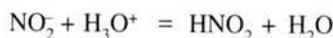


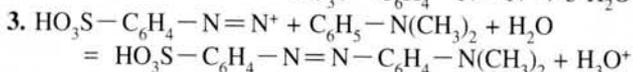
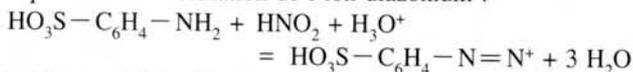
Les colorants diazoïques se décomposent généralement avant de fondre, ce qui explique qu'on ne peut les caractériser par leur point de fusion.

RÉPONSES À QUELQUES QUESTIONS

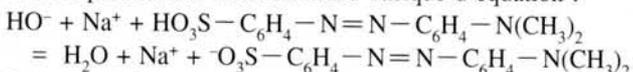
2. L'ion nitrite se transforme en son acide conjugué selon l'équation :



Équation de la formation de l'ion diazonium :



4. Il se produit une réaction acido-basique d'équation :



5. n (ac. sulf.) = 5,8 mmol ; n (N,N-dim.) = 7,9 mmol.

L'acide sulfanilique est le réactif limitant.

$$\rho = \frac{n(\text{hél.})}{n(\text{ac. sulf.})} = \frac{m(\text{hél.})}{M(\text{hél.}) \cdot n(\text{ac. sulf.})} = 0,53 m(\text{hél.}).$$

Nous avons trouvé $\rho = 0,78$, soit 78 %.

6. Dissoudre une pointe de spatule du produit préparé dans 10 mL d'eau ; répartir cette solution dans deux tubes à essais. Au premier, ajouter goutte à goutte, tout en agitant, une solution d'acide chlorhydrique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et au second une solution de soude à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Observer et noter les teintes obtenues (rouge dans le premier ; jaune dans le second).

SYNTHÈSE D'UN ARÔME ALIMENTAIRE : L'ÉTHANOATE D'ÉTHYLE

Comme il s'est avéré très difficile de disposer d'acétate d'isoeugénoïl, nous avons réservé la synthèse de la vanilline à l'exercice 7. La synthèse que nous proposons est celle d'un ester liquide, ce qui permet de revoir l'ensemble des techniques (chauffage à reflux, décantation en ampoule, distillation fractionnée) relatives à la synthèse d'une espèce liquide. Le produit synthétisé a une odeur agréable et est présent dans de très nombreux arômes alimentaires artificiels.

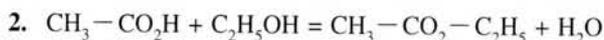
MATÉRIEL ET PRODUITS

- Dispositif de chauffage à reflux (voir le document A de la Fiche technique n° 4, page 324 du livre de TS Chimie, coll. Durupthy, Hachette 2002) ;
- deux pipettes jaugées de 20,0 mL ;
- une pipette Pasteur ;
- une spatule ;
- un chauffe-ballon ou un agitateur magnétique chauffant ;
- pierre ponce ou barreau ovoïde suivant le moyen de chauffage utilisé ;
- support, noix, pinces pour montage de chimie organique ;
- une ampoule à décanter ;
- une éprouvette graduée de 50 mL ;
- deux béchers de 150 mL ;
- un dispositif pour distillation fractionnée (voir doc. 2 page 143 et doc. 1 page 144) ;
- deux erlenmeyers de 100 mL ;
- acide éthanoïque ou acétique ;

- éthanol (de l'alcool à 95° convient) ;
- acide sulfurique concentré ou acide paratoluènesulfonique ;
- solution saturée de chlorure de sodium ;
- solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
- eau distillée ;
- sulfate de magnésium.

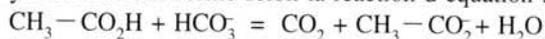
Lors de la distillation, on n'obtient généralement pas 76°C mais plutôt une température voisine de 72°C en raison de l'existence d'un azéotrope à minimum isobare eau-acétate d'éthyle. Cela n'a bien sûr pas à être évoqué devant les élèves mais explique pourquoi on les invite à recueillir la fraction qui passe entre 72 et 77°C .

RÉPONSES À QUELQUES QUESTIONS



Les ions H^+ catalysent cette réaction.

3. Ce lavage a pour but d'éliminer les traces d'acide éthanoïque restant dans la phase organique après le relavage effectué avec la solution saturée de chlorure de sodium. L'effervescence observée est due à un dégagement de dioxyde de carbone formé selon la réaction d'équation :



4. Sécher une phase organique consiste à en éliminer toute trace d'eau.

5. Voir document 1 page 144.

6. Mesure de l'indice de réfraction.

7. n (ac. éth.) = 348 mmol ; n (éthan.) = 486 mmol (en tenant compte de l'alcool à 95 % en volume).

$$\rho = \frac{n(\text{ester})}{n(\text{ac. éth.})} = \frac{m(\text{ester})}{M(\text{ester}) \cdot n(\text{ac. sulf.})} = 0,033 m(\text{ester}).$$

Nous avons trouvé $\rho = 0,48$, soit 48 %.

8. L'introduction d'un excès d'éthanol permet de déplacer la réaction dans le sens de la synthèse de l'ester.

EXERCICE RÉSOLU

La synthèse proposée est tout à fait réalisable en travaux pratiques ; cet exercice permet une bonne révision du calcul d'un rendement de synthèse.

