

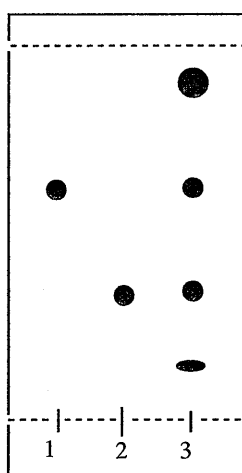
Contrôle Terminal de : Compléments de Chimie UE7 - Durée : 1 h 30

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

Les 2 parties du sujet sont indépendantes

Partie I

On fait réagir 2 composés **A** et **B** pour obtenir un composé **C**. Cette réaction donne aussi un sous-produit **D**, molécule beaucoup plus polaire que **C**. Le chromatogramme du mélange réactionnel brut obtenu après élution dans un éluant polaire ($\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN} : 9/1$) est représenté ci-dessous :



1 : composé **A**
 2 : composé **B**
 3 : mélange brut

IA] Attribuer les 4 taches mises en évidence par l'élution du spot n°3 aux composés **A**, **B**, **C** et **D** (voir note ci-dessous).

IB] Calculer les rapports frontaux R_f des 4 composés.

IC] Quelles modifications peut-on prévoir au niveau du chromatogramme si l'éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN} : 9/1$ est remplacé par un éluant moins polaire ?

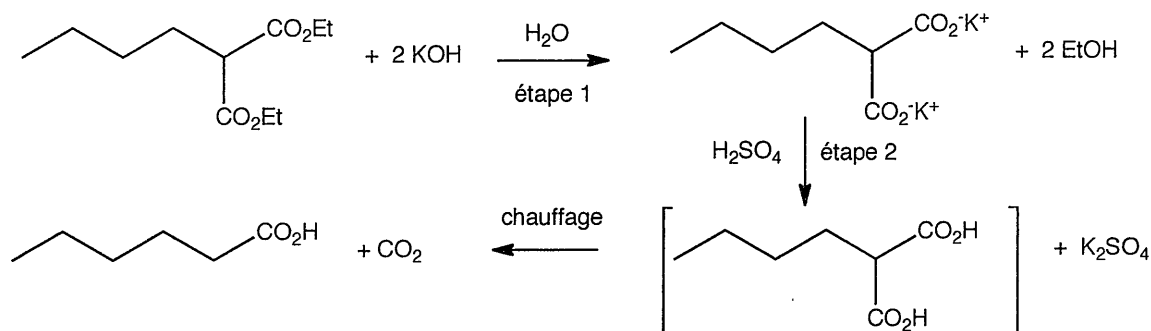
ID] Même question que la précédente si l'éluant $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN} : 9/1$ est remplacé par un éluant plus polaire.

Note : pour faciliter la correction, il est vivement recommandé de représenter le chromatogramme sur la copie en respectant les dimensions de celui-ci et l'emplacement des taches.

T.S.V.P.

Partie II : préparation de l'acide hexanoïque

L'acide hexanoïque peut être obtenu en 3 étapes à partir du butylmalonate de diéthyle selon le schéma réactionnel suivant :



Le mode opératoire est le suivant :

Dans un ballon de 2 litres à 3 cols, équipé d'une ampoule à addition, d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté, on introduit 270 mL d'une solution de potasse à 50%. On ajoute lentement sous agitation 200 g de butylmalonate de diéthyle. Après la fin de l'addition du diester, on chauffe pendant 2 à 3 heures jusqu'à hydrolyse complète des 2 fonctions ester. On dilue avec 200 mL d'eau et on élimine l'alcool formé lors de l'hydrolyse à l'évaporateur rotatif. Au résidu refroidi, on ajoute lentement 685 mL d'une solution de H_2SO_4 à 36%. Après fin de l'ajout, le mélange est chauffé à reflux. Après retour à température ambiante, le mélange est transvasé dans une ampoule à décanter et on observe 2 phases. La phase organique supérieure est séparée et la phase aqueuse est extraite par 4 portions de 150 mL d'éther diéthylique. Les phases organiques sont rassemblées, lavées et séchées sur sulfate de sodium. Après élimination d'une grande partie de l'éther à l'évaporateur rotatif, le produit brut de masse 93,7 g est transvasé dans un bouilleur (ballon à distiller) sur lequel on adapte un montage de distillation. Le mélange est distillé en 2 fractions à pression atmosphérique. La fraction de tête (8 g) distille à 35°C , puis la fraction de cœur contenant l'acide hexanoïque (80,5 g) distille à $200\text{-}206^\circ\text{C}$. Le résidu dans le bouilleur pèse 5,2 g.

