. (1)

c) L'anhydride est en excès : l'acide salicylique est limitant ; une mole donne une mole d'aspirine. $\mathrm{n_{max}} \approx 2{,}21 \times 10^{-2}$ mol ; $\mathrm{m_{max}} \approx 2{,}21 \times 10^{-2} \times 180 \approx \mathbf{3{,}98\ g}$. (1)

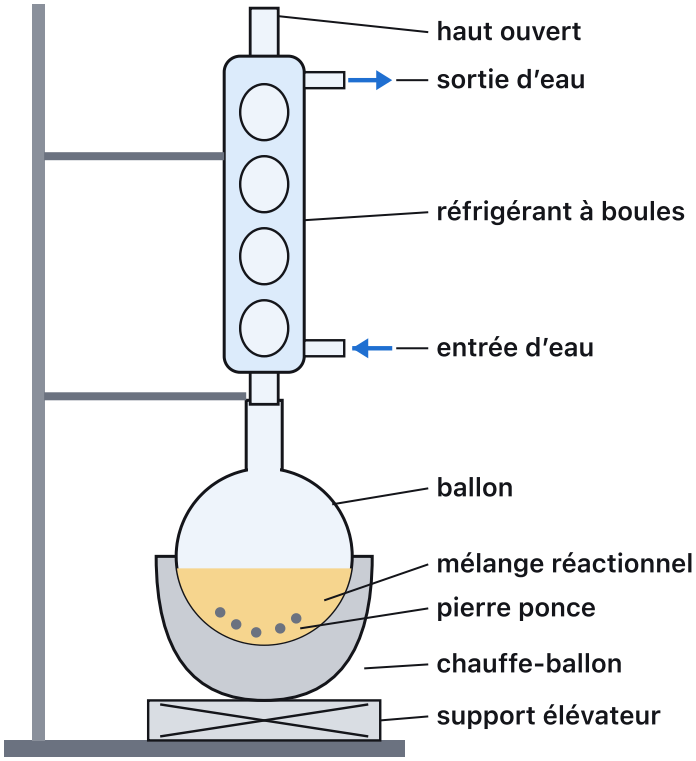
d) $\eta \approx 3{,}27 \div 3{,}98 \approx 0{,}822$, soit $\mathbf{82{,}2\ \%}$. (1)

e) 128 °C est nettement inférieur à 135 °C : le produit est **impur** (les impuretés abaissent la température de fusion). La masse pesée contient donc des impuretés : le rendement de 82,2 % est **surestimé**. On purifie le produit par **recristallisation**, puis on le sèche, on le repèse et on remesure sa température de fusion. (1)

Erreur fréquente — Calculer 3,27 ÷ 3,05 : on ne divise jamais la masse du produit par celle d'un réactif, leurs masses molaires diffèrent.

Exercice 2 – De l'alcool à la cétone : la propanone ★★ *(5 pts)*

a) Schéma attendu (légendes : réfrigérant à boules, entrée et sortie d'eau, ballon, mélange réactionnel, pierre ponce, chauffe-ballon, support élévateur ; haut du réfrigérant ouvert, eau entrant par le bas) :



(1)

b) Le chauffage accélère la transformation ; les vapeurs (propanone, propan-2-ol, eau) se liquéfient dans le réfrigérant et retombent dans le ballon : **aucune espèce n'est perdue**. Le haut reste ouvert : un montage fermé et chauffé subirait une **surpression** dangereuse. (1)

c) **Non** : la propanone est miscible à l'eau, elle ne forme pas de deuxième phase, et un solvant d'extraction ne la séparerait pas efficacement. Mais elle bout à 56 °C, bien plus bas que l'eau (100 °C) et que le propan-2-ol (82 °C) : on l'isole par **distillation**. (1)

d) Environ **56 °C**, la température d'ébullition de la propanone, tant qu'elle distille seule. La colonne de Vigreux améliore la séparation des liquides de températures d'ébullition voisines : elle évite d'entraîner du propan-2-ol (82 °C) dans le distillat. (1)

e) La bande vers 1 715 cm^{-1} signale une liaison **C=O** : la cétone est présente. L'absence de bande large entre 3 200 et 3 400 cm^{-1} montre qu'il n'y a pas de liaison O–H en quantité détectable : le distillat ne contient ni propan-2-ol ni eau détectables. Le produit est de la **propanone**, pratiquement pure. (1)

Méthode — Pour justifier une technique de séparation, on cite la donnée qui la rend possible : miscibilité et densité pour la décantation, température d'ébullition pour la distillation.

