

# CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION DE 2011

## CHIMIE DE LABORATOIRE ET DES PROCÉDÉS INDUSTRIELS

(Classes de Terminales STL - CLPI)

### DEUXIEME PARTIE

Durée : 6 heures

Ce sujet est constitué de deux parties :

- PARTIE A : Chimie Organique - Synthèse d'un arôme artificiel de noix de coco
- PARTIE B : Analyse quantitative - Dosage de l'anéthole dans le Ricard®

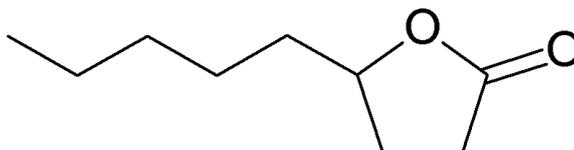
### PARTIE A

#### Chimie Organique

#### Synthèse d'un arôme artificiel de noix de coco

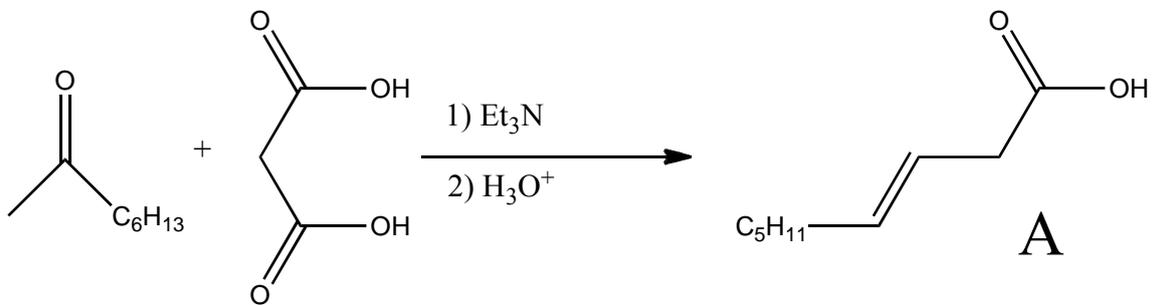
Les lactones sont des composés odorants, utilisés comme arômes dans une grande variété d'aliments et de boissons. Le groupe caractéristique lactone est un groupement ester inséré dans un cycle.

L'objectif de cette partie est de synthétiser la  $\gamma$ -nonalactone, principalement utilisée comme arôme de noix de coco :

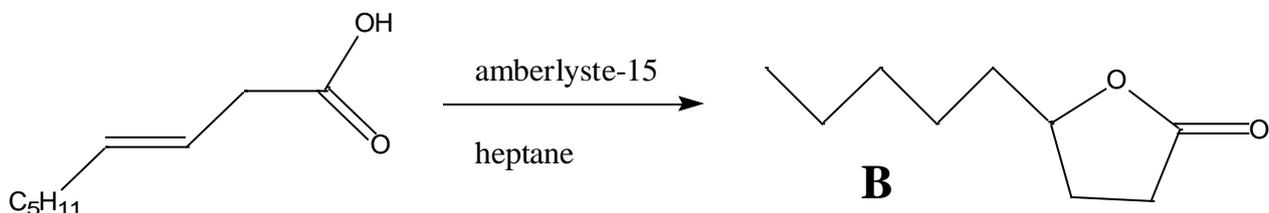


La synthèse de la  $\gamma$ -nonalactone comporte deux étapes :

- Condensation de Knoevenagel de l'acide propanedioïque sur l'heptanal, suivie d'une décarboxylation.



- Lactonisation de l'acide obtenu à l'aide d'une résine échangeuse d'ions, l'amberlyste-15.



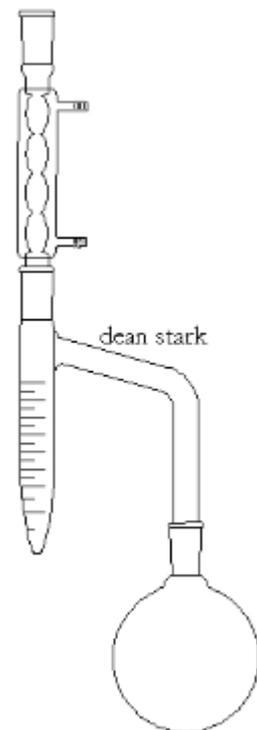
Lors de la deuxième réaction, on est amené à utiliser un Dean-Stark afin d'enlever l'eau éventuellement adsorbée par l'amberlyste de façon à améliorer son pouvoir catalytique. Le Dean-Stark permet d'extraire l'eau d'un mélange réactionnel à l'aide d'un solvant tel que l'heptane en réalisant un entraînement à la vapeur hétéroazéotrope eau-heptane.