Pour répondre aux questions, les précisions présentées ci-dessous sont à prendre en compte :

- $\text{C} = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{O} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{K} = 39 \text{ g.mol}^{-1}$; $\text{S} = 32 \text{ g.mol}^{-1}$
- Comme dans la salle de TP, pour la préparation des solutions de KOH et de H_2SO_4 , on ne dispose pas de fioles jaugées mais uniquement de pipettes graduées, d'éprouvettes et d'une balance.
- A la suite des questions : tableaux présentant les propriétés des solutions aqueuses de potasse et d'acide sulfurique issus du « Handbook of Chemistry and Physics ».
- A pression atmosphérique, les températures d'ébullition de l'éther diéthylique et du butylmalonate de diéthyle sont respectivement de 35°C et 235°C .

Questions :

- 1) Calculer le nombre de moles de butylmalonate de diéthyle.
- 2) Calculer le rendement brut en acide hexanoïque en présentant le calcul.
- 3) Quel est le volume d'éthanol formé dans l'étape 1 ? Densité de EtOH = 0,789
- 4) Comment prépare-t-on un litre d'une solution de KOH à 50% à partir de pastilles de potasse et d'eau ?
- 5) Quel est le nombre de moles de KOH contenu dans 270 mL de la solution de KOH à 50% ? Est-ce que cette quantité de matière est suffisante pour l'hydrolyse des fonctions ester ?
- 6) Quel est le nombre de moles de H₂SO₄ contenu dans 685 mL de la solution à 36% ?
- 7) Comment prépare-t-on 685 mL d'une solution de H₂SO₄ à 36% à partir de la solution commerciale à 98% ? (ne pas oublier d'indiquer la quantité d'eau nécessaire)
- 8) Faire le tableau de distillation. Quel est le composé présent dans la fraction de tête ? De quoi est composé le résidu ?
- 9) Calculer le rendement de purification de l'acide hexanoïque en présentant le calcul.
- 10) Calculer le rendement global de la réaction en présentant le calcul.

Propriétés des solutions aqueuses de potasse (Handbook of Chemistry and Physics) :

