

CORRECTION AGRO-VETO TB 2013

Saveyroux Maud
Lycée J. Prévert, Boulogne Billancourt

CHIMIE : Les secrets de l'anis étoilé

1. Extraction

1- $M = 148 \text{ g.mol}^{-1}$

2- $m = \rho \cdot V = 0,88 \times 1,9 = 1,67 \text{ g}$ % massique = $\frac{1,67}{50} \times 100 = 3,3\%$

2. Identification

1- Nombre d'insaturations : $n_I = \frac{2 \times 10 + 2 - 12}{2} = 5$

2- Massif 4H(a) à 7 ppm : cycle aromatique disubstitué (en para comme indiqué dans l'énoncé)

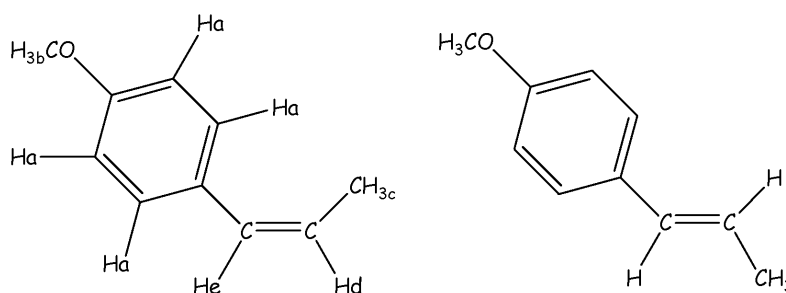
Singulet 3H(b) à 3,8 ppm : CH_3 isolé, déblindé par l'effet -I de l'atome d'oxygène : d'où le motif $-\text{OCH}_3$

Doublet 3H(c) à 1,9 ppm : CH_3 à proximité d'un groupe CH

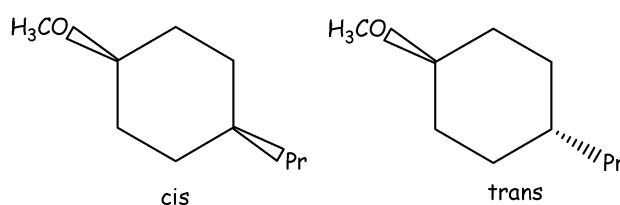
Massif 1H(d) à 5,5 ppm : CH (plusieurs voisins), H éthylénique

Massif 1H(e) à 6 ppm : CH (plusieurs voisins) (H éthylénique, plus déblindé que Hd donc il est à proximité du cycle aromatique)

Proposition de formules pour l'anéthol :

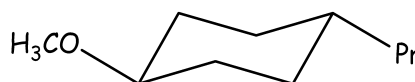


3- Représentation de H et H' :

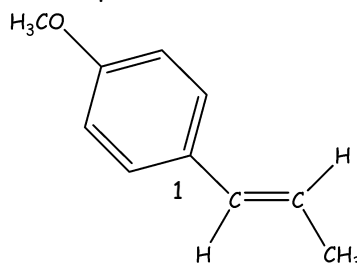


4- Conformère le plus stable du stéréoisomère trans :

Les groupements sont placés en position équatoriale.



5- Stéréoisomère E



présent dans l'anis étoile :

3. Synthèse

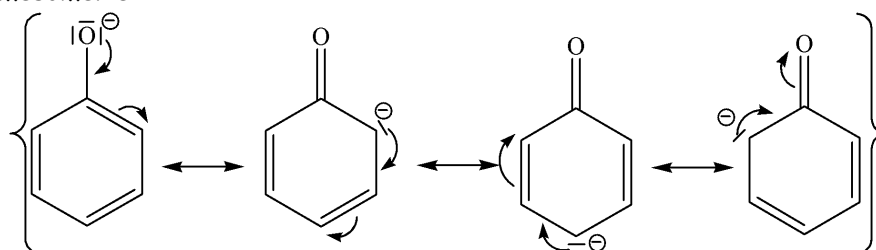
1- Il faut en premier faire une protection de la fonction phénol pour éviter une réaction d'estérification. De plus, l'encombrement du groupement évitera les polysubstitutions.