Le solvant d'entraînement doit remplir plusieurs conditions :

- il doit être non miscible à l'eau ;
- sa densité doit être inférieure à 1 ;
- il ne doit pas réagir avec les autres constituants du mélange réactionnel.

Le mélange hétéroazéotrope est vaporisé dans le ballon et va se condenser dans le réfrigérant. Il tombe alors dans le tube gradué et se sépare en deux phases liquides. L'eau, plus dense que le solvant d'entraînement, constitue la phase inférieure. Lorsque ce tube est plein, la phase supérieure, constituée du solvant d'entraînement, peut s'écouler dans le ballon.

L'eau est ainsi entraînée du ballon vers le tube gradué. On remplit préalablement le tube gradué de solvant d'entraînement afin de faciliter le début de la décantation.



### Données physicochimiques et toxicologiques :

<p><b>Acide propanedioïque</b>  M = 104,06 g.mol<sup>-1</sup>  T<sub>F</sub> = 135° C (décomposition)  d = 1,67</p>	<p><b>R : 22-36/37/38</b>  <b>S : 26-37/39</b></p>	
<p><b>Heptanal</b>  M = 114,19 g.mol<sup>-1</sup>  d = 0,820  T<sub>Eb</sub> = 152,6 °C à 760 mm de Hg  n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4133</p>	<p><b>R : 10-38</b>  <b>S : 16-37</b></p>	
<p><b>Triéthylamine</b>  M = 101,19 g.mol<sup>-1</sup>  d = 0,720  T<sub>F</sub> = - 115 °C  T<sub>Eb</sub> = 89 °C à 760 mm de Hg  Point éclair = - 17 °C  Point d'auto inflammation = 230 °C  n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,4010</p>	<p><b>R : 11-20/21/22-35</b>  <b>S : 3-16-26-29-36/37/39-45</b></p>	
<p><b>Ether diéthylique</b>  M = 74,12 g.mol<sup>-1</sup>  T<sub>F</sub> = - 116 °C  T<sub>Eb</sub> = 34,6 °C à 760 mm de Hg  Point éclair = - 43 °C  Point d'auto inflammation = 180 °C  Peut former des peroxydes explosifs  d = 0,706  n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3506</p>	<p><b>R : 12-19-22-66-67</b>  <b>S : (2)-9-16-29-33</b></p>	
<p><b>Solution d'acide chlorhydrique à 10 %</b>  M = 36,5 g.mol<sup>-1</sup>  d = 1,18</p>		
<p><b>Solution de chlorure de sodium saturé</b>  M = 58,5 g.mol<sup>-1</sup></p>		
<p><b>Amberlyste-15</b>  Concentration de sites acides : ≥ 4,7 eq/kg (résine sèche)</p>	<p><b>S : 24/25</b></p>	
<p><b>Heptane</b>  M = 100,20 g.mol<sup>-1</sup>  T<sub>F</sub> = - 91 °C  T<sub>Eb</sub> = 98,4 °C à 760 mm de Hg  Point éclair = - 4 °C  Point d'auto inflammation = 215 °C  d = 0,684  n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1,3893</p>		

<b>Soude à 1 mol.L<sup>-1</sup></b> $M_{\text{NaOH}} = 40,0 \text{ g.mol}^{-1}$	<b>R : 35</b> <b>S : 26-37/39-45</b>	
<b>Acide non-3-énoïque</b> soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau (263,7 mg.L <sup>-1</sup> à 25 °C) $T_{\text{Eb}} = 261 \text{ °C}$ Point éclair = 158 °C $M = 156,22 \text{ g.mol}^{-1}$		
<b>γ-nonalactone</b> $T_{\text{Eb}} = 243 \text{ °C}$ à 760 mm de Hg $T_{\text{Eb}} = 85 \text{ °C}$ à 0,1 mm de Hg $M = 156,22 \text{ g.mol}^{-1}$ $n_D^{20} = 1,4460$ à 1,4490 $d = 0,955-0,965$		

## Mode opératoire

### I. Préparation de l'acide non-3-énoïque

#### **Consignes de sécurité :**

- L'heptanal est irritant pour les yeux, la peau, ainsi que les voies respiratoires. Prélever la quantité juste nécessaire et disposer la pipette dans une éprouvette contenant de la soude à 1 mol.L<sup>-1</sup>.
- Les amines sont toxiques par inhalation, absorption ou contact avec la peau. Prélever la quantité juste nécessaire, et disposer la pipette dans une éprouvette contenant de l'acide chlorhydrique 1 mol.L<sup>-1</sup>.
- Les composés organiques devront être récupérés dans des bidons prévus à cet effet.

