

Devoir surveillé n° 1

Exercice 1 : Synthèse d'un fébrifuge : l'acétanilide

L'acétanilide $C_6H_5 - NH - CO - CH_3$ fut l'un des premiers fébrifuges (médicaments combattant la fièvre) synthétisé par l'industrie chimique à partir de l'aniline et du vinaigre (solution aqueuse d'acide éthanóique). C'est un solide blanc. Dans la synthèse décrite dans la suite, on remplacera l'acide éthanóique par un dérivé de cet acide : l'anhydride éthanóique.

Au lycée, on prépare l'acétanilide en suivant le protocole suivant.

Étape 1 : synthèse de l'acétanilide

- dans un ballon rodé propre et sec, introduire $V_1 = 15$ mL d'acide éthanóique qui joue ici le rôle de solvant, $V_2 = 15,0$ mL d'anhydride éthanóique, $V_3 = 10,0$ mL d'aniline et quelques grains de pierre ponce
- adapter sur le ballon rodé un réfrigérant à boules ; chauffer le ballon au bain-marie à $80^\circ C$ pendant environ 20 minutes
- retirer le ballon du bain-marie et verser immédiatement par le sommet du réfrigérant 10 mL d'eau sans attendre le refroidissement en faisant attention aux vapeurs chaudes et acides
- lorsque l'ébullition cesse, ajouter 50 mL d'eau froide et agiter à température ambiante jusqu'à apparition des cristaux
- lorsque les premiers cristaux blancs apparaissent, ajouter 50 mL d'eau glacée et refroidir le ballon dans la glace jusqu'à cristallisation complète
- effectuer une filtration sous vide en rinçant à l'eau distillée froide

Étape 2 : purification du produit obtenu

- dans un bécher, faire chauffer environ 50 mL d'eau ; y dissoudre la totalité du produit obtenu lors de l'étape 1
- après dissolution, attendre la cristallisation
- effectuer une filtration sous vide
- placer le solide obtenu dans une coupelle préalablement pesée
- sécher à l'étuve à $90^\circ C$
- la masse du produit obtenu est $m = 11,6$ g.

1. Questions à propos du mode opératoire.

1.1. À propos de l'étape 1.

1.1.1. Faire un schéma annoté du montage à reflux. Préciser le sens de circulation de l'eau dans le réfrigérant.

1.1.2. Pourquoi chauffer ? Pourquoi à reflux ?

1.1.3. En utilisant les données de la fin de l'exercice, justifier l'apparition des cristaux blancs après refroidissement.

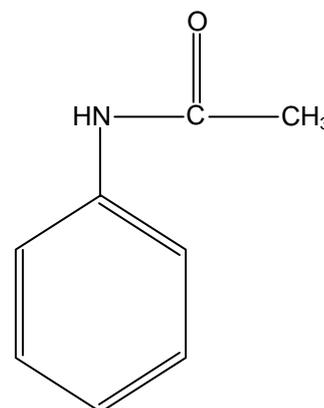
1.1.4. Quel est l'intérêt d'effectuer une filtration sous vide ?

1.2. À propos de l'étape 2.

Comment appelle-t-on la technique de purification utilisée dans cette étape ?

2. À propos de l'acétanilide.

La formule de l'acétanilide, aussi appelée N- phényléthanamide, est donnée ci-contre.



Recopier cette formule et entourer le groupe caractéristique amide.

3. Rendement de la synthèse.

L'équation de la réaction entre l'aniline et l'anhydride éthanóique est :



Dans cette équation, tous les nombres stœchiométriques sont égaux à 1.

3.1. Quel est le nom du composé A de l'équation de la réaction ? Réécrire cette équation en utilisant les formules topologiques (l'aniline, comme l'acétanilide, contient un cycle benzénique).

