EXERCICES

EXERCICE RÉSOLU — Synthèse de l'acétate d'eugényle ou acétyleugénol

L'huile essentielle de girofle et l'huile essentielle de giroflier contiennent de l'eugénol, l'huile de giroflier ne contient pas d'acétate d'eugényle. Afin de confirmer cette affirmation, on réalise la synthèse de l'acétate d'eugényle qui est insoluble dans l'eau puis on fait une chromatographie sur couche mince.

Protocole pour la synthèse

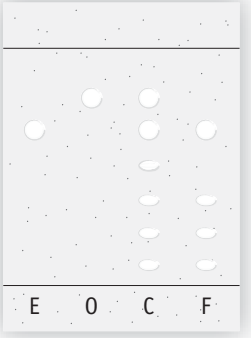
- Introduire, sous la hotte, 6,2 mL d'eugénol, 25 mL d'anhydride acétique et quelques grains de pierre ponce. Chauffer à reflux durant 45 min. Laisser refroidir le ballon.
- Sur le flacon d'anhydride acétique, on peut voir le pictogramme suivant :



Inflammable, provoque des brûlures.

En cas de contact avec les yeux, laver immédiatement et abondamment avec de l'eau et consulter un spécialiste.

- Après décantation récupérer la phase huileuse, nommée phase organique.
- Ajouter deux fois 15 mL d'une solution aqueuse de soude. La phase organique contient l'acétate d'eugényle nommé O.
- On réalise une chromatographie sur couche mince de silice. L'éluant est un mélange de toluène et d'éthanol. On réalise quatre dépôts : l'eugénol E, l'acétate d'eugényle O, l'huile essentielle de girofle C et celle de giroflier F. Après révélation, on peut observer le chromatogramme ci-dessous.



1. Faire le schéma annoté du montage à reflux.

2. Pourquoi doit-on travailler sous la hotte pour manipuler l'anhydride acétique ?

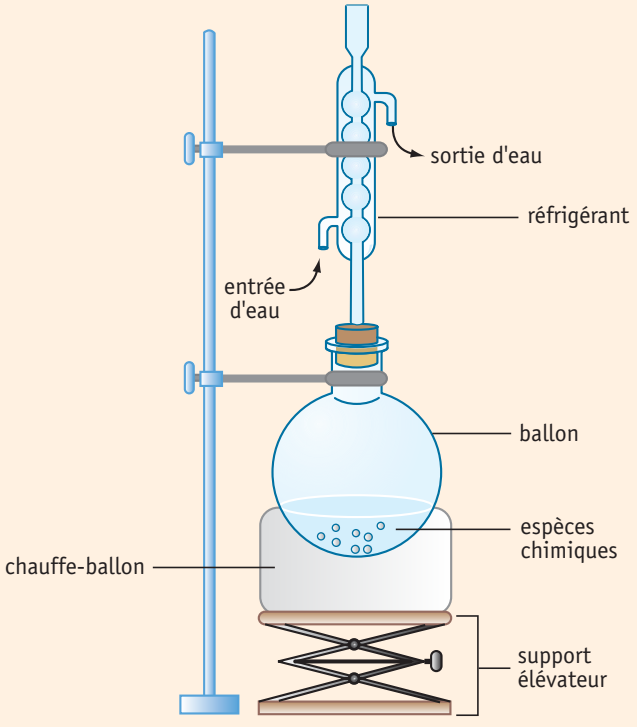
3. Quel est le principe d'une décantation ? Comment procède-t-on?

4. L'acétate d'eugényle synthétisé est-il différent de celui issu de l'extrait naturel des clous de girofle ?

5. L'huile essentielle de giroflier contient-elle de l'acétate d'eugényle ? de l'eugénol ?

Une solution rédigée

1. Le schéma annoté du montage à reflux est :



2. Il faut travailler **sous la hotte** car l'anhydride est un produit corrosif.

Commentaire

Pour répondre à cette question, il suffit de reconnaître le pictogramme.
Au laboratoire, il est indispensable de toujours regarder les étiquettes et les pictogrammes.

3. La décantation utilise la différence de densité et la non miscibilté des deux liquides. On utilise une ampoule à décanter.

4. Non, les deux espèces sont identiques. On observe une tache à la même hauteur pour les dépôts O et C.

Commentaire

Pour s'assurer que les deux espèces sont identiques, il faudrait vérifier que leurs caractéristiques physiques sont bien identiques.