1) Synthèse de Williamson

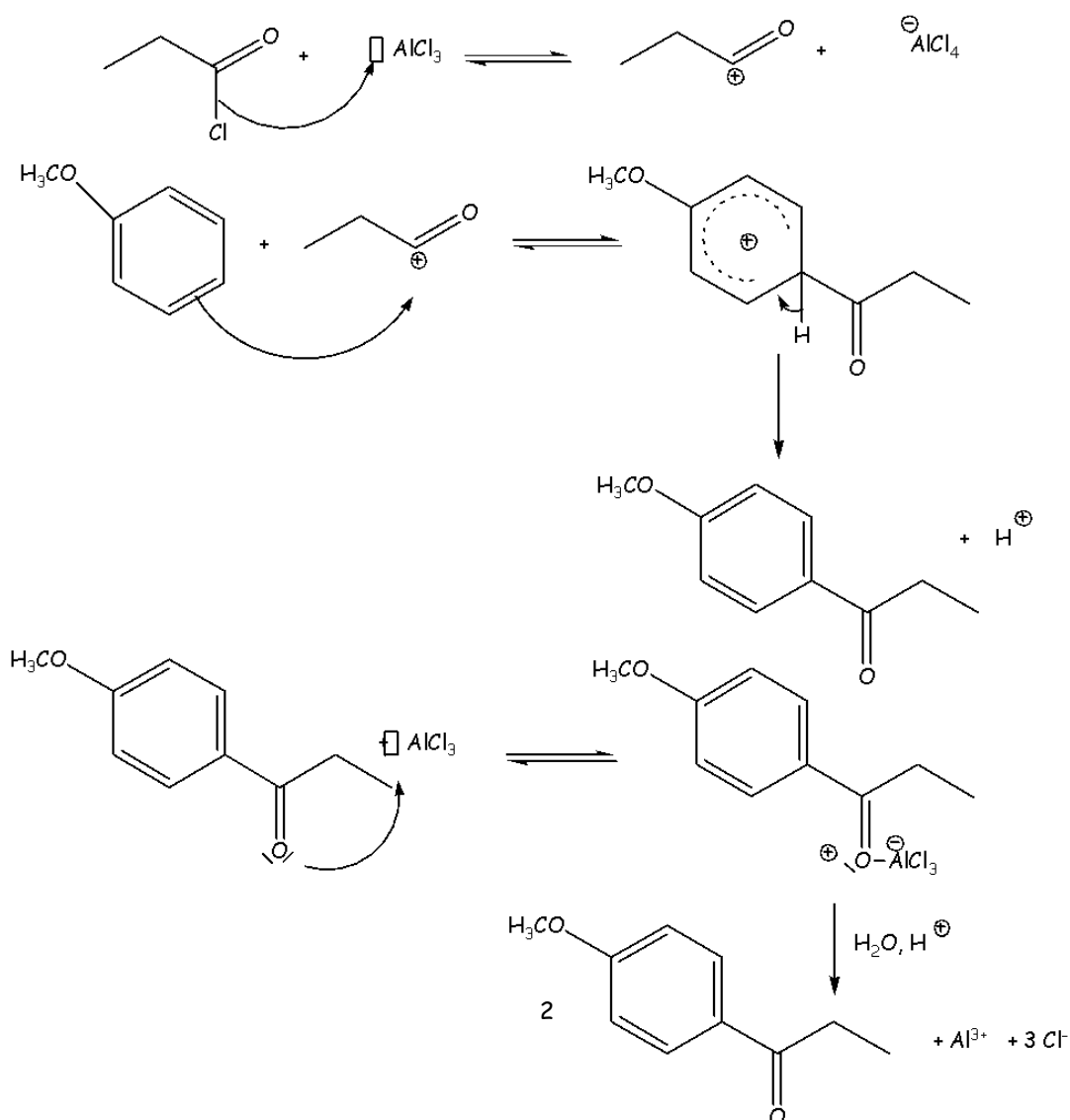
2) Acylation de Friedel et Crafts

2- Le pKa du phénol est de 10, celui de la soude est de 14 donc l'ion hydroxyde est une base suffisamment forte pour former l'ion phénolate.

