

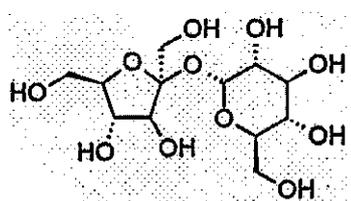
Contrôle Terminal de : Compléments de Chimie UE7 - Durée : 1 h 30

Matériel pour écrire et calculatrices autorisés. Téléphones portables éteints et rangés dans les sacs.

Les 2 parties du sujet sont indépendantes

Partie A : étude d'une solution de saccharose

 Pour étudier une solution de saccharose **S** (voir formule ci-dessous), on dispose d'un réfractomètre (voir photo ci-dessous). Une goutte de solution est déposée sur la plaque de l'appareil.

Molécule de Saccharose : 	Réfractomètre Abbe : 
---	---

A1] Quelles sont les 2 indications directement fournies par le réfractomètre ?

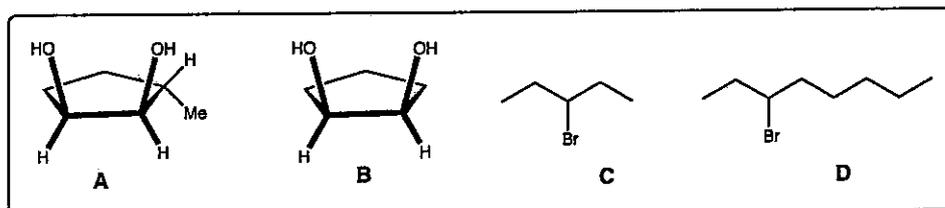
A2] L'indice de réfraction lu sur l'appareil pour la solution **S** est $n = 1,3525$. Dans le tableau présentant les propriétés des solutions aqueuses de saccharose (sucrose en anglais) extraite du « Handbook of Chemistry and Physics » joint en annexe (page 4), les indices de réfraction sont répertoriés dans la 9^{ème} colonne. A l'aide de ce tableau, donner le pourcentage massique de **S**, ainsi que sa concentration en g.L^{-1} et sa concentration en mol.L^{-1} .

A3] Pour compléter l'étude de la solution **S**, la mesure du pouvoir rotatoire de la solution à l'aide d'un polarimètre Laurent est envisagée. A l'aide de la loi de Biot rappelée ci-dessous, calculer le pouvoir rotatoire de la solution **S**.

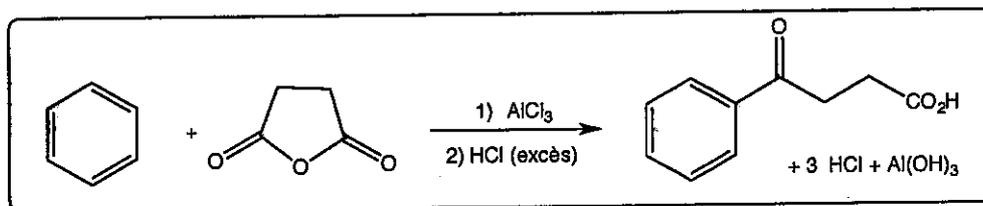
Loi de Biot : $\alpha_D^{298} = [\alpha]_D^{298} \cdot l \cdot c$

 avec $[\alpha]_D^{298}$: pouvoir rotatoire spécifique du saccharose à 298K, D = raie du Sodium ;

 l = longueur de cuve en dm et c = concentration de la solution étudiée en g.cm^{-3}

 On donne $[\alpha]_D^{298} = 66,5^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$ et $l = 1 \text{ dm}$
A4] Est-il possible de mesurer le pouvoir rotatoire de chacune des 4 molécules **A**, **B**, **C** et **D** suivantes ? Justifier la réponse.

T.S.V.P.

Partie B : synthèse de l'acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque à partir d'anhydride succinique et de benzène



Mode opératoire :

Une solution de 2 g d'anhydride succinique dans 40 mL de benzène est introduite dans un erlen rodé sur lequel sont adaptés un réfrigérant et une ampoule à addition. En agitant et en refroidissant par un bain-marie, sont ajoutés 6 g de chlorure d'aluminium. Le mélange est chauffé à reflux pendant une heure. Après refroidissement par un bain-marie, le milieu est hydrolysé avec de l'eau glacée puis acidifié par HCl . Le mélange est transvasé dans une ampoule à décanter et l'acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque est extrait à l'éther diéthylique. La phase organique est lavée à l'eau puis extraite par une solution aqueuse de NaOH à 2 moles. L^{-1} . La phase aqueuse est transférée dans un bécher ; après ajout d'acide chlorhydrique concentré, l'acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque précipite. Après filtration sous vide, 2,42 g d'acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque sont isolés et recristallisés dans l'eau. Après séchage, la masse du produit purifié est de 2,15 g.