#### a. Condensation de Knoevenagel

Dans un ballon bicol de 100 mL, introduire 4,16 g d'acide propanedioïque (acide malonique) puis 5,8 mL d'heptanal et 8 mL de triéthylamine.

Chauffer à reflux, sous agitation magnétique, à 110-120 °C, pendant une heure.

#### b. Décarboxylation et purification de l'acide

Refroidir le mélange réactionnel et le transférer dans une ampoule à décanter.

Ajouter 50 mL d'éther diéthylique.

Laver la phase organique avec 45 mL d'acide chlorhydrique à 10 % (4 mol.L<sup>-1</sup>). Vérifier le pH de la phase aqueuse après le lavage (on protone ainsi l'ion carboxylate de l'acide désiré qui reste alors en phase organique et on élimine l'acide malonique et la triéthylamine).

*Phase conservée : phase organique.*

Laver la phase organique avec deux fois 10 mL d'eau. (On élimine l'acide chlorhydrique mis en excès).

Traiter la phase organique avec 50 mL de soude à 5 % (environ  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ ). La phase aqueuse obtenue doit être basique (vérifier le pH). (On déprotone ici l'acide désiré en ion carboxylate et on élimine ainsi l'heptanal)

*Phase conservée : phase aqueuse.*

Laver la phase organique avec deux fois 10 mL d'eau. (On récupère la totalité de l'ion carboxylate en phase aqueuse)

Rassembler les phases aqueuses.

Laver la phase aqueuse avec deux fois 10 mL d'éther diéthylique.

*Phase conservée : phase aqueuse.*

Ajouter à la phase aqueuse 40 mL d'acide chlorhydrique à 10 %. (On protone l'ion carboxylate en acide carboxylique désiré qui précipite légèrement)

Extraire la solution finale avec deux fois 25 mL d'éther diéthylique.

*Phase conservée : phase organique.*

Laver la phase organique avec 20 mL de solution saturée de chlorure de sodium.

*Phase conservée : phase organique.*

Sécher la phase organique sur sulfate de magnésium.

Tarer le ballon de 250 mL à col large (ce ballon sera utilisé pour la partie 2).

Evaporer l'éther diéthylique sous pression réduite dans ce ballon.

Peser le produit obtenu : cette masse sera notée  $m_A$ .

La caractérisation du produit se fera par spectroscopie infrarouge et par mesure de l'indice de réfraction.

**Prélever dans un tube à hémolyse 2 gouttes d'acide non-3-én-oïque pour pouvoir réaliser une chromatographie sur couche mince ultérieurement.**

## **II. Préparation de la $\gamma$ -nonalactone B**

Dans le ballon de 250 mL contenant l'acide A, introduire une masse équivalente d'amberlyste-15, puis 40 mL d'heptane. Introduire une olive aimantée, puis adapter un dean-stark et un réfrigérant.

Remplir le dean-stark d'heptane : le montage ainsi réalisé permet d'éliminer l'eau éventuellement piégée à la surface du catalyseur.

Chauffer à reflux sous forte agitation pendant 1 h 30.

Refroidir le mélange réactionnel puis filtrer la résine. Rincer le ballon avec deux fois 20 mL d'éther diéthylique.

Evaporer sous vide le solvant, puis peser le produit obtenu.

Soit  $m_B$  la masse de produit final.

La caractérisation du produit se fera par spectroscopie infrarouge, par mesure de l'indice de réfraction et par chromatographie sur couche mince.

L'éluant utilisé pour la chromatographie sur couche mince est un mélange de 60% d'éther et de 40% d'acétate d'éthyle. On réalisera 3 dépôts sur une plaque de silice, à partir d'échantillons dilués à 1 % dans l'éther, de nonalactone commerciale, d'acide non-3-énoïque et de nonalactone synthétisés. (L'échantillon dilué dans l'éther, de nonalactone commerciale est fourni par le centre de concours)

On effectuera une révélation au diiode.