45 POTASSIUM HYDROXIDE, KOH

MOLECULAR WEIGHT = 56.11
RELATIVE SPECIFIC REFRACTIVITY = 0.680

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

A % by wt.	ρ D ₄ ²⁰	D ₂₀ ²⁰	C _s g/l	M g-mol/l	C _w g/l	(C _s - C _w) g/l	(n - n _s) x 10 ⁴	n	Δ °C	O Os/kg	S g-mol/l	η/ρ cS	η/ρ rhe	ϕ mmho/cm	γ g-mol/l	T
0.50	1.0025	1.0043	5.0	0.089	997.5	0.7	10	1.3340	0.299	0.161	0.086	1.008	1.008	98.98	20.0	0.220
1.00	1.0068	1.0086	10.1	0.179	996.7	1.5	20	1.3350	0.609	0.327	0.177	1.017	1.012	98.13	38.5	0.452
1.50	1.0111	1.0129	15.2	0.270	995.9	2.3	29	1.3359	0.924	0.497	0.269	1.026	1.017	97.25	56.9	0.697
2.00	1.0155	1.0172	20.3	0.362	995.1	3.1	39	1.3369	1.242	0.668	0.363	1.036	1.022	96.36	75.0	0.957
2.50	1.0198	1.0216	25.5	0.454	994.3	3.9	49	1.3379	1.562	0.840	0.457	1.046	1.027	95.45	92.8	1.23
3.00	1.0242	1.0260	30.7	0.548	993.5	4.8	58	1.3388	1.886	1.014	0.551	1.056	1.033	94.52	110.	1.53
3.50	1.0286	1.0304	36.0	0.642	992.6	5.6	68	1.3398	2.217	1.192	0.648	1.066	1.039	93.58	128.	1.85
4.00	1.0330	1.0348	41.3	0.736	991.7	6.5	78	1.3408	2.565	1.379	0.748	1.077	1.045	92.63	144.	2.20
4.50	1.0374	1.0393	46.7	0.832	990.8	7.5	87	1.3417	2.940	1.581	0.854	1.089	1.051	91.68	161.	2.58
5.00	1.0419	1.0437	52.1	0.928	989.8	8.4	97	1.3427	3.356	1.804	0.972	1.100	1.058	90.71	178.	3.00
5.50	1.0464	1.0482	57.6	1.026	988.8	9.4	106	1.3436	3.747	2.014	1.081	1.112	1.065	89.75	193.	3.47
6.00	1.0509	1.0527	63.1	1.124	987.8	10.4	116	1.3445	4.144	2.228	1.191	1.124	1.072	88.78	206.	3.97
6.50	1.0554	1.0572	68.6	1.223	986.8	11.5	125	1.3455	4.521	2.431	1.295	1.137	1.079	87.81	216.	4.52
7.00	1.0599	1.0618	74.2	1.322	985.7	12.5	134	1.3464	4.921	2.649	1.403	1.149	1.086	86.84		
7.50	1.0644	1.0663	79.8	1.423	984.6	13.6	144	1.3474				1.162	1.094	85.87		
8.00	1.0690	1.0709	85.5	1.524	983.5	14.8	153	1.3483				1.175	1.102	84.91		
8.50	1.0736	1.0755	91.3	1.626	982.3	15.9	162	1.3492				1.189	1.110	83.95		
9.00	1.0781	1.0801	97.0	1.729	981.1	17.1	172	1.3502				1.203	1.118	82.98		
9.50	1.0827	1.0847	102.9	1.833	979.9	18.4	181	1.3511				1.217	1.126	82.03		
