

Exercice bilan de chimie (expiré de l'E3C 2020)

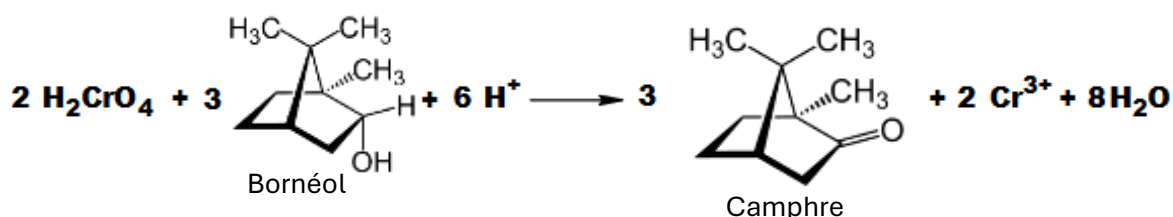
120 minutes

1. Contexte

Le camphre est une cétone bicyclique naturelle extraite traditionnellement du bois de camphrier (*Cinnamomum camphora*), un arbre originaire d'Asie.

Le camphre est utilisé comme antiseptique léger, antiprurigineux (contre les démangeaisons) et décongestionnant. On le retrouve dans des pommades, des baumes (comme le baume du tigre), et des inhalations pour soulager les affections respiratoires.

Cet exercice explore la production du camphre par oxydation du bornéol avec l'acide chromique (réactif de Jones) dont la transformation est modélisée par l'équation suivant.



Protocole de la synthèse du camphre à partir du bornéol :

Étape 1 :

Dans un ballon bicol de 250 mL, placé dans un bain de glace, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à eau et d'une ampoule de coulée, dissoudre 5,0 g de bornéol commercial dans 15 mL de propanone. Ajouter goutte à goutte 11,0 mL de solution d'acide chromique de concentration $C = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Enlever le bain de glace et attendre que la température du mélange atteigne la température ambiante.

Étape 2

Introduire le mélange dans une ampoule à décanter de 250 mL contenant 120 mL d'eau et ajouter 25 mL d'éther diéthylique. Agiter, décanter et séparer la phase organique. Traiter deux fois la phase aqueuse avec chaque fois 25 mL d'éther diéthylique.

Étape 3

Regrouper et laver les phases organiques avec successivement 25 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$), 25 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$) et 25 mL d'une solution saturée de chlorure de sodium. Recueillir la phase organique dans un erlenmeyer. Sécher sur sulfate de magnésium anhydre. Éliminer le solvant grâce à un montage de distillation simple. Verser le résidu du ballon dans bécher taré, refroidir et recueillir les cristaux obtenus, les sécher.

Étape 4

Déterminer la masse puis réaliser le spectre infrarouge du solide obtenu.

Données :

Données physico-chimiques relatives aux espèces chimiques mises en jeu dans ce protocole

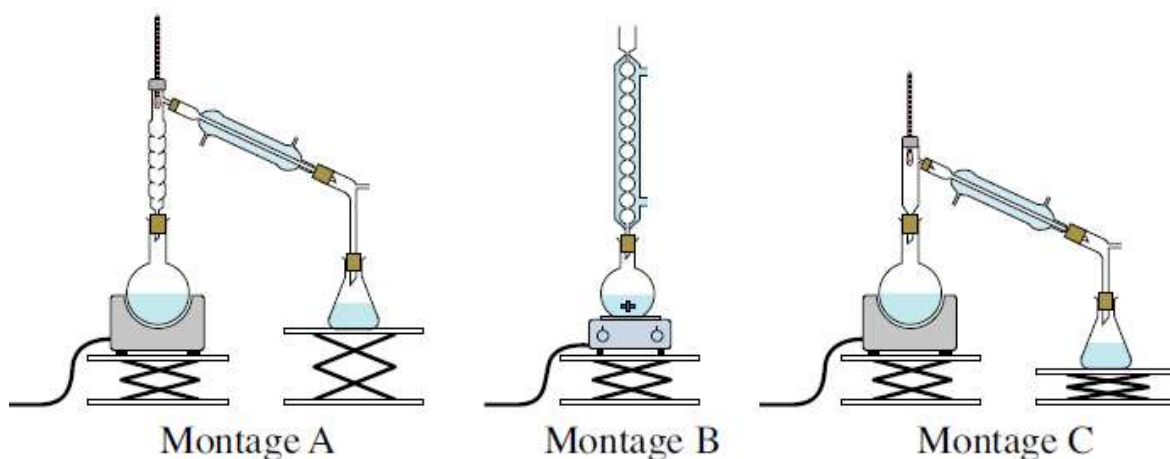
Nom	Formule	Données physico-chimiques	Pictogrammes
Acide chromique	H_2CrO_4	Solution aqueuse d'acide chromique	    
Propanone (acétone)	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	• Température d'ébullition : 56 °C (sous 1 013 hPa) • Densité : $d = 0,79$ • Solvant organique miscible à l'eau et à l'éther diéthylique	 
Éther diéthylique	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	• Température d'ébullition : 34 °C (sous 1 013 hPa) • Densité : $d = 0,71$ • Solvant organique très peu miscible à l'eau	 
Bornéol	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	• Masse molaire : $M = 154,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ • Température de fusion : 208 °C • Solubilité : ▪ presque insoluble dans l'eau ; ▪ très soluble dans l'éthanol ; ▪ soluble dans l'éther de pétrole, le propanone et l'éther diéthylique	—
Camphre	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$	• Masse molaire : $M = 152,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ • Température de fusion : 176 °C • Solubilité : ▪ peu soluble dans l'eau ; ▪ très soluble dans l'éthanol ; ▪ soluble dans l'éther diéthylique	—