CORRIGÉ DES EXERCICES

1. 1. Vrai.
2. Faux : disparition de toute trace d'eau.
3. Vrai.
4. Faux : séparation de liquides miscibles et ayant des températures d'ébullition différentes.
5. Faux : c'est bien l'espèce la plus volatile qui passe en premier en tête de colonne, mais c'est celle qui à la température d'ébullition la plus basse.
2. 1. $\rho = \frac{\text{avancement final}}{\text{avancement maximal}}$
2. La première réponse est correcte.
3. Avancement maximal non atteint ; perte au rinçage ; présence de l'espèce préparée à saturation dans la solution en équilibre avec le solide.
3. 1. F : inflammable ; T : toxique ; C : corrosif ; Xn : nocif.

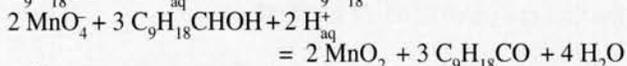
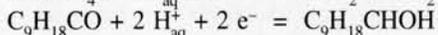
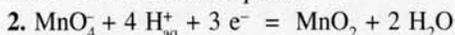
2. F : éviter toute flamme ; T : porter des gants appropriés et manipuler sous hotte ; C : éviter le contact avec la peau ; Xn : ne pas respirer les vapeurs.

4. a. Voir document A Fiche technique n° 4, page 324 du livre de Chimie TS, coll. Durupthy, Hachette 2002.

b. Voir document 1 page 144 du livre élève de spécialité TS.

5. 1. À 20 °C : menthol solide ; menthone liquide.

À 60 °C : tous deux liquides.



3. À 60 °C : mélange liquide homogène.

4. $n(\text{KMnO}_4) = 1,01 \text{ mmol}$; $n(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CHOH}) = 1,03 \text{ mmol}$; $3 n(\text{KMnO}_4) > 2 n(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CHOH})$: KMnO_4 en excès.

5. Le mélange passe du violet au marron.

6. Phase organique.

7. Phase organique : menthone, cyclohexane ; phase aqueuse : ions K^+ ; SO_4^{2-} ; H^+_{aq} ; MnO_4^- .

8. La menthone est la seule extraite par le cyclohexane.

9. Évaporation du cyclohexane.

10. Oui : présence d'une tache due à la menthone.

11. Révélation par oxydation par MnO_4^- .

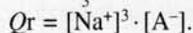
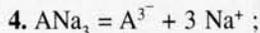
6. 1. En notant B : $\text{R}-\text{NH}_2$, l'ion diazonium s'écrit : $\text{R}-\text{N}_2^+$.

2. Substitution d'un H^+ par RN_2^+ .

3. a. Réaction acido-basique.

b. Nombreuses alternances de liaisons $\text{C}-\text{C}$ et $\text{C}=\text{C}$.

c. Présence de la liaison $-\text{N}=\text{N}-$.



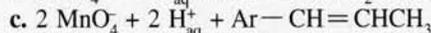
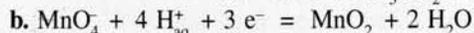
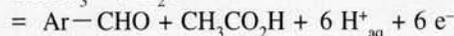
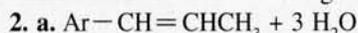
Lorsque $[\text{Na}^+] \nearrow$, $Qr > K$ et évolution sens \leftarrow : la précipitation de ANa_3 est favorisée.

5. $n(B) = 6,00 \text{ mmol}$; $n(D) = 6,03 \text{ mmol}$; B : réactif limitant ;

$n(M) = 3,77 \text{ mmol}$, d'où $p = 63 \%$.

6. Amarante : indicateur coloré de pH.

7. 1. L'eau dissout les espèces minérales et le dichlorométhane dissout l'acétate d'isoeugénol.



3. $n(\text{KMnO}_4) = 24 \text{ mmol}$; $n(\text{acét.}) = 9,7 \text{ mmol}$.

$n(\text{KMnO}_4) > 2 n(\text{acét.})$; acétate d'isoeugénol : réactif limitant.

4. Les ions MnO_4^- et MnO_2 risquent d'oxyder l'aldéhyde $\text{Ar}-\text{CHO}$ formé en acide.

5. Limitation du temps de contact des réactifs ; destruction des ions MnO_4^- et de MnO_2 par réduction par HSO_3^- .

6. Récupérer un maximum d'acétate de vanilline.

7. Voir document 2 page 134.

Phase aqueuse : phase supérieure repérée en ajoutant de l'eau dans l'ampoule.

Séparation du produit et des réactifs.

8. Trouble dû à une émulsion.

Séchage de la phase organique.

9. Ballon pesé.

10. $\rho_1 = 66 \%$.

11. Hydrolyse acide d'un ester d'équation :



12. Catalyseur.

13. $\rho_2 = 55 \%$; $\rho = \rho_1 \cdot \rho_2 = 36 \%$.

14. B_1 contient de l'acétate de vanilline et des traces d'acétate d'isoeugénol ; B_2 contient un produit nouveau, de la vanilline, et des traces d'acétate de vanilline.