Les réactifs et solvants : ne pas négliger ces données pour répondre aux questions

Benzène : très toxique, liquide, miscible à l'éther; insoluble dans l'eau ; $d = 0,87$

AlCl_3 : composé solide de couleur jaune, se solubilise violemment dans l'eau, peu soluble dans le benzène.

Anhydride succinique : composé solide blanc, peu soluble dans l'éther, se décompose dans l'eau en acide succinique.

Acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque : composé solide blanc, soluble dans le benzène et l'éther, peu soluble dans l'eau à froid mais soluble à chaud. Son sel de sodium présente les solubilités classiques des sels de sodium d'acides carboxyliques.

Éther diéthylique : liquide peu soluble dans l'eau.

HCl concentré : 37%, densité = 1,18

NaOH 2 moles. L^{-1} : densité = 1,08

On donne les masses atomiques suivantes :

$\text{H} : 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{C} : 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{O} : 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{Cl} : 35,5 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{Al} : 27 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{Na} : 23 \text{ g.mol}^{-1}$

QUESTIONS

B1] Représenter le tableau suivant sur la copie et le compléter.

	Masse (g) ou Volume (mL)	Masse Molaire g.mol ⁻¹	Nombre de moles
Anhydride succinique	2 g
Benzène (d = 0,87)	40 mL
Chlorure d'aluminium	6 g
Acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque brut	2,42 g
Acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque pur	2,15 g

B2] En détaillant les calculs, donner :

- * le rendement en acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque brut,
- * le rendement en acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque pur,
- * le rendement de la recristallisation.

B3] Pourquoi est-il nécessaire d'extraire la phase organique par une solution aqueuse de soude?

B4] A partir de soude en pastilles et d'eau, comment préparer 150 mL d'une solution de soude à 2 mole.L⁻¹ sans avoir recours à des fioles jaugées ? (On donnera les quantités de soude et d'eau.)

B5] Pourquoi est-il préférable d'utiliser une solution d'acide chlorhydrique concentré et non pas dilué pour faire précipiter l'acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque ?

B6] En supposant un rendement de 100% en acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque, quel volume minimal de solution d'acide chlorhydrique concentré faut-il ajouter pour faire précipiter l'acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque ?

B7] Afin de vérifier la pureté de l'acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque après recristallisation, une analyse d'un échantillon par CCM est réalisée sur une plaque de silice de 5 cm de longueur. Le dépôt de l'échantillon est effectué à 0,5 cm du bord inférieur de la plaque. Lorsque le front d'élution est à 0,5 cm du bord supérieur, la plaque est retirée de la cuve. Le rapport frontal R_f de l'acide 4-oxo-4-phénylbutanoïque est de 0,65 cm.

B7a] A quoi correspond le rapport frontal ?

B7b] Représenter la plaque en respectant les valeurs données ci-dessus.

B7c] Dans quel solvant peut-on dissoudre l'échantillon ?

B7d] Quel paramètre expérimental doit accompagner la représentation d'une CCM pour que celle-ci soit valable ?

T.S.V.P.

ANNEXE

Tableau des propriétés des solutions aqueuses de saccharose (sucrose en anglais)
 Extrait du Handbook of Chemistry and Physics :

88 SUCROSE, C₁₂H₂₂O₁₁

MOLECULAR WEIGHT = 342.30

RELATIVE SPECIFIC REFRACTIVITY = 1.031

0.00 % by wt. data are the same for all compounds.
 For Values of 0.00 wt. % solutions see Table I, Acetic