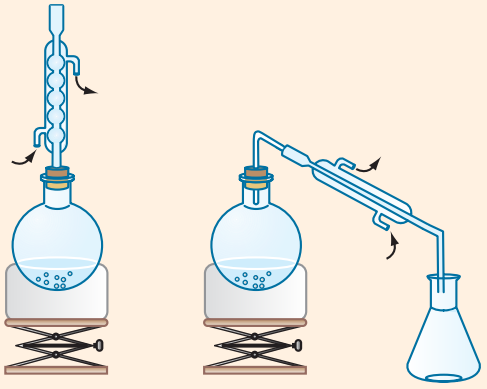
5. L'huile essentielle de girofle et l'huile essentielle de giroflier contiennent de l'eugénol.
En revanche, l'huile essentielle de giroflier ne contient pas d'acétate d'eugényle.

EXERCICES

Les réponses aux exercices dont le numéro est dans un carré rouge se trouvent à la fin de l'ouvrage.

Évaluation rapide

1 Les montages suivants correspondent, l'un à un chauffage à reflux, l'autre à une hydrodistillation.



1. Nommer correctement chacun des montages proposés.
2. Dans le cas du chauffage à reflux, expliquer le sens de circulation de l'eau dans le réfrigérant.

2 **1.** Faire un schéma annoté d'un montage de chauffage à reflux avec un réfrigérant à eau, puis avec un réfrigérant à air.
2. Quelle est l'utilité de tels montages ?
3. Quand utilise-t-on un réfrigérant à eau plutôt qu'un réfrigérant à air ?

3 Donner la définition d'une synthèse chimique en utilisant les mots suivants :
fabriquer, produits, réactifs, transformation chimique.

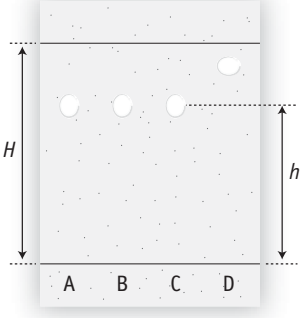
4 Voici quatre étapes essentielles d'une synthèse chimique :
a. extraction du produit de synthèse,
b. réalisation de la transformation chimique par chauffage à reflux,
c. introduction des réactifs de la synthèse,
d. caractérisation du produit de synthèse par CCM.
1. Remettre ces quatre étapes dans l'ordre chronologique.
2. Décrire un protocole expérimental possible pour les étapes :
a. extraction du produit de synthèse,
b. caractérisation du produit de synthèse par CCM.

Entraînement

5 * Synthèse de l'acétate de pentyle

Après extraction et séparation à base d'un produit naturel, on réussit à isoler l'acétate de pentyle contenu dans l'odeur de poire. On synthétise, par ailleurs, cette espèce à partir d'anhydride acétique et de pentan-1-ol.

1. Quels sont les réactifs de la transformation chimique de synthèse ?
2. Citer le produit intéressant de la synthèse. Il se forme en réalité simultanément de l'acide acétique.
3. Écrire la réaction chimique correspondant à la synthèse.
4. Après réalisation d'une CCM avec un éluant adapté et révélation sous la lampe UV, on observe le chromatogramme.
A : dépôt d'acétate de pentyle du laboratoire.
B : dépôt de l'acétate de pentyle extrait du produit naturel.
C : dépôt de l'espèce synthétisée.
D : dépôt de pentan-1-ol.
On mesure :
H = 4,0 cm et h = 3,1 cm.



a. Pourquoi est-il nécessaire de faire une révélation ?
b. Quelles conclusions permet l'observation du chromatogramme ?
c. Calculer le rapport frontal pour l'acétate de pentyle.
5. Citer une autre méthode permettant d'affirmer que l'espèce naturelle et l'espèce synthétique sont identiques.

6 ** Synthèse du savon

Le savon peut être obtenu à partir de corps gras et de soude.
Mode opératoire

- Introduire dans un ballon 10 mL d'huile d'olive, 20 mL de solution aqueuse de soude très concentrée, 20 mL d'éthanol, des grains de pierre ponce.



Hydroxyde de sodium ou soude

Pour une concentration massique supérieure à 5%, la soude est un produit corrosif et peut provoquer de graves brûlures.

