

### CORRIGE

#### Objectifs :

- Mettre en œuvre une démarche expérimentale pour suivre dans le temps une synthèse organique par CCM et en estimer la durée.

#### 1. L'huile essentielle de jasmin

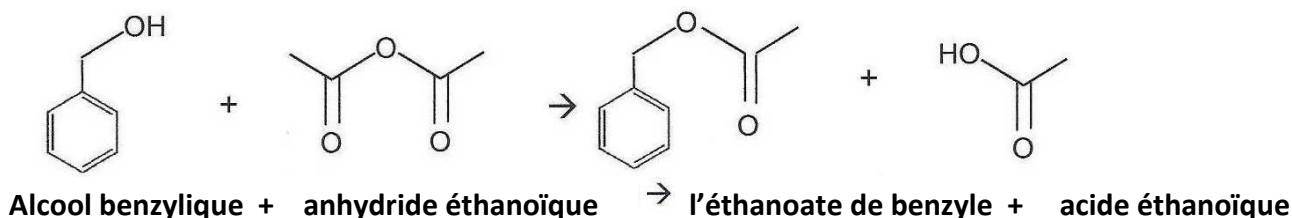
##### 1.1 Présentation

L'huile essentielle de jasmin, utilisée en parfumerie, est obtenue par extraction à partir de fleurs de jasmin. Cette huile contient environ 20 % d'éthanoate de benzyle.

On peut réaliser la synthèse de l'éthanoate de benzyle au laboratoire à l'aide du protocole expérimental fourni.

**Objectif :** À partir des documents, élaborer un protocole permettant de déterminer la durée au bout de laquelle la réaction est terminée.

#### Equation de la réaction :



#### 1.2 Données physico-chimiques

Nom	Données	Sécurité
Anhydride éthanoïque	M = 102 g.mol <sup>-1</sup> d = 1,08 T <sub>éb</sub> = 139°C Soluble dans l'eau et le cyclohexane	
Alcool benzylique	M = 108 g.mol <sup>-1</sup> d = 1,04 T <sub>éb</sub> = 205°C Soluble dans le cyclohexane	
Éthanoate de benzyle	M = 150 g.mol <sup>-1</sup> d = 1,1 T <sub>éb</sub> = 212°C Soluble dans le cyclohexane	
Cyclohexane	M = 84 g.mol <sup>-1</sup> d = 0,78 T <sub>éb</sub> = 81°C Insoluble dans l'eau	

Prendre connaissance du pictogramme relatif à chaque produit et appliquer les consignes de sécurité en conséquence (gants, lunettes de protection, manipulation sous la hotte...)

#### 2. Protocole expérimental

Le **suivi temporel** de la réaction est effectué **par CCM** pour **s'assurer de la formation de l'éthanoate de benzyle**.

##### 2.1. Préparation de la CCM (voir notice en annexe + présentation PWP)

- Préparer quatre plaques pour CCM :
- Tracer une ligne de dépôt à 1,5 cm du bord inférieur. Marquer par une croix les emplacements correspondant aux échantillons à déposer (3 par plaques). Prévoir un espace suffisant entre les croix et les bords de la plaque.
- Repérer au crayon à papier les emplacements A, M et E. de la façon suivante :

**A** : pour **alcool benzylique** à 10% dans le cyclohexane; **M** : pour **mélange réactionnel** ; **E** : pour l'**ester**.  
- Préparer **une cuve à chromatographie** avec l'éluant fourni : 1 volume d'éthanoate d'éthyle pour trois volumes de cyclohexane.

- 1<sup>ère</sup> plaque : A, M, E, **t = 0 min**  
2<sup>ème</sup> plaque : A, M, E, **t = 10 min**  
3<sup>ème</sup> plaque : A, M, E, **t = 25 min**  
4<sup>ème</sup> plaque : A, M, E, **t = 40 min**

Les dépôts seront réalisés avec des pics en bois et répartis de façon homogène.

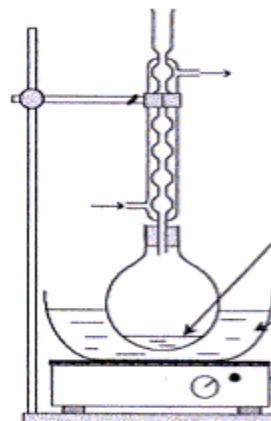
#### **Attention :**

- Pour A, utiliser une solution diluée d'alcool benzylique, mise à disposition.
- Pour M, faire le prélèvement en prenant à chaque fois une nouvelle pipette en plastique ou plonger directement le pic en bois (prendre un grand) dans le ballon bicol. Lors du prélèvement, ouvrir le **col libre** du bicol puis refermer aussitôt (pour réduire au minimum l'échappement des vapeurs).