A % by wt.	ρ D ₄ ²⁰	D ₂₀ ²⁰	C _s g/l	M g-mol/l	C _v g/l	(C _v - C _s) g/l	(n - n _s) x 10 ⁴	n	Δ °C	O Os/kg	S g-mol/l	η/p dl/g	η/p cS	ϕ rhe	γ mmho/cm
0.50	1.0002	1.0019	5.0	0.015	995.2	3.1	7	1.3337	0.027	0.015	0.007	1.013	1.015	98.53	
1.00	1.0021	1.0039	10.0	0.029	992.1	6.2	14	1.3344	0.055	0.030	0.015	1.026	1.026	97.27	
1.50	1.0040	1.0058	15.1	0.044	989.0	9.3	22	1.3351	0.083	0.045	0.023	1.039	1.037	96.03	
2.00	1.0060	1.0078	20.1	0.059	985.9	12.4	29	1.3359	0.112	0.060	0.031	1.053	1.049	94.78	
2.50	1.0079	1.0097	25.2	0.074	982.7	15.5	36	1.3366	0.140	0.076	0.040	1.067	1.061	93.51	
3.00	1.0099	1.0117	30.3	0.089	979.6	18.6	43	1.3373	0.170	0.091	0.048	1.082	1.074	92.24	
3.50	1.0119	1.0137	35.4	0.103	976.5	21.8	51	1.3381	0.199	0.107	0.057	1.097	1.086	90.99	
4.00	1.0139	1.0156	40.6	0.118	973.3	24.9	58	1.3388	0.229	0.123	0.066	1.112	1.099	89.75	
4.50	1.0158	1.0176	45.7	0.134	970.1	28.1	65	1.3395	0.260	0.140	0.074	1.128	1.112	88.49	
5.00	1.0178	1.0196	50.9	0.149	966.9	31.3	73	1.3403	0.291	0.156	0.083	1.144	1.126	87.24	
5.50	1.0198	1.0216	56.1	0.164	963.7	34.5	80	1.3410	0.322	0.173	0.093	1.160	1.140	86.02	
6.00	1.0218	1.0236	61.3	0.179	960.5	37.7	88	1.3418	0.353	0.190	0.102	1.177	1.154	84.79	
6.50	1.0238	1.0257	66.5	0.194	957.3	40.9	95	1.3425	0.386	0.208	0.111	1.195	1.169	83.54	
7.00	1.0259	1.0277	71.8	0.210	954.1	44.2	103	1.3433	0.419	0.225	0.121	1.213	1.185	82.28	
7.50	1.0279	1.0297	77.1	0.225	950.8	47.4	110	1.3440	0.452	0.243	0.131	1.232	1.201	81.02	
8.00	1.0299	1.0317	82.4	0.241	947.5	50.7	118	1.3448	0.485	0.261	0.140	1.251	1.217	79.78	
8.50	1.0320	1.0338	87.7	0.256	944.2	54.0	125	1.3455	0.520	0.279	0.150	1.271	1.234	78.54	
9.00	1.0340	1.0358	93.1	0.272	940.9	57.3	133	1.3463	0.554	0.298	0.161	1.291	1.251	77.30	
9.50	1.0361	1.0379	98.4	0.288	937.6	60.6	141	1.3471	0.589	0.317	0.171	1.312	1.269	76.09	
10.00	1.0381	1.0400	103.8	0.303	934.3	63.9	148	1.3478	0.625	0.336	0.181	1.333	1.287	74.87	
11.00	1.0423	1.0441	114.7	0.335	927.6	70.6	164	1.3494	0.698	0.375	0.203	1.378	1.325	72.42	
12.00	1.0465	1.0483	125.6	0.367	920.9	77.4	180	1.3509	0.773	0.415	0.225	1.426	1.365	69.99	
13.00	1.0507	1.0525	136.6	0.399	914.1	84.2	195	1.3525	0.850	0.457	0.248	1.477	1.409	67.57	
14.00	1.0549	1.0568	147.7	0.431	907.2	91.0	211	1.3541	0.930	0.500	0.271	1.531	1.454	65.19	
15.00	1.0592	1.0610	158.9	0.464	900.3	97.9	227	1.3557	1.012	0.544	0.295	1.589	1.503	62.81	
16.00	1.0635	1.0653	170.2	0.497	893.3	104.9	243	1.3573	1.097	0.590	0.320	1.650	1.555	60.49	
17.00	1.0678	1.0697	181.5	0.530	886.3	112.0	259	1.3589	1.185	0.637	0.346	1.716	1.610	58.16	
18.00	1.0722	1.0741	193.0	0.564	879.2	119.1	276	1.3606	1.275	0.686	0.373	1.786	1.669	55.88	
19.00	1.0766	1.0785	204.5	0.598	872.0	126.2	292	1.3622	1.369	0.736	0.400	1.861	1.732	53.63	