**Coller la plaque une fois révélée, sur la feuille de résultat à l'emplacement prévu à cet effet.**

### Questions

#### **1. Observations sur le mode opératoire**

- 1.1. Expliquer pourquoi l'acide non-3-énoïque est soluble dans l'éther diéthylique.
- 1.2. Justifier le fait que la base conjuguée de l'acide non-3-énoïque est soluble dans l'eau.
- 1.3. Expliquer pourquoi une extraction multiple est préférable à une extraction simple.
- 1.4. Indiquer le rôle du lavage à la solution de chlorure de sodium saturée.
- 1.5. Expliquer pourquoi on dispose la pipette ayant contenu la triéthylamine dans une éprouvette contenant de l'acide chlorhydrique à  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

#### **2. Rendement de la première étape**

- 2.1. Lors de cette étape, quel est le réactif limitant ? Justifier.
- 2.2. Quelle masse maximale d'acide non-3-énoïque peut-on théoriquement obtenir ?
- 2.3. En déduire le rendement de la première étape, à partir de la masse  $m_A$  effectivement obtenue.

#### **3. Caractérisation de l'acide non-3-énoïque**

- 3.1. Comparer le spectre IR du produit obtenu à ceux des réactifs de départ. Conclure.
- 3.2. Indiquer une autre méthode de caractérisation possible.

#### **4. Rendement de la deuxième étape**

- 4.1. Quel est ici le réactif limitant ? Justifier.
- 4.2. Calculer le rendement de cette étape.

#### **5. Caractérisation de la $\gamma$ -nonalactone**

- 5.1. Comparer le spectre IR du produit obtenu à celui de l'acide non-3-énoïque. Conclure.
- 5.2. Comparer la valeur mesurée de l'indice de réfraction à la valeur théorique. Conclure.
- 5.3. Interpréter la CCM.

## Annexe 1 : Feuille de résultats

**A rendre avec la copie**

**Numéro de candidat :**

**Nom :**

### Etape 1 : quantités de matière et rendement

<i>Acide propanedioïque</i>	<i>Heptanal</i>
<i>Triéthylamine</i>	<i>Acide chlorhydrique</i>
<i>Réactif limitant</i>	<i>Masse maximale théorique d'acide non-3-énoïque</i>
<i>Masse de produit obtenu</i>  <b>m<sub>A</sub> =</b>	<i>Rendement de la première étape</i>  <b>R<sub>1</sub> =</b>

### Etape 2 : rendement

<i>Réactif limitant</i>	<i>Masse maximale théorique de lactone B</i>
<i>Masse de produit obtenu</i>  <b>m<sub>B</sub> =</b>	<i>Rendement de la seconde étape</i>  <b>R<sub>2</sub> =</b>

### Caractérisation de la $\gamma$ -nonalactone

<i>Indice de réfraction du produit obtenu</i>  <b>n<sub>D</sub> =</b>	<i>Coller ici la plaque de CCM</i>
<i>Indice de réfraction théorique</i>  <b>n<sub>D</sub> =</b>	

PARTIE B  
**Analyse quantitative**

Dosage de l'anéthole dans le Ricard®

On se propose, dans cette partie, de doser l'anéthole présente dans le Ricard® de deux façons différentes.

**Plan de travail**

**Partie 1**

Le premier dosage sera effectué par la « méthode de Wijs », qui consiste à doser les insaturations présentes dans l'anéthole (on considérera que l'anéthole est la seule molécule, dans le Ricard®, qui comporte une double liaison). Pour ce dosage, il sera nécessaire d'étalonner, au préalable, une solution de thiosulfate de sodium.

**Partie 2**

La méthode des ajouts dosés, appliquée à la spectrophotométrie d'absorption moléculaire, sera utilisée pour réaliser le second dosage.

**I. Etalonnage d'une solution de thiosulfate de sodium par pesées d'iodate de potassium**

La solution de thiosulfate de sodium à étalonner a une concentration  $C_1$  de l'ordre de  $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ .

**Mode opératoire**

Préparer, dans deux fioles jaugées de volume  $V_{\text{fiole}}$  égal à 100 mL, deux solutions d'iodate de potassium de concentrations environ égales à  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ , mais connues avec précision.

Soient ( $S_1$ ) et ( $S_2$ ) ces deux solutions.

Dans un erlenmeyer, introduire :

- ✓  $E_1 = 20 \text{ mL}$  de solution d'iodate de potassium ( $S_1$ ) ;
- ✓  $E_2 = 20 \text{ mL}$  de solution diluée au 1/10 d'acide sulfurique ;
- ✓  $E_3 = 10 \text{ mL}$  d'une solution d'iodure de potassium à  $100 \text{ g.L}^{-1}$ .