Verser l'éluant sur une hauteur de 1 cm puis fermer la cuve à élution avec le couvercle en verre fourni, pour permettre la saturation en vapeur d'éluant dans la cuve.

## **2.2 Synthèse de l'éthanoate de benzyle**

- Sous la hotte, préparer dans un bécher bien sec: **10 mL** d'alcool benzylique + **10 mL** de cyclohexane.
- Toujours sous la hotte, préparer dans une éprouvette propre et sèche, **28 mL** d'anhydride éthanoïque.
- Préparer un bain-marie à ~70°C en remplissant au 1/3 un cristalliseur d'eau chaude posé sur une plaque chauffante. Contrôler la température autour de 70°C à l'aide d'un thermomètre.
- Adapter un réfrigérant à boule au ballon et mettre en route la circulation d'eau puis placer ce dernier dans le bain marie. Introduire un barreau aimanté.. Lorsque la température du bain marie est atteinte.
- Par le col libre du ballon bicol, verser le contenu du bécher et celui de l'éprouvette, mettre en route l'agitation du mélange puis déclencher le chronomètre.
- Réaliser immédiatement un premier prélèvement du milieu réactionnel dans une coupelle à l'aide d'une pipette en plastique propre et sèche.
- Déposer sur la plaque CCM correspondant à t = 0, à l'emplacement noté M puis réaliser la CCM.
- Refaire des prélèvements du milieu réactionnel aux dates t = 10 min, t = 25 min et t = 40 min et réaliser les CCM correspondantes



## **3. Questions**

**1) Pour quelle raison convient-il de chauffer à reflux le milieu réactionnel lors de cette synthèse organique ?**

- 1°) on chauffe pour accélérer la réaction qui est lente à température ordinaire (la température est un facteur cinétique)
- 2°) à reflux pour éviter toute perte de matière (de réactifs ou de produits)

**2) Calculer les quantités de matière des réactifs introduits. En déduire la nature du réactif limitant.**

$$n^{\circ}(\text{alcool}) = m/M = \rho \times V/M = 1,04 \times 10/108 = 0,10 \text{ mol.}$$

$$n^{\circ}(\text{anhydride}) = m/M = \rho \times V/M = 1,08 \times 28/102 = 0,30 \text{ mol.}$$

Les réactifs sont dans les proportions stœchiométriques si  $n^{\circ}(\text{alcool}) = n^{\circ}(\text{anhydride})$ .

$n^{\circ}(\text{alcool}) < n^{\circ}(\text{anhydride})$  donc l'alcool benzylique est le réactif en défaut : réactif limitant.

3) Expliquer pourquoi la réaction ne peut pas être suivie par observation directe mais par CCM.

Aucun des réactifs ni des produits n'est coloré, ni solide, ni gazeux donc l'évolution de la réaction ne peut être suivie par observation visuelle directe.

4) Pour quelle raison peut-on considérer que le mélange réactionnel prélevé n'évolue plus après qu'il a été déposé sur la plaque CCM?

Cela bloque la cinétique et donc l'évolution du milieu réactionnel à la date du prélèvement.

5) Justifier l'intérêt des dépôts A et E sur chacune des plaques.

Les dépôts A (Alcool benzylique pur) et E (Ethanoate de benzyle pur) servent de référence et permettent d'identifier chacune des taches observées sur les chromatogrammes.

Rq : L'ester E ( $R_f = 0,64$ ) migre plus vite que l'alcool A ( $R_f = 0,45$ ).

6) Combien de taches sont visibles sur les chromatogrammes pour chaque dépôt M ? Comment interpréter cette évolution ?

$t_0 = 0$  min : 1 tache  $\leftrightarrow$  A

$t_1 = 10$  min : 2 taches  $\leftrightarrow$  A+(E) première trace de produit

$t_2 = 25$  min : 2 taches  $\leftrightarrow$  (A)+E dernière trace de réactif

$t_3 = 40$  min : 1 tache  $\leftrightarrow$  E

7) D'après les chromatogrammes, à partir de quelle date le système réactionnel semble-t-il ne plus évoluer ?