20.00	1.0810	1.0829	216.2	0.632	864.8	133.5	309	1.3639	1.465	0.788	0.429	1.941	1.799	51.42	
22.00	1.0899	1.0918	239.8	0.701	850.1	148.1	342	1.3672	1.668	0.897	0.488	2.120	1.949	47.08	
24.00	1.0990	1.1009	263.8	0.771	835.2	163.0	376	1.3706	1.886	1.014	0.551	2.326	2.121	42.91	
26.00	1.1082	1.1102	288.1	0.842	820.1	178.2	411	1.3741	2.120	1.140	0.619	2.568	2.322	38.86	
28.00	1.1175	1.1195	312.9	0.914	804.6	193.6	446	1.3776	2.371	1.275	0.692	2.849	2.554	35.03	
30.00	1.1270	1.1290	338.1	0.988	788.9	209.3	482	1.3812	2.644	1.421	0.770	3.181	2.828	31.37	
32.00	1.1366	1.1386	363.7	1.063	772.9	225.3	518	1.3848	2.942	1.582	0.855	3.754	3.309	26.59	
34.00	1.1464	1.1484	389.8	1.139	756.6	241.6	555	1.3885	3.268	1.757	0.947	4.044	3.535	24.68	
36.00	1.1562	1.1583	416.2	1.216	740.0	258.2	592	1.3922	3.625	1.949	1.047	4.612	3.997	21.64	
38.00	1.1663	1.1683	443.2	1.295	723.1	275.1	630	1.3960	4.018	2.160	1.156	5.304	4.557	18.82	
40.00	1.1765	1.1785	470.6	1.375	705.9	292.4	669	1.3999	4.452	2.394	1.276	6.150	5.238	16.23	
42.00	1.1868	1.1889	498.4	1.456	688.3	309.9	708	1.4038	4.932	2.652	1.406	7.220	6.096	13.82	
44.00	1.1972	1.1994	526.8	1.539	670.5	327.8	748	1.4078				8.579	7.180	11.63	
46.00	1.2079	1.2100	555.6	1.623	652.2	346.0	788	1.4118				10.28	8.53	9.71	
48.00	1.2186	1.2208	584.9	1.709	633.7	364.6	829	1.4159				12.49	10.27	7.99	
50.00	1.2295	1.2317	614.8	1.796	614.8	383.5	871	1.4201				15.40	12.55	6.48	
52.00	1.2406	1.2428	645.1	1.885	595.5	402.7	913	1.4243				19.30	15.59	5.17	
54.00	1.2518	1.2540	676.0	1.975	575.8	422.4	956	1.4286				24.63	19.71	4.05	
56.00	1.2632	1.2654	707.4	2.067	555.8	442.4	1000	1.4330				32.06	25.43	3.11	
58.00	1.2747	1.2770	739.3	2.160	535.4	462.8	1044	1.4374				42.69	33.56	2.34	
60.00	1.2864	1.2887	771.9	2.255	514.6	483.7	1089	1.4419				58.37	45.86	1.71	
62.00	1.2983	1.3006	804.9	2.352	493.3	504.9	1135	1.4465				82.26	63.49	1.21	
64.00	1.3103	1.3126	838.6	2.450	471.7	526.5	1181	1.4511				119.9	91.69	0.83	
66.00	1.3224	1.3248	872.8	2.550	449.6	548.6	1228	1.4558				181.7	137.6	0.55	
68.00	1.3348	1.3371	907.6	2.652	427.1	571.1	1276	1.4606				287.9	216.1	0.35	
70.00	1.3472	1.3496	943.1	2.755	404.2	594.1	1324	1.4654				480.6	357.4	0.21	
72.00	1.3599	1.3623	979.1	2.860	380.8	617.5	1373	1.4703				853.2	628.6	0.12	
74.00	1.3726	1.3751	1015.7	2.967	356.9	641.4	1423	1.4753				1628	1188	0.06	
76.00	1.3855	1.3880	1053.0	3.076	332.5	665.7	1473	1.4803							
78.00	1.3986	1.4011	1090.9	3.187	307.7	690.5	1524	1.4854							
80.00	1.4117	1.4142	1129.4	3.299	282.3	715.9	1576	1.4906							
82.00	1.4250	1.4275	1168.5	3.414	256.5	741.7	1628	1.4958							
84.00	1.4383	1.4409	1208.2	3.530	230.1	768.1	1681	1.5010							