10.00	1.0873	1.0893	108.7	1.938	978.6	19.6	190	1.3520				1.231	1.134	81.07		
11.00	1.0966	1.0985	120.6	2.150	976.0	22.3	209	1.3539				1.261	1.152	79.17		
12.00	1.1059	1.1079	132.7	2.365	973.2	25.0	228	1.3558				1.291	1.170	77.28		
13.00	1.1153	1.1172	145.0	2.584	970.3	28.0	246	1.3576				1.324	1.189	75.39		
14.00	1.1246	1.1266	157.5	2.806	967.2	31.0	265	1.3595				1.358	1.210	73.50		
15.00	1.1341	1.1361	170.1	3.032	964.0	34.3	284	1.3614				1.394	1.232	71.59		
16.00	1.1435	1.1456	183.0	3.261	960.6	37.7	302	1.3632				1.433	1.255	69.66		
17.00	1.1531	1.1551	196.0	3.493	957.0	41.2	321	1.3651				1.474	1.281	67.69		
18.00	1.1626	1.1647	209.3	3.730	953.3	44.9	340	1.3670				1.518	1.308	65.75		
19.00	1.1722	1.1743	222.7	3.969	949.5	48.8	358	1.3688				1.565	1.338	63.77		
20.00	1.1818	1.1839	236.4	4.212	945.4	52.8	377	1.3707				1.616	1.370	61.76		
22.00	1.2014	1.2035	264.3	4.710	937.1	61.2	414	1.3744				1.729	1.442	57.72		
24.00	1.2210	1.2231	293.0	5.223	927.9	70.3	451	1.3781				1.857	1.524	53.74		
26.00	1.2408	1.2430	322.6	5.750	918.2	80.0	488	1.3818				2.002	1.617	49.85		
28.00	1.2609	1.2632	353.1	6.292	907.9	90.4	524	1.3854				2.166	1.721	46.09		
30.00	1.2813	1.2836	384.4	6.851	896.9	101.3	559	1.3889				2.352	1.839	42.44		
32.00	1.3020	1.3043	416.6	7.425	885.4	112.9	593	1.3923				2.565	1.974	38.90		
34.00	1.3230	1.3254	449.8	8.017	873.2	125.0	628	1.3957				2.814	2.131	35.47		
36.00	1.3444	1.3468	484.0	8.626	860.4	137.8	664	1.3993				3.105	2.315	32.14		
38.00	1.3661	1.3685	519.1	9.252	847.0	151.3	700	1.4030				3.453	2.533	28.90		
40.00	1.3881	1.3906	555.2	9.896	832.9	165.4	738	1.4068				3.871	2.795	25.78		
42.00	1.4104	1.4129	592.4	10.558	818.1	180.2	776	1.4106				4.380	3.112	22.78		
44.00	1.4331	1.4356	630.6	11.238	802.5	195.7	813	1.4143				5.003	3.498	19.95		
46.00	1.4560	1.4586	669.8	11.936	786.2	212.0	849	1.4179				5.769	3.970	17.30		
48.00	1.4791	1.4817	710.0	12.653	769.1	229.1	884	1.4214				6.713	4.547	14.87		
50.00	1.5024	1.5050	751.2	13.388	751.2	247.0	917	1.4247				7.876	5.253	12.67		