- Chauffer à reflux durant trente minutes.
- Verser après refroidissement le contenu du ballon dans une solution d'eau salée. Le savon précipite : un solide jaunâtre flotte à la surface de l'eau.

1. D'une manière générale, comment nomme-t-on l'huile d'olive et la soude pour la synthèse du savon ?
2. Ces deux solutions sont-elles miscibles ?
3. Quel est alors le rôle de l'éthanol ?
4. Faire un schéma annoté du montage.
5. Que veut dire « corrosif » ? Quelles précautions faut-il prendre pour manipuler la soude concentrée ?
6. Pourquoi rajoute-t-on de l'eau salée ? Quelle manipulation va permettre de récupérer le savon ?

Données

Substance	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'éthanol	Solubilité dans l'eau salée
Huile d'olive	très faible	soluble	
Savon	très faible		insoluble

7 ** Un protocole expérimental

Dans une fiche TP pour élève, on peut lire le protocole suivant :

Synthèse d'un ester : l'acétate de linalyle

Le port des lunettes et des gants est obligatoire.

Préparation de l'ester

– Dans un ballon de 100 mL **bien sec**, introduire 5 mL de linalol.
– Sous la hotte, ajouter 10 mL d'anhydride acétique mesurés à l'éprouvette **bien sèche**. Boucher.
– Agiter quelques instants doucement en maintenant le bouchon.
– Réaliser un montage à reflux à air.
– Chauffer à reflux pendant une vingtaine de minutes.

Hydrolyse de l'excès d'anhydride acétique

– Préparer 25 mL d'eau froide dans un bécher de 100 mL.
– Arrêter le chauffage. Refroidir le ballon (tenu par une pince) sous un courant d'eau froide.
– Verser doucement, en agitant, le contenu du ballon dans le bécher. L'excès d'anhydride est transformé en acide acétique par action de l'eau.
On appelle cette action de l'eau, hydrolyse.
– Laisser refroidir, au besoin, le contenu du bécher.

Extraction, lavage

– Verser le mélange dans l'ampoule à décanter.
– Décanter.
– Éliminer la phase aqueuse.
– Traiter la phase organique avec 30 mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 5 %, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégazement gazeux.
Procéder avec précaution, le dégazement gazeux peut être important ; dégazer souvent.
– Décanter, recueillir la phase organique dans un bécher.
– Récupérer la phase organique dans un flacon. Ajouter un peu de chlorure de calcium anhydre.
– Conserver la phase organique (acétate de linalyle) dans un flacon bouché.

1. Faire un schéma annoté du montage permettant la préparation de l'acétate de linalyle.
2. Pourquoi est-il recommandé de porter gants et lunettes ? Pourquoi est-il mentionné que la verrerie doit être bien sèche ?
3. Quels sont les réactifs et les produits de la synthèse réalisée ?
4. Préciser, en quelques phrases simples, en quoi consiste l'extraction. De quelle extraction s'agit-il ?
5. Faire un schéma de l'ampoule à décanter. Préciser où se trouve l'acétate de linalyle. Justifier.
6. Décrire un protocole expérimental permettant d'identifier l'acétate de linalyle.

Données

Substance	Linalol	Anhydride acétique	Acétate de linalyle	Acide acétique
Densité	0,87	1,08	0,89	1,18
Température d'ébullition	199 °C	139,5 °C	220 °C	85 °C
Solubilité dans l'eau	assez faible	très soluble	très faible	très soluble

8 * Arôme de banane

Les esters sont responsables du goût et de l'odeur agréables de nombreux fruits et fleurs, et de parfums artificiels. Les parfums naturels et les senteurs doivent leur délicatesse à des mélanges complexes, parfois plus de cent substances. Les parfums artificiels peu coûteux sont souvent constitués d'un seul composé ou d'un mélange très simple.
L'acétate d'isoamyle est un ester qui a l'odeur de banane. Il peut être obtenu par synthèse à partir de l'anhydride acétique et de l'alcool isoamylique. On obtient également de l'acide acétique.

1. Quelles sont les différences entre les parfums naturels et artificiels ?
2. Dans la synthèse de l'acétate d'isoamyle, quels sont les réactifs et produits de la réaction ? Quels sont les différents constituants du mélange après réaction sachant que l'anhydride acétique a été mis en excès ?
3. À l'aide des données, indiquer la constitution des deux phases.
4. Représenter l'ampoule à décanter en précisant sur le schéma les positions relatives des deux phases.
5. Donner deux protocoles possibles permettant d'identifier l'acétate d'isoamyle synthétisé.