Attendre deux minutes.

Doser par la solution de thiosulfate de sodium de concentration  $C_1$ , en prenant soin de n'ajouter l'indicateur de fin de réaction convenable qu'au voisinage de l'équivalence.

Soit  $V_1$  le volume versé à l'équivalence.

Effectuer le même mode opératoire, mais pour la solution ( $S_2$ ).

Sachant que la précision du dosage est estimée à **0,5 %**, vérifier que les deux essais réalisés sont concordants. Si ce n'est pas le cas, réaliser un troisième essai.

## Questions et résultats

1. Déterminer un ordre de grandeur de la masse  $m_1$  d'iodate de potassium à peser pour la préparation de 100 mL d'une solution à environ  $0,03 \text{ mol.L}^{-1}$ .
2. Ecrire les demi-équations électroniques, ainsi que l'équation de la réaction d'oxydoréduction ayant lieu dans l'erenmeyer avant le dosage.
3. Expliquer pourquoi la formation du diiode par cette transformation ne peut avoir lieu qu'en milieu acide.
4. Vérifier, par un calcul de quantités de matière, que les ions iodure sont en excès devant les ions iodate. En déduire la verrerie utilisée pour le prélèvement des solutions d'iodate de potassium, d'iodure de potassium et d'acide sulfurique.
5. Ecrire l'équation de la réaction associée à la transformation chimique ayant lieu au cours du dosage.
6. Etablir l'expression de  $C_1$  en fonction de  $m_1$ ,  $E_1$ ,  $V_1$ ,  $V_{\text{fiolle}}$  et  $M(\text{KIO}_3)$ .
7. Pourquoi ne doit-on ajouter l'indicateur de fin de réaction que juste avant l'équivalence du dosage ? Justifier la réponse.

### Remplir la feuille de résultats.

## II. Dosage de l'anéthole dans le Ricard® par la « méthode de Wijs »

### Principe

On considérera que l'anéthole est la seule molécule, dans le Ricard®, qui comporte une double liaison.

Le nombre d'insaturations présentes dans un échantillon est déterminé en additionnant quantitativement du chlorure d'iode  $\text{ICl}$  sur les doubles liaisons. Ce réactif est utilisé **en excès** par rapport aux insaturations de l'échantillon. L'excès est ensuite transformé en diiode par addition d'ions iodure. Par un dosage indirect, on dose alors le diiode par une solution de thiosulfate de sodium.

On utilise, pour déterminer le nombre d'insaturations, le **réactif de Wijs**, qui est une solution dans l'acide éthanoïque pur, de diiode  $\text{I}_2$  et de trichlorure d'iode  $\text{ICl}_3$ .

Pour préparer ce réactif, on dissout 7,8 g de trichlorure d'iode et 8,5 g de diiode dans l'acide éthanoïque glacial à chaud. Quand la solution obtenue est à température ambiante, on complète à 1 litre avec de l'acide éthanoïque.

Le diiode réagit avec le trichlorure d'iode selon :  $\text{ICl}_3 + \text{I}_2 = 3\text{ICl}$ .

### Mode opératoire

Dans cette partie, un essai et un témoin seront réalisés.

### Essai

Dans un erlenmeyer rodé de 250 mL avec bouchon, introduire :

- ✓  $E_4 = 50 \text{ mL}$  de Ricard® ;
- ✓  $E_5 = 20 \text{ mL}$  de réactif de Wijs.

Maintenir l'erenmeyer bouché, à l'obscurité pendant 30 minutes, en agitant de temps en temps pour favoriser la réaction. L'obscurité sert à éviter les réactions parasites de substitution.

Ajouter 50 mL d'eau déminéralisée puis 10 mL de solution d'iodure de potassium à  $100 \text{ g.L}^{-1}$ .

Doser le diiode formé par la solution de thiosulfate de sodium précédemment étalonnée. Ne pas oublier l'indicateur de fin de réaction convenable.

Soit  $V_2$  le volume versé à l'équivalence.

## Témoin

Dans un erlenmeyer rodé de 250 mL avec bouchon, introduire :

- ✓  $E_4 = 50$  mL de solvant éthanol / eau à 45 % en volume ;
- ✓  $E_5 = 20$  mL de réactif de Wijs.

Maintenir l'erlenmeyer bouché, à l'obscurité pendant 30 minutes.

Ajouter 50 mL d'eau déminéralisée puis 10 mL de solution d'iodure de potassium à  $100 \text{ g.L}^{-1}$ .