3.2. Calculer les quantités de matière initiales des réactifs.

3.3. Quel est le réactif limitant ? On réalisera un tableau d'évolution du système chimique.

3.4. Quelle masse maximale d'acétanilide peut-on espérer obtenir ?

3.5. Définir et calculer le rendement de cette synthèse.

Données :

	formule brute	masse volumique en g.mL ⁻¹	masse molaire en g. mol ⁻¹	solubilité dans l'eau chaude	solubilité dans l'eau froide
aniline	C ₆ H ₇ N	1,02	93	soluble	soluble
anhydride éthanoïque	C ₄ H ₆ O ₃	1,08	102	*	*
acétanilide	C ₈ H ₉ ON	solide	135	soluble	très peu soluble
acide éthanoïque	C ₂ H ₄ O ₂	1,05	60	très soluble	très soluble

* L'anhydride éthanoïque réagit violemment avec l'eau à chaud et à froid.

Exercice 2 :

Que contient la bergamote ?

La bergamote est un agrume acide. On supposera que, comme de nombreux agrumes, elle renferme du limonène. Son essence étant utilisée en parfumerie et en confiserie, elle peut renfermer de l'acétate de linalyle. Pour le vérifier, on procède à l'hydrodistillation d'un mélange d'eau et de bergamote. On relargue 50 mL du distillat obtenu. On extrait la phase organique en trois fois, en utilisant chaque fois 15 mL de cyclohexane. Puis on sèche la phase organique avec du carbonate de sodium anhydre, on filtre et on évapore le solvant. On réalise enfin une chromatographie sur plaque de silice. Le solvant d'éluion utilisé est le cyclohexane. Les résultats sont les suivants :

- 1 goutte d'acétate de linalyle diluée dans 3 mL de cyclohexane donne 1 tache : $R_{f1} = 0,8$;
- 1 goutte d'huile essentielle de limonène dans 3 mL de cyclohexane donne 1 tache $R_{f2} = 0,12$;
- l'extrait étudié donne deux taches, $R_{f3} = 0,13$ et $R_{f4} = 0,7$.

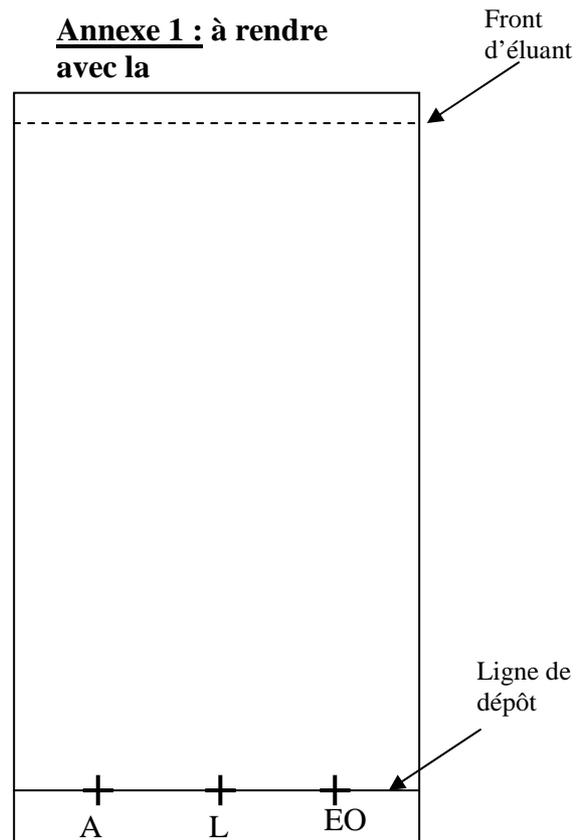
• **Données**

	Limonène	Acétate de linalyle	Eau	Eau salée	Cyclohexane
Densité	0,84	0,89	1	1,1	0,78
Solubilité dans l'eau/l'eau salée	très faible/nulle	faible/très faible			très faible/nulle
Solubilité dans le cyclohexane	forte	très soluble	nulle	nulle	

A. Questions relatives au protocole d'extraction

- 1.- Représenter le montage d'hydrodistillation.
- 2.- Préciser la technique du relarguage : produit utilisé et intérêt.
- 3.- Pourquoi utiliser du cyclohexane comme solvant d'extraction ? Justifier.
Au cours de cette extraction par solvant, pourquoi faut-il agiter l'ampoule à décanter et la purger de temps en temps ?
- 4.- A la fin de l'extraction, représenter l'ampoule à décanter en précisant la nature des deux phases. Quelle phase faut-il recueillir ? Justifier.
- 5.- Quel est le rôle du carbonate de calcium anhydre ? Quel autre produit peut aussi jouer ce rôle ?