Données

- L'alcool isoamylique a pour densité $d = 0{,}81$ et est très peu soluble dans l'eau.
- L'anhydride acétique a pour densité $d = 1{,}08$, il est très soluble dans l'eau ; il donne avec l'eau de l'acide acétique.
- L'acide acétique a pour densité $d = 1{,}05$, il est très soluble dans l'eau.
- L'acétate d'isoamyle a pour densité $d = 0{,}87$ et est très peu soluble dans l'eau.

Synthèse

9 * Essence d'œillet

On synthétise du benzoate de méthyle afin de vérifier que l'essence d'œillet en contient.

- On place dans un ballon de l'acide benzoïque, du méthanol et de l'acide sulfurique concentré. On chauffe à reflux avec un réfrigérant à eau durant une heure. L'acide sulfurique n'intervient que pour accélérer la transformation.
- On ajoute 100 mL d'eau au ballon refroidi puis on verse le tout dans une ampoule à décanter. On élimine la phase aqueuse. On lave la phase organique avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium. On élimine la phase aqueuse.
- On sèche la phase organique sur du sulfate de magnésium anhydre.

1. Faire le schéma annoté du montage. Expliquer les intérêts du montage.
2. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
3. Sous quels états physiques sont l'acide benzoïque, le méthanol et le benzoate de méthyle à température ambiante ?
4. Lors de la première décantation, la phase organique est constituée de benzoate de méthyle et d'un peu d'acide benzoïque solubilisé. Où est située cette phase dans l'ampoule ?
5. La solution d'hydrogénocarbonate transforme l'acide benzoïque en espèces solubles dans l'eau. Pourquoi appelle-t-on cette opération « lavage » ?
6. Quel est le rôle du sulfate de magnésium ?
7. Comment procéder pour vérifier que l'essence d'œillet contient du benzoate de méthyle ?

Données

Substance	T_{fusion} (°C)	$T_{ébullition}$ (°C)	Densité
Acide benzoïque	122	249	
Méthanol	–94	65	0,79
Benzoate de méthyle	–12	200	1,1

L'acide benzoïque et le benzoate de méthyle sont solubles dans le méthanol mais pas dans l'eau. Le méthanol est soluble dans l'eau.

10 ** Vanille

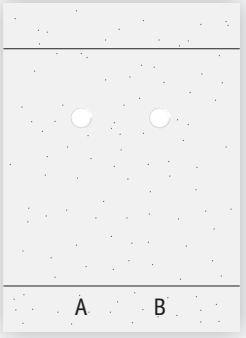
La culture de la vanille nécessite un climat tropical. Le fruit de cette liane grimpante est sous forme de gousse. Pour révéler son odeur caractéristique, la gousse doit être séchée et affinée.

A. Extraction

Les gousses de vanille contiennent environ 2 % de vanilline. La vanilline est un arôme très connu, très utilisé en cuisine. Afin d'extraire cet arôme, on coupe 2 g d'une gousse en petits morceaux. Dans un erlenmeyer, on place ces morceaux avec 15 mL d'éthanoate d'éthyle. On agite durant une demi-heure.
1. Quel est le but de cette opération ?
2. Est-ce une décoction ? une macération ? une infusion?

B. Synthèse et espèce artificielle

1. La synthèse de la vanilline est réalisable au laboratoire ou en industrie. Est-ce une espèce artificielle ?
2. Donner un avantage à la synthèse de cette substance.
3. On synthétise l'espèce au laboratoire. Lors d'une chromatographie sur couche mince, on dépose une goutte nommée A de vanilline précédemment extraite solubilisée dans l'éthanoate d'éthyle et une goutte nommée B de l'espèce synthétisée solubilisée. Après migration dans un éluant approprié et révélation, on obtient le chromatogramme ci-contre.
Quelle est la conclusion ?



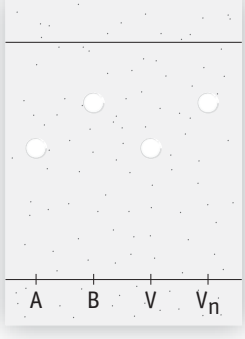
4. On a découvert qu'une espèce voisine de la vanilline, l'éthylvanilline, a un pouvoir aromatique quatre fois plus élevé : cette espèce a été créée en laboratoire. Est-ce une espèce artificielle ?
Remarque : on a découvert très récemment que cette substance était présente dans la vanille de Tahiti.

11 ** Sucre vanillé et sucre vanilliné

Dans le commerce, il est possible d'acheter deux types de sucre qui ont un arôme vanille : le sucre vanillé et le sucre vanilliné.
Afin de comprendre quelles sont les espèces contenues dans ces sucres, on réalise l'expérience suivante.

- On dissout le contenu d'un sachet de sucre vanillé dans 30 mL d'eau.
- Après agitation durant une dizaine de minutes, on ajoute 10 mL d'éthanoate d'éthyle. On transvase le tout dans une ampoule à décanter.
- On observe la séparation de deux phases. On récupère la phase organique.

1. Quel est le but de l'ajout de l'éthanoate d'éthyle ?
2. Comment nomme-t-on cette opération ?
On appelle V cette solution.
3. On recommence le mode opératoire pour un sachet de sucre vanilliné. On appelle V_n cette solution.
On prépare deux autres solutions : A contient un peu de vanilline dissoute dans l'éthanoate d'éthyle et B contient un peu d'éthylvanilline dissoute dans l'éthanoate d'éthyle.
On réalise une chromatographie sur couche mince. Après migration dans un éluant approprié et révélation, on obtient le chromatogramme ci-contre.
Conclure sur les espèces contenues dans les sucres vanillé et vanilliné.



Le coin des curieux

Un produit de synthèse très utile : le Nylon

Le Nylon est constitué d'une molécule géante, le polymère, obtenue par synthèse.

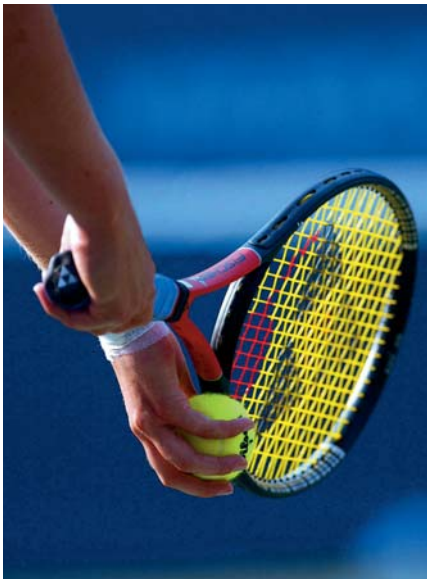
Le Nylon (6,6) est le plus connu des Nylons. Il naît de l'association d'hexaméthylènediamine et d'acide adipique. Ces deux molécules possèdent six atomes de carbone.
D'où le nom : Nylon (6,6).
À partir de deux molécules, on obtient un monomère. L'association d'un très grand nombre de monomères forme le polymère, Nylon.
Le polymère est mis en forme à chaud, et il durcit lors du refroidissement. Cette opération est réversible : il est possible de faire changer un Nylon de forme en le réchauffant.
Les Nylons ont d'autres propriétés intéressantes. Ils sont résistants, solides, assez élastiques. Ils présentent une haute résistance à l'abrasion et à la fatigue.

Historiquement

D'un point de vue historique, Wallace Carothers est le chercheur américain qui a synthétisé le premier le Nylon dans les années 1930. L'exploitation industrielle de ce polymère date de l'année 1938.
Le Nylon a très vite été utilisé comme remplaçant de la soie. Les bas de soie, importés du Japon, étaient chers et très fragiles. Les « bas Nylon » ont été commercialisés à partir de 1939.
Lors de la Seconde Guerre mondiale, la production de Nylon était entièrement destinée à la fabrication de toiles de parachutes car les Japonais ne fournissaient plus la soie aux Américains.



Les poils du pinceau sont en Nylon.



Le cordage des raquettes est en Nylon.

Pas de sport sans Nylon

Depuis les utilisations du Nylon se sont multipliées : dans l'industrie, pour les engrenages, coussinets, écrous, boulons, rivets, roues,… ; dans le bâtiment, pour les brosses et pinceaux, les tapis, moquettes ou encore les chevilles murales ; dans l'habillement, pour les fibres textiles synthétiques.
Le Nylon est une fibre phare de ces composés car il est très résistant, léger, et possède une excellente résistante à l'abrasion. On le retrouve aussi dans les filets de tennis ou de volley-ball, les sacs ou les chaussures de sport.