A partir de 40 mn, le système n'évolue plus : la totalité du réactif limitant A (l'alcool benzylique) a été consommé au profit de la formation du produit de la réaction E (l'ester de benzyle)

Rq au cas où: même si la réaction n'est pas totale (A résiduel), si elle n'évolue plus, la réaction est terminée !

8) En conclusion : Est-il possible d'estimer la durée de la réaction ?

La durée de la réaction est estimée à 40 mn dans les conditions expérimentales utilisées.

~~1.1 Proposer une autre méthode pour suivre l'évolution temporelle de cette même synthèse ?~~  
~~Suivi pH-métrique.~~

Rappel : utilisation de la masse volumique

$$1 \text{ mL} = 1 \text{ cm}^3$$

$$\text{Masse volumique : } \rho = \frac{m}{V} \quad \rho \text{ en } \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\text{Exemple : masse volumique de l'eau } \rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} = 1,00 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{Densité : } d = \frac{\rho_{\text{espèce}}}{\rho_{\text{eau}}} \quad d \text{ est sans unité}$$

Annexe : réalisation d'un chromatogramme.

1) Préparation de la cuve et de la plaque :

• Si besoin, préparer le mélange de solvants qui constituera l'**éluant**, puis en verser dans la cuve à chromatographie afin d'obtenir une hauteur de liquide d'environ 1 cm.

**Attention ! Si la plaque utilisée est une plaque de silice, elle est très fragile. Éviter de la toucher avec les doigts.**

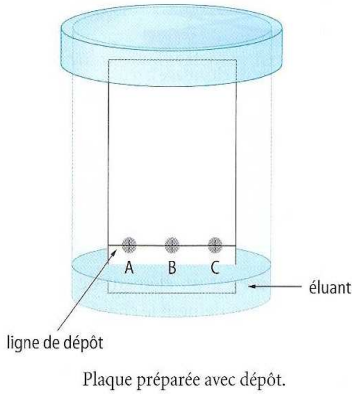
• Tracer au crayon gris, à environ 1,5 cm du bord inférieur de la plaque, un trait qui constitue la ligne de dépôt.  
• Placer sur cette ligne des marques, régulièrement espacées, dont le nombre est égal à celui des échantillons à déposer.

## 2) Dépôt des échantillons :

- À l'aide d'une pointe fine, déposer les échantillons sur leurs marques respectives. La tache de dépôt ne doit pas dépasser 3 mm, et il faut changer de pique pour chaque échantillon.

## 3) Elution :

- Introduire la plaque verticalement dans la cuve : la ligne de dépôt doit être au-dessus du niveau du solvant. Boucher la cuve.



- Le solvant contenu dans la cuve monte le long de la plaque : c'est l'étape d'**élution**. Attendre que l'éluant arrive à environ 1 cm du haut de la plaque, puis retirer la plaque et repérer par un trait la hauteur maximale atteinte par l'éluant (c'est la **ligne de front**). Sécher la plaque (à l'aide d'un sèche-cheveux par exemple).

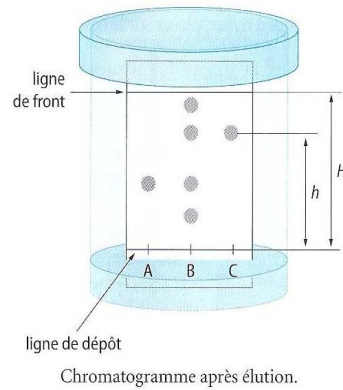
## 4) Révélation du chromatogramme :

- Dans le cas de composés colorés, le **chromatogramme** est directement exploitable.

- Pour les produits incolores, il est nécessaire de faire apparaître les taches : c'est l'étape de **révélation**. On peut pour cela utiliser une lampe à ultraviolet, des vapeurs de diiode ou une solution de permanganate de potassium.

**Attention ! Ne pas regarder directement la lumière d'une lampe à ultraviolet.**

- Entourer chaque tache au crayon.



## 5) Exploitation du chromatogramme :

- Mesurer la hauteur parcourue par le solvant entre les deux traits repérés sur la plaque. On la note  $H$ .

- Mesurer la hauteur parcourue par une tache, entre la ligne de dépôt et sa hauteur finale. On la note  $h$ .

- Le **rapport frontal**  $R$  de ce composé peut être calculé par la formule  $R = \frac{h}{H}$ .