Exercice 3 – L'essence de wintergreen ★★★ *(5 pts)*

a) n(acide) $= 6{,}90 \div 138 = 0{,}0500$ mol, soit $\mathbf{5{,}00 \times 10^{-2}\ mol}$. m(méthanol) $= 0{,}79 \times 20{,}0 = 15{,}8$ g ; n(méthanol) $= 15{,}8 \div 32{,}0 \approx \mathbf{0{,}494\ mol}$. Nombres stœchiométriques égaux à 1 : $x_{max} = 5{,}00 \times 10^{-2}$ mol, l'**acide salicylique est limitant** (le méthanol est en large excès). (1)

b) $n_{max} = 5{,}00 \times 10^{-2}$ mol ; $m_{max} = 5{,}00 \times 10^{-2} \times 152 = \mathbf{7{,}60\ g}$. $\eta = 5{,}32 \div 7{,}60 = 0{,}700$, soit **70,0 %**. (1)

c) Le salicylate de méthyle est très soluble dans le dichlorométhane : la phase organique est surtout du dichlorométhane, de densité 1,33, plus grande que celle de la phase aqueuse (environ 1) : elle est **au-dessous**. Le méthanol, miscible à l'eau, reste surtout dans la **phase aqueuse**. (1)

d) L'hydrogénocarbonate de sodium élimine les **acides restants** (acide sulfurique, acide salicylique qui n'a pas réagi) : ils réagissent et passent dans la phase aqueuse. Cette réaction dégage du **dioxyde de carbone** : on ouvre le robinet pour évacuer le gaz et éviter une surpression dans l'ampoule. (1)

e) Le dichlorométhane bout à 40 °C, le salicylate de méthyle à 223 °C : en chauffant doucement, seul le solvant s'évapore. Pour contrôler l'identité : mesurer la **température d'ébullition** (environ 223 °C), ou réaliser une **CCM** avec de l'acide salicylique et du salicylate de méthyle pur comme références. (1)

Repère — Une phase organique n'est pas toujours au-dessus : avec le dichlorométhane (densité 1,33), elle est en dessous de la phase aqueuse.

Exercice 4 – Le bisphénol A : rendement d'une synthèse ★★★ *(5 pts)*

a) n(phénol) $= 11{,}28 \div 94{,}0 = \mathbf{0{,}120\ mol}$; n(propanone) $= 2{,}90 \div 58{,}0 = \mathbf{0{,}0500\ mol}$. (1)

b) Phénol : $0{,}120 \div 2 = 0{,}0600$ mol ; propanone : $0{,}0500 \div 1 = 0{,}0500$ mol. Le plus petit : $\mathbf{x_{max} = 0{,}0500\ mol}$, la **propanone est le réactif limitant** ; le phénol est en excès, ce qui, dans l'industrie aussi, limite la formation de produits secondaires. (1)

c) $n_{max} = x_{max} = 0{,}0500$ mol ; $m_{max} = 0{,}0500 \times 228 = \mathbf{11{,}40\ g}$. (1)

d) Avant séchage : $11{,}86 \div 11{,}40 \approx 1{,}040$, soit **104,0 %**, impossible : le solide contenait encore de l'eau. Après séchage : $8{,}21 \div 11{,}40 \approx 0{,}720$, soit **72,0 %**, le seul rendement valable. (1)

e) Fusion à la valeur des tables et tache unique au niveau de la référence : le produit est du **bisphénol A pratiquement pur**, sans impureté détectée. Causes de pertes : produit resté dans le filtrat ou sur la verrerie lors des transferts et du lavage ; réactions parasites qui forment d'autres espèces ; transformation qui n'est pas totale. (1)

Le point clé — Pour trouver le réactif limitant, on divise chaque quantité par son nombre stœchiométrique avant de comparer.

Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).