Annexe 1 : à rendre avec la



B. Vérification de l'hypothèse

6. Montrer comment l'utilisation de cette technique permet de répondre à l'hypothèse de départ.
7. Quelles sont les précautions à prendre au cours de la chromatographie ?
8. Interpréter les résultats de la chromatographie.
9. Compléter le chromatogramme ci-dessus en sachant que :
 - A correspond au dépôt d'acétate de linalyle
 - L correspond au dépôt de limonène
 - EO correspond au dépôt de l'extrait obtenu

Correction du D.S. n° 1

Exercice 1 : Synthèse d'un fébrifuge : l'acétanilide

1. Questions à propos du mode opératoire.

1.1. À propos de l'étape 1.

1.1.1.

CHAUFFAGE À REFLUX

1.1.2. Le chauffage permet par l'augmentation de température, d'accélérer la réaction.

Le réfrigérant à boules condense les vapeurs, ainsi elles retombent dans le milieu réactionnel évitant les pertes de matière et leur dissipation dans le laboratoire.

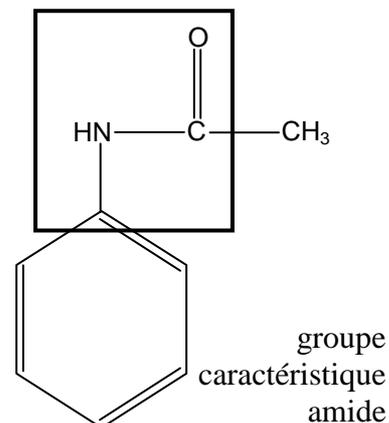
1.1.3. L'acétanilide étant très peu soluble dans l'eau froide, il cristallise.

1.1.4. La filtration sous vide est plus rapide qu'une simple filtration.

1.2. À propos de l'étape 2.

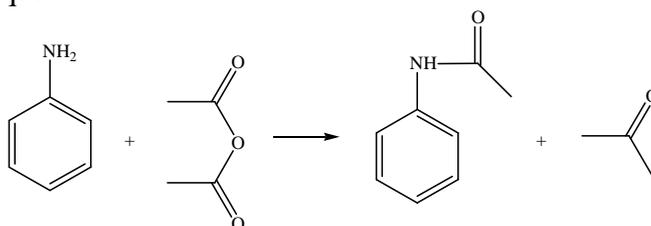
La technique utilisée est appelée **recristallisation**.

2. À propos de l'acétanilide.



3. Rendement de la synthèse.

3.1. A est de l'acide éthanoïque.



3.2. $V_2 = 15,0$ mL d'anhydride éthanoïque

$$n = \frac{m}{M} \quad \text{or } m = \rho \cdot V_2 \text{ donc } n_2 = \frac{\rho \cdot V_2}{M}$$

$$n_2 = \frac{1,08 \times 15,0}{102} = \mathbf{0,159 \text{ mol d'anhydride éthanoïque initialement}}$$

De même, on trouve pour l'aniline : $n_1 = 0,110$ mol

3.3.équation chimique		aniline	+	anhydride éthanoïque	=	acétanilide	+	acide éthanoïque
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)						
État initial	$x = 0$	0,110		0,159		0		beaucoup (solvant)
En cours de transformation	x	$0,110 - x$		$0,159 - x$		x		beaucoup
État final	x_{\max}	$0,110 - x_{\max}$		$0,159 - x_{\max}$		x_{\max}		beaucoup

Si l'aniline est le réactif limitant, elle est totalement consommée : $0,110 - x_{\max} = 0$, alors $x_{\max} = 0,110$ mol

Si l'anhydride éthanoïque est le réactif limitant : $0,159 - x_{\max} = 0$; alors $x_{\max} = 0,159$ mol.