Données de spectroscopie infrarouge :

Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Bande d'absorption
O-H libre	3580 - 3650	Bande forte et fine
O-H liée (pont hydrogène)	3100 - 3500	Bande forte et large
O-H (acide carboxylique)	2500 - 3300	Bande forte et large
C _{tri} -H (C _{tri} : carbone trivalent)	3000 - 3100	Bande moyenne
C _{tet} -H (C _{tet} : carbone tétravalent)	2800 - 3000	Bande forte
C-H de CHO (aldéhyde)	2650 - 2800	Bande moyenne
C=O (aldéhyde, cétone)	1650 - 1730	Bande forte
C=O (acide carboxylique)	1690 - 1760	Bande forte
C=C	1625 - 1685	Bande moyenne
C _{tet} -H	1415 - 1470	Bande forte
C-O	1050 - 1450	Bande forte

2. Questions

1. Indiquer, en justifiant, les précautions à prendre lors de cette synthèse. *
2. Caractériser chacune des étapes du protocole en utilisant les termes suivants : analyse du produit synthétisé ; transformation des réactifs ; isolement du produit synthétisé. *
3. Justifier l'utilisation de l'éther diéthylique dans l'étape 2 du protocole. *
4. Justifier que le bornéol appartienne à la famille des alcools. *
5. Parmi les montages A, B et C précédents, indiquer celui qu'il convient de choisir pour réaliser l'étape 3. *



Remarque : schéma de l'exercice 23 p 388

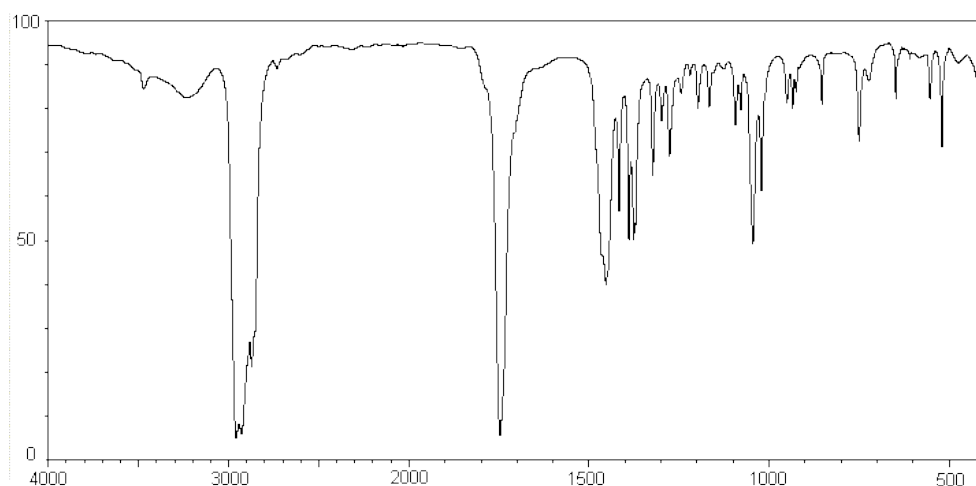
6. À l'aide des couples d'oxydo-réduction : $\text{H}_2\text{CrO}_4 / \text{Cr}^{3+}$ et $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} / \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, retrouver l'équation de la réaction de synthèse. ***

7. Justifier que le bornéol subit bien une oxydation. **
8. Expliquer le rôle du réfrigérant à eau dans l'étape *
9. Calculer les quantités de matière initiales de l'acide chromique et du bornéol. ***
10. Montrer que l'acide chromique et le bornéol ont été introduits dans les proportions stœchiométriques. **
11. Déterminer la masse de camphre maximale que l'on peut obtenir à la fin de cette synthèse. **

Une synthèse réalisée au laboratoire en suivant ce protocole a permis d'obtenir 2,2 g de solide.

12. En supposant que le solide obtenu est du camphre pur, déterminer le rendement de cette synthèse. *

Spectre IR du produit obtenu



13. Justifier qu'il s'agit bien du spectre du camphre en vous appuyant sur l'observations des groupes caractéristiques. **
14. Expliquer l'intérêt industriel d'introduire les réactifs dans les proportions stœchiométriques. ***

3. Correction

1.

