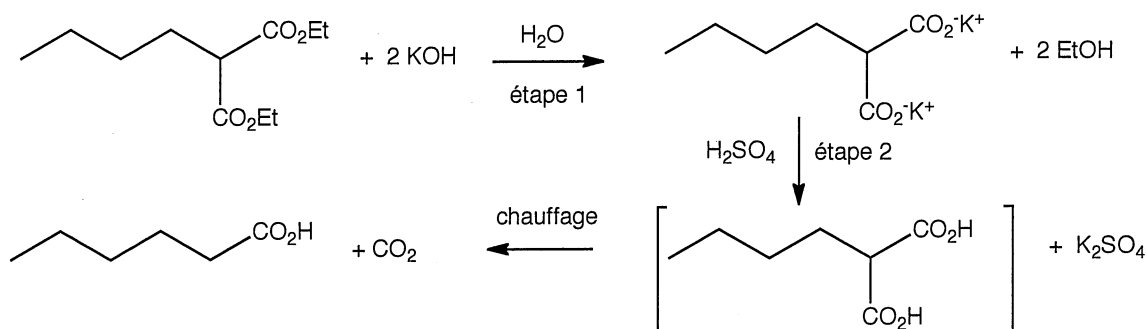


Contrôle Terminal de : Compléments de Chimie UE7 - Durée : 1 h 00

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

Préparation de l'acide hexanoïque à partir de butylmalonate de diéthyle

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 H₂SO₄ 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 200-206°C. Le résidu dans le bouilleur pèse 5,2 g.

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

- C = 12 g.mol⁻¹ ; O = 16 g.mol⁻¹ ; K = 39 g.mol⁻¹ ; S = 32 g.mol⁻¹
- Comme dans la salle de TP, pour la préparation des solutions de KOH et de H₂SO₄, 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) :

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/η_s	ϕ rhc	γ mmho/cm	T g-mol/l
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		