Le réactif limitant est celui qui conduit à la valeur de l'avancement maximal la plus faible, il s'agit de l'aniline et $x_{\max} = 0,110$ mol.

3.4. D'après le tableau, $n_{\text{acétanilide}} = x_{\max}$, soit $m = x_{\max} \cdot M_{\text{acétanilide}}$

$$m = 0,110 \times 135 = \mathbf{14,9 \text{ g}}$$

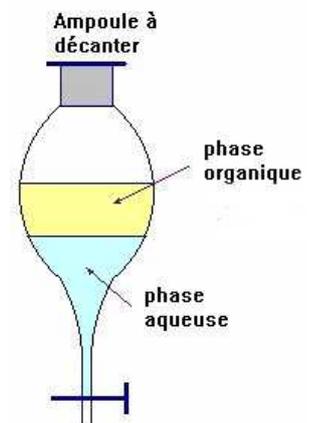
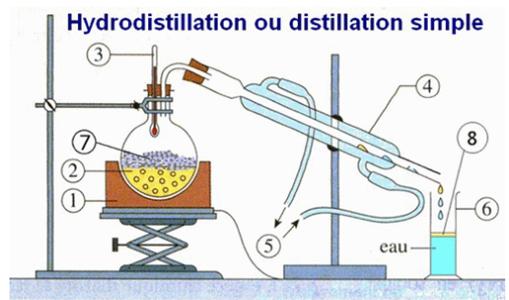
3.5. Le rendement de la réaction est défini par $\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{théo}}}$ où m_{exp} est la masse d'acétanilide obtenue expérimentalement, et $m_{\text{théo}}$ est la masse maximale d'acétanilide obtenue si la transformation est totale.

$$\eta = \frac{11,6}{14,85} = 0,781 = 78,1 \%$$
 (calcul avec $m_{\text{théo}}$ non arrondie).

Exercice 2 : Que contient la bergamote

A.-

- 1) Voir TPC1
- 2) Le relarguage consiste à ajouter à l'hydrodistillat de l'eau salée afin d'augmenter la densité de la phase aqueuse ; ce qui permet une meilleure séparation des phases.
- 3) Le cyclohexane est à la fois bon solvant du limonène et de l'acétate de linalyle mais aussi très peu soluble dans l'eau salée donc non miscible. Il faut agiter l'ampoule pour permettre le passage des produits de la phase aqueuse vers la phase organique. Ce passage s'accompagne de surpressions qu'il faut éliminer en ouvrant le robinet de l'ampoule.
- 4) On recueille la phase organique du dessus (car $d_{\text{cyclo}} < d_{\text{eau salée}}$) car c'est elle qui contient l'acétate de linalyle et le limonène en majorité en raison de leur bonne solubilité dans ce solvant.
- 5) Le carbonate de calcium CaCO_3 (s) est un desséchant qui piège les molécules d'eau en restant à l'état solide. On peut aussi utiliser le sulfate de magnésium MgSO_4 (s).
- 6) En comparant le réseau de tache de l'extrait obtenu à celui des produits purs acétate de linalyle et limonène, on pourra savoir si l'extrait les contient ou non.
- 7) Pour la chromatographie : la cuve contenant l'éluant doit être préparée à l'avance. Les dépôts de produits doivent être concentrés mais de petite taille. La ligne de dépôt doit être au dessus du niveau de l'éluant dans la cuve. Enfin, une fois l'élution commencée, il ne faut plus bouger l'ensemble.
- 8) Les R_f de l'extrait sont proches de ceux du limonène et de l'acétate de linalyle. On peut en déduire que l'extrait est bien composé de ces deux produits.
- 9)



Annexe 1 : à rendre avec la