Corrosif : port de la blouse de lunettes et des gants

Nocif, irritant : manipulation sous hotte

Comburant et combustible : manipulation éloignée d'une source de chaleur

Dangereux pour l'environnement : récupération dans des contenants adaptés

Dangereux pour la santé et toxique : utilisation de protection adaptées

2.

Etape 1 : transformation des réactifs

Etape 2 : isolement du produit synthétisé

Etape 3 : isolement du produit synthétisé

Etape 4 : analyse du produit synthétisé

3.

L'étape 2 vise une extraction par solvant. Le solvant choisi doit répondre à deux critères :

- Être non miscible avec le solvant initial (ici, non miscible à l'eau).
- Permettre une solubilité plus élevée de la molécule cible que dans le solvant initial.

L'éther diéthylique, solvant organique peu miscible à l'eau, est retenu pour cette extraction. Le camphre, peu soluble dans l'eau mais soluble dans l'éther diéthylique, satisfait ces conditions.

4.

Le bornéol possède un groupe hydroxyle (-OH), caractéristique des alcools.

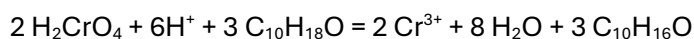
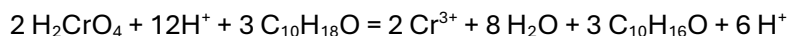
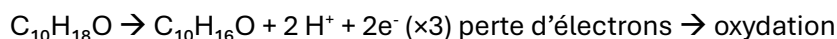
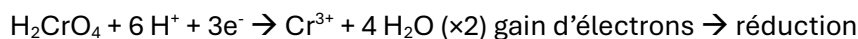
5.

Montage A : distillation fractionnée

Montage B : montage à reflux

Montage C : distillation simple

6.



7.

Le bornéol cède des électrons, il subit donc une oxydation.

8. Expliquer le rôle du réfrigérant à eau dans l'étape 1.

Le réfrigérant à eau limite les pertes de réactifs en liquéfiant les vapeurs au contact des parois froides. Les composés gazeux redeviennent liquides et retournent dans le milieu réactionnel.

9. Calculer les quantités de matière initiales de l'acide chromique et du bornéol.

$$n_{\text{bornéol},0} = \frac{m_{\text{bornéol}}}{M_{\text{bornéol}}} = \frac{5,0\text{g}}{154,2\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{acide chromique},0} = C \cdot V = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 11,0 \cdot 10^{-3} \text{ L} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

10. Montrer que l'acide chromique et le bornéol ont été introduits dans les propositions stœchiométriques.

Etat	avancement	$2 \text{H}_2\text{CrO}_4 + (6\text{H}^+) + 3 \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O} = 2 \text{Cr}^{3+} + (8 \text{H}_2\text{O}) + 3 \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$			
Initiale	$x = 0$	$n_{\text{acide chromique},0}$	$n_{\text{bornéol},0}$	0	0
Intermédiaire	$x \neq 0$	$n_{\text{acide chromique}} - 2x$	$n_{\text{bornéol}} - 3x$	$2x$	$3x$
Finale	x_f	$n_{\text{acide chromique}} - 2x_f$	$n_{\text{bornéol}} - 3x_f$	$2x_f$	$3x_f$

Etat final

$$n_{\text{acide chromique}} - 2x_f = 0 \Leftrightarrow x_f = \frac{n_{\text{acide chromique}}}{2} = \frac{2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{2} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_{\text{bornéol}} - 3x_f = 0 \Leftrightarrow x_f = \frac{n_{\text{bornéol}}}{3} = \frac{3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}}{3} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

L'avancement final est identique pour les 2 réactifs donc ils ont été introduits dans les propositions stœchiométriques

11. Déterminer la masse de camphre maximale que l'on peut obtenir à la fin de cette synthèse.

$$m_{\text{camphre,Th}} = n_{\text{camphre,Th}} \times M_{\text{camphre}}$$

$$m_{\text{camphre,Th}} = 3x_f \times M_{\text{camphre}} = 3 \times 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \times 152,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 5,0 \text{ g}$$

12. En supposant que le solide obtenu est du camphre pur, déterminer le rendement de cette synthèse.

$$r = \frac{m_{\text{camphre,Exp}}}{m_{\text{camphre,Th}}} = \frac{2,2}{5,0 \text{ g}} = 0,44 = 44\%$$

13. Justifier qu'il s'agit bien du spectre du camphre en vous appuyant sur l'observations des groupes caractéristiques.

2800 – 3000 cm^{-1} bande forte et 1415 – 1470 cm^{-1} bande forte $\rightarrow$ Ctet-H (Ctet : carbone tétravalent)

1650 – 1730 cm^{-1} , bande forte $\rightarrow$ C=O (aldéhyde, cétone), présence du groupe carbonyle donc c'est bien une cétone, famille du camphre

14. Expliquer l'intérêt industriel d'introduire les réactifs dans les proportions stœchiométriques.

L'introduction des réactifs dans les proportions stœchiométriques permet d'optimiser la réaction : consommation totale des réactifs, réduction des coûts et minimisation des déchets.