Le pKa du phénol est abaissé en comparaison avec celui des alcools saturés car l'ion phénolate est stabilisé par mésomérie :



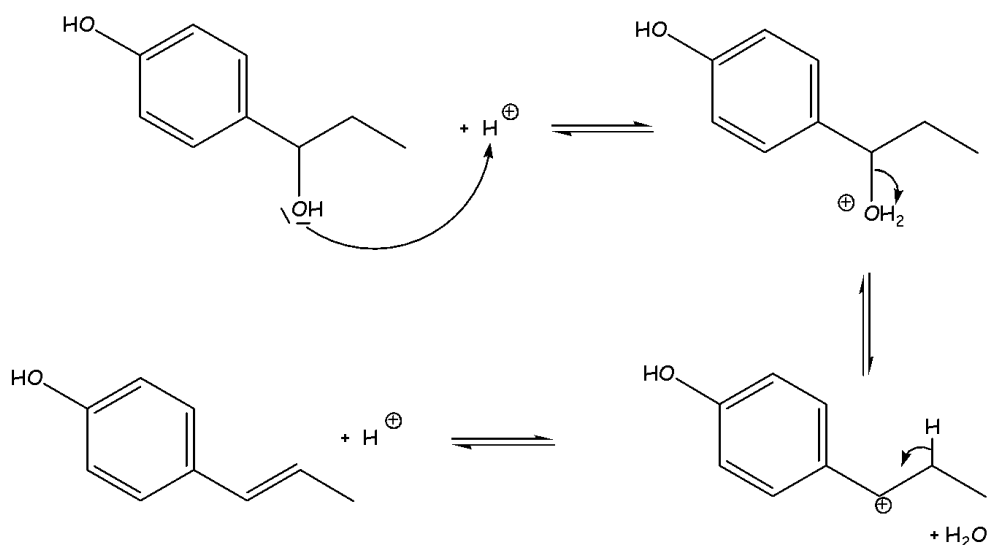
3- Mécanisme de la réaction d'acylation :



Les produits ortho/para sont majoritaires car l'IR de Wheland est davantage stabilisé par mésomérie contrairement à l'IR donnant le produit méta. La réaction étant sous contrôle cinétique et la formation de l'IR est cinétiquement déterminante, l'IR le plus stable donne le produit majoritaire. Pour des raisons d'encombrements stériques, le produit para sera le composé majoritaire.

4- LiAlH_4 en solution dans l'éther anhydre puis hydrolyse acide ou NaBH_4 dans EtOH.

5- Passage de C à l'anéthol : chauffage en milieu acide (H_3PO_4 ou H_2SO_4)



On peut former deux stéréoisomères : E et Z ; le (E) est obtenu majoritairement du fait d'un moindre encombrement stérique.

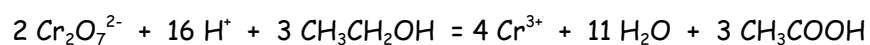
6- Ce sont des diastéréoisomères donc ils ont des propriétés physiques différentes, on pourra facilement les séparer.

Le pastis est conservé dans des bouteilles opaques pour éviter la réaction d'isomérisation.

4. Préparation d'un pastis

1. Schéma d'un montage de distillation fractionnée :

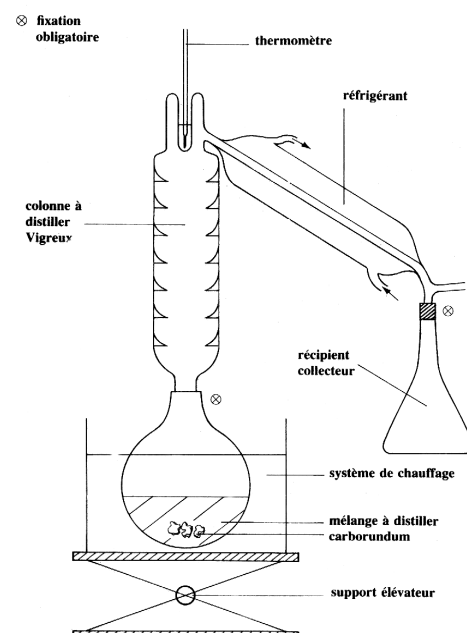
2. Equation d'oxydoréduction :



$$K^\circ(T) = 10^{\frac{12}{0,06} \cdot (1,33 - 0,19)} = 10^{228} \gg 10^3, \text{ réaction quantitative donc}$$

favorable pour réaliser un dosage.

3. * 5 mL de solution alcoolique : quantité précise à prélever

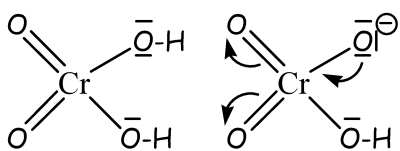
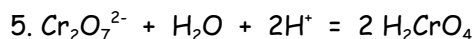


(c'est la solution dosée) : pipette jaugée

* 5 mL d'acide sulfurique : quantité non précise à prélever :

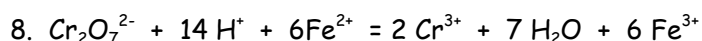