T. S. V. P.

Propriétés des solutions aqueuses d'acide sulfurique (Handbook of Chemistry and Physics) :

80. SULFURIC ACID, H₂SO₄

MOLECULAR WEIGHT = 98.08

RELATIVE SPECIFIC REFRACTIVITY = 0.685

0.00 % by wt. data are the same for all compounds.

For Values of 0.00 wt. % solutions see Table I, Acetic Acid.

A % by wt.	ρ D ₄ ²⁰	D ₂₀ ²⁰	C _p g/l	M g-mol/l	C _v g/l	(C _v - C _p) g/l	(n - n _d) × 10 ⁴	n _D	Δ °C	O Os/kg	S g-mol/l	η/η ₀	η/ρ cS	φ rhe	γ mmho/cm	T g-mol/l
0.50	1.0016	1.0034	5.0	0.051	996.6	1.7	6	1.3336	0.210	0.113	0.060	1.008	1.009	98.96	24.3	0.277
1.00	1.0049	1.0067	10.0	0.102	994.9	3.3	13	1.3342	0.423	0.227	0.122	1.017	1.014	98.13	47.8	0.573
2.00	1.0083	1.0101	15.1	0.154	993.2	5.1	19	1.3349	0.662	0.356	0.192	1.025	1.019	97.34	70.3	0.886
3.00	1.0116	1.0134	20.2	0.206	991.4	6.8	25	1.3355	0.796	0.428	0.232	1.034	1.024	96.52	92	1.22
4.00	1.0150	1.0168	25.4	0.259	989.6	8.6	31	1.3361	1.004	0.540	0.293	1.044	1.031	95.55	113	1.58
5.00	1.0183	1.0201	30.6	0.311	987.8	10.4	37	1.3367	1.172	0.630	0.343	1.057	1.040	94.45	134	1.98
6.00	1.0217	1.0235	35.8	0.363	985.9	12.3	43	1.3373	1.354	0.728	0.396	1.070	1.049	93.29	155	2.42
7.00	1.0250	1.0269	41.0	0.418	984.0	14.2	49	1.3379	1.599	0.860	0.468	1.083	1.059	92.11	175	2.93
8.00	1.0284	1.0302	46.3	0.472	982.1	16.1	55	1.3385	1.855	0.998	0.543	1.097	1.069	90.97	194	3.57
9.00	1.0318	1.0336	51.6	0.526	980.2	18.0	61	1.3391	2.047	1.101	0.598	1.110	1.078	89.91	211	4.25
10.00	1.0352	1.0370	56.9	0.580	978.2	20.0	67	1.3397	2.259	1.214	0.659	1.122	1.086	88.93		
11.00	1.0385	1.0404	62.3	0.635	976.2	22.0	73	1.3403	2.495	1.341	0.727	1.134	1.094	88.00		
12.00	1.0419	1.0438	67.7	0.691	974.2	24.0	79	1.3409	2.730	1.468	0.795	1.146	1.102	87.10		
13.00	1.0453	1.0472	73.2	0.746	972.2	26.1	85	1.3415	2.952	1.587	0.858	1.157	1.109	86.24		
14.00	1.0488	1.0506	78.7	0.802	970.1	28.1	91	1.3421	3.197	1.719	0.927	1.169	1.117	85.39		
15.00	1.0522	1.0541	84.2	0.858	968.0	30.2	97	1.3427	3.493	1.878	1.010	1.180	1.124	84.56		
16.00	1.0556	1.0575	89.7	0.915	965.9	32.3	103	1.3433	3.801	2.043	1.096	1.192	1.131	83.74		
17.00	1.0591	1.0610	95.3	0.972	963.8	34.4	109	1.3439	4.083	2.195	1.174	1.204	1.139	82.92		
18.00	1.0626	1.0645	100.9	1.029	961.6	36.6	115	1.3445	4.360	2.344	1.250	1.216	1.146	82.10		
19.00	1.0661	1.0680	106.6	1.087	959.5	38.8	121	1.3451	4.644	2.497	1.328	1.228	1.154	81.27		
20.00	1.0731	1.0750	118.0	1.204	955.1	43.2	133	1.3463	5.25	2.82	1.490	1.263	1.170	79.63		
21.00	1.0802	1.0821	129.6	1.322	950.6	47.6	145	1.3475	5.93	3.19	1.669	1.279	1.187	78.02		
22.00	1.0874	1.0893	141.4	1.441	946.0	52.2	158	1.3488	6.67	3.59	1.859	1.306	1.203	76.43		
23.00	1.0947	1.0966	153.3	1.563	941.4	56.8	170	1.3500	7.49	4.03	2.063	1.334	1.221	74.82		
24.00	1.1020	1.1039	165.3	1.685	936.7	61.5	183	1.3513	8.35	4.49	2.270	1.364	1.240	73.17		
25.00	1.1094	1.1114	177.5	1.810	931.9	66.3	195	1.3525	9.26	4.98	2.483	1.396	1.261	71.47		
26.00	1.1169	1.1189	189.9	1.936	927.0	71.2	208	1.3538	10.23	5.50	2.702	1.431	1.284	69.74		
