Devoir surveillé – 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

Nom : _____ Date : _____ Note : _____ / 20

Tous les calculs doivent figurer sur la copie. Les résultats seront donnés sous la forme la plus simple possible.

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

L'aspirine $C_9H_8O_4$ ($M = 180\ \text{g·mol}^{-1}$) se prépare à partir d'acide salicylique $C_7H_6O_3$ ($M = 138\ \text{g·mol}^{-1}$) et d'anhydride éthanoïque :

$C_7H_6O_3 + C_4H_6O_3 \rightarrow C_9H_8O_4 + C_2H_4O_2$

① Dans un erlenmeyer, mélanger 3,05 g d'acide salicylique, 7 mL d'anhydride éthanoïque (en excès) et 5 gouttes d'acide sulfurique ; chauffer 15 min au bain-marie à 70 °C en agitant.
② Refroidir, ajouter 20 mL d'eau glacée : l'aspirine cristallise. Filtrer sur Büchner, rincer à l'eau glacée.
③ Sécher les cristaux à l'étuve.
④ Peser : 3,27 g. Mesurer la température de fusion au banc Kofler : 128 °C. Valeur des tables : 135 °C.
Chaque question vaut 1 point.

a) Associer chacune des opérations ① à ④ à une étape d'un protocole de synthèse.

b) Calculer la quantité d'acide salicylique introduite.

c) Calculer la masse maximale d'aspirine que l'on peut obtenir.

d) Calculer le rendement de la synthèse.

e) Interpréter la température de fusion mesurée. Quelle conséquence a-t-elle sur le rendement calculé ? Proposer une technique pour améliorer le produit.

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

On oxyde le propan-2-ol C_3H_8O (ébullition à 82 °C) en propanone C_3H_6O (ébullition à 56 °C) par une solution aqueuse d'oxydant en excès, en chauffant à reflux. La propanone est miscible à l'eau. Table IR : O–H d'alcool lié 3 200 – 3 400 cm^{-1} (large) ; C=O d'aldéhyde ou de cétone 1 650 – 1 730 cm^{-1} (forte, fine).
Chaque question vaut 1 point.

a) Schématiser le montage de chauffage à reflux et légender au moins cinq de ses éléments.

b) Expliquer l'intérêt de ce montage, puis pourquoi le haut du réfrigérant doit rester ouvert.

c) Peut-on isoler la propanone du mélange aqueux par décantation ou par extraction ? Justifier, puis proposer une technique adaptée.

d) On réalise une distillation fractionnée. Quelle température indique le thermomètre en tête de colonne pendant que l'on recueille la propanone ? À quoi sert la colonne de Vigreux ?

e) Le spectre IR du distillat présente une bande forte et fine vers 1 715 cm^{-1} et aucune bande large entre 3 200 et 3 400 cm^{-1}. Conclure.

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

Le salicylate de méthyle $C_8H_8O_3$ ($M = 152\ g\cdot mol^{-1}$), à l'odeur de wintergreen, se prépare à partir d'acide salicylique $C_7H_6O_3$ ($M = 138\ g\cdot mol^{-1}$) et de méthanol CH_4O ($M = 32{,}0\ g\cdot mol^{-1}$, $\rho = 0{,}79\ g\cdot mL^{-1}$) :
$C_7H_6O_3 + CH_4O \rightarrow C_8H_8O_3 + H_2O$
① Chauffer à reflux pendant 1 h 6,90 g d'acide salicylique, 20,0 mL de méthanol et 2 mL d'acide sulfurique. ② Refroidir, verser dans 50 mL d'eau, extraire avec du dichlorométhane, garder la phase organique. ③ Laver cette phase avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium, la sécher avec du sulfate de magnésium anhydre, filtrer, évaporer le dichlorométhane. ④ Peser le liquide obtenu : 5,32 g.

Espèce	Densité	Dans l'eau	Dans le dichlorométhane	Ébullition
salicylate de méthyle	1,18	très peu soluble	très soluble	223 °C
méthanol	0,79	miscible	soluble	65 °C
dichlorométhane	1,33	non miscible	—	40 °C

Chaque question vaut 1 point.

a) Calculer les quantités initiales d'acide salicylique et de méthanol, puis identifier le réactif limitant.

b) Calculer la masse maximale de salicylate de méthyle, puis le rendement de la synthèse.

c) À l'étape ②, la phase organique est-elle au-dessus ou au-dessous de la phase aqueuse ? Justifier. Dans quelle phase se trouve surtout le méthanol en excès ?

d) Quel est le rôle du lavage de l'étape ③ ? Pourquoi faut-il ouvrir régulièrement le robinet de l'ampoule retournée pendant ce lavage ?

e) Pourquoi l'évaporation du dichlorométhane laisse-t-elle le salicylate de méthyle presque seul ? Proposer une mesure pour contrôler l'identité du liquide obtenu.

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

Le bisphénol A $C_{15}H_{16}O_2$ ($M = 228\ g\cdot mol^{-1}$), qui sert à fabriquer des plastiques polycarbonates, se forme à partir de phénol C_6H_6O ($M = 94{,}0\ g\cdot mol^{-1}$) et de propanone C_3H_6O ($M = 58{,}0\ g\cdot mol^{-1}$), en présence d'un catalyseur acide :
$2\ C_6H_6O + C_3H_6O \rightarrow C_{15}H_{16}O_2 + H_2O$
Lors d'un essai, on mélange 11,28 g de phénol et 2,90 g de propanone. Le solide obtenu, lavé et essoré, pèse 11,86 g ; après une nuit à l'étuve, il pèse 8,21 g. Il fond alors à 155 °C, la valeur des tables, et donne une seule tache en CCM, à la hauteur de celle du bisphénol A pur.
Chaque question vaut 1 point.

a) Calculer les quantités initiales de phénol et de propanone.

b) Montrer, à l'aide de l'avancement maximal, lequel des deux réactifs limite la transformation.

c) Calculer la masse maximale de bisphénol A.

d) Calculer le rendement avec la masse avant séchage, puis avec la masse après séchage. Commenter.

e) Que montrent la température de fusion et la CCM ? Citer deux causes possibles de l'écart entre le rendement et 100 %.

Bon courage !

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).