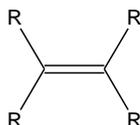
Doser comme pour l'essai.

Soit  $V_3$  le volume équivalent.

## Questions et résultats

### 1. Concernant l'essai :

En notant d'une manière générale :



les insaturations présentes dans l'anéthole, écrire les trois équations de réaction se produisant avant et pendant le dosage.

### 2. Concernant le témoin :

Écrire les deux équations de réaction ayant lieu avant et pendant le dosage.

3. Montrer que la concentration en anéthole dans le Ricard® peut se mettre sous la forme :

$$C_{\text{anéthole}} = \frac{\frac{1}{2} C_1 (V_3 - V_2)}{E_4}$$

La précision sur cette concentration sera prise égale à 1 %.

**Remplir la feuille de résultats.**

4. Faut-il prélever le réactif de Wijs et la solution d'iodure de potassium avec précision ? Justifier les réponses.

## III. Dosage de l'anéthole dans le Ricard® par spectrophotométrie d'absorption moléculaire

Préparer, dans une fiole jaugée de 100 mL, une solution de Ricard® (R) en diluant dans l'éthanol absolu 50 fois le Ricard commercial à doser.

D'autre part, on dispose d'une solution d'anéthole dans l'éthanol, notée (An), à la concentration exacte de  $0,0132 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Préparer la gamme suivante dans des fioles jaugées de 50 mL.

Les volumes de la solution (An) seront prélevés à l'aide d'une micropipette.

Fiole	1	2	3	4	5
Volume (An) en $\mu\text{L}$	0	50	100	150	200
Volume (R) en mL	5	5	5	5	5
Ethanol absolu	QSP 50 mL				

Effectuer les mesures d'absorbance à une longueur d'onde de 254 nm, à l'aide de cuves en quartz.

Régler le blanc à l'aide d'éthanol absolu.

Tracer la courbe  $A = f(C_A)$ ,  $C_A$  étant la concentration, exprimée en  $\text{mol.L}^{-1}$ , en anéthole provenant uniquement de la solution (An) dans les fioles jaugées.

La précision du dosage est prise égale à **2 %**.

1. Donner la loi de Beer-Lambert en indiquant le nom et l'unité de chaque grandeur.
2. Pourquoi utilise-t-on, pour ce dosage, des cuves en quartz, préférentiellement à des cuves en verre ?
3. Calculer la concentration, notée  $C_A$ , en anéthole provenant de la solution (An) dans chaque fiole jaugée. Expliciter un seul calcul.
4. Montrer que  $A = f(C_A)$  peut se mettre sous la forme  $A = a.C_A + b$ , avec  $a = \epsilon.l$  et  $b = \epsilon.l.C_R$ .  
 $C_R$  : concentration molaire en anéthole provenant de la solution de Ricard® diluée (R).
5. Montrer que l'intersection de la droite obtenue avec l'axe des abscisses permet la lecture de  $-C_R$ .
6. En déduire la concentration en anéthole dans la solution commerciale de Ricard®.

**Remplir la feuille de résultats.**

**Données :**

Potentiers standard à 298 K

$$E^0_{\text{I}_2/\text{I}^-} = 0,54\text{V}$$

$$E^0_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} = 0,09\text{V}$$

$$E^0_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2} = 1,19\text{V}$$

Masses molaires :

$$M(\text{KIO}_3) = 214,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{KI}) = 166,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M(\text{I}_2) = 253,8 \text{ g.mol}^{-1}$$

## Annexe 2 : Feuille de résultats

**A rendre avec la copie**

Numéro de candidat :

Nom :

### 1 Etalonnage d'une solution de thiosulfate de sodium

Essai	$m_1$	$V_1$	$C_1$
1			
2			
3 (éventuel)			

Ecart relatif :

$E_R =$

Concentration de la solution de thiosulfate de sodium (précision : 0,5 %) :

$C_1 =$

### 2 Dosage de l'anéthole dans le Ricard® par la « méthode de Wijs »

Essai :

$V_2 =$

Témoin :

$V_3 =$

Concentration en anéthole (précision : 1 %) :

$C_{\text{anéthole}} =$

### 3 Dosage de l'anéthole dans le Ricard® par spectrophotométrie d'absorption moléculaire

Fiole	1	2	3	4	5
$C_A$ (mol.L <sup>-1</sup> )					
Absorbance					

Concentration en anéthole (précision : 2 %) :

$C_{\text{anéthole}} =$