27.00	1.1245	1.1265	202.4	2.064	922.1	76.2	221	1.3551	11.29	6.07	2.932	1.467	1.308	68.01		
28.00	1.1321	1.1341	215.1	2.193	917.0	81.2	233	1.3563	12.43	6.68	3.169	1.505	1.332	66.32		
29.00	1.1398	1.1418	228.0	2.324	911.9	86.4	246	1.3576	13.64	7.33	3.409	1.543	1.356	64.68		
30.00	1.1554	1.1575	254.2	2.592	901.2	97.0	272	1.3602	16.48	8.86	3.932	1.621	1.405	61.58		
31.00	1.1714	1.1735	281.1	2.866	890.3	108.0	298	1.3628	19.85	10.67	4.488	1.703	1.457	58.60		
32.00	1.1872	1.1893	308.7	3.147	878.5	119.7	323	1.3653	24.29	13.06		1.793	1.513	55.67		
33.00	1.2031	1.2052	336.9	3.435	866.2	132.0	347	1.3677	29.65	15.94		1.890	1.574	52.81		
34.00	1.2191	1.2213	365.7	3.729	853.4	144.9	371	1.3701	36.21	19.47		1.997	1.641	49.98		
35.00	1.2353	1.2375	395.3	4.030	840.0	158.2	395	1.3725	44.76	24.07		2.118	1.718	47.12		
36.00	1.2518	1.2540	425.6	4.339	826.2	172.1	419	1.3749	55.28	29.72		2.250	1.801	44.36		
37.00	1.2685	1.2707	456.7	4.656	811.8	186.4	443	1.3773				2.387	1.885	41.82		
38.00	1.2855	1.2878	488.5	4.981	797.0	201.2	467	1.3797				2.528	1.970	39.48		
39.00	1.3028	1.3051	521.1	5.313	781.7	216.5	491	1.3821				2.685	2.065	37.17		
40.00	1.3205	1.3229	554.6	5.655	765.9	232.3	516	1.3846				2.866	2.174	34.83		
41.00	1.3386	1.3410	589.0	6.005	749.6	248.6	540	1.3870				3.067	2.296	32.53		
42.00	1.3570	1.3594	624.2	6.365	732.8	265.4	565	1.3895				3.292	2.431	30.32		
43.00	1.3759	1.3783	660.4	6.734	715.5	282.8	590	1.3920				3.539	2.577	28.20		
44.00	1.3952	1.3977	697.6	7.113	697.6	300.6	616	1.3945				3.818	2.742	26.14		
45.00	1.4149	1.4174	735.8	7.502	679.2	319.1	641	1.3971				4.134	2.927	24.14		
46.00	1.4351	1.4377	775.0	7.901	660.2	338.1	667	1.3997				4.490	3.135	22.23		
47.00	1.4558	1.4584	815.3	8.312	640.6	357.7	694	1.4024				4.896	3.370	20.38		
48.00	1.4770	1.4796	856.7	8.734	620.3	377.9	720	1.4050				5.343	3.625	18.68		
49.00	1.4987	1.5013	899.2	9.168	599.5	398.8	747	1.4077				5.905	3.948	16.90		
50.00	1.5200	1.5227	942.4	9.608	577.6	420.6										
51.00	1.5421	1.5448	986.9	10.062	555.2	443.0										
52.00	1.5646	1.5674	1032.6	10.528	532.0	466.2										
53.00	1.5874	1.5902	1079.4	11.005	508.0	490.2										
54.00	1.6105	1.6134	1127.4	11.495	483.1	515.1										
55.00	1.6338	1.6367	1176.3	11.993	457.5	540.7										
56.00	1.6574	1.6603	1226.5	12.505	430.9	567.3										
57.00	1.6810	1.6840	1277.6	13.026	403.4	594.8										
58.00	1.7043	1.7073	1329.4	13.554	374.9	623.3										
59.00	1.7272	1.7303	1381.8	14.088	345.4	652.8										
60.00	1.7491	1.7522	1434.3	14.624	314.8	683.4										
61.00	1.7693	1.7724	1486.2	15.153	283.1	715.1										
62.00	1.7872	1.7904	1537.0	15.671	250.2	748.0										
63.00	1.8022	1.8054	1585.9	16.169	216.3	781.9										
64.00	1.8144	1.8176	1633.0	16.650	181.4	816.8										
65.00	1.8240	1.8272	1678.1	17.110	145.9	852.3										
66.00	1.8312	1.8344	1721.3	17.550	109.9	888.3										
67.00	1.8355	1.8388	1762.1	17.966	73.4	924.8										
68.00	1.8361	1.8394	1799.4	18.346	36.7	961.5										
69.00	1.8305	1.8337	1830.5	18.663	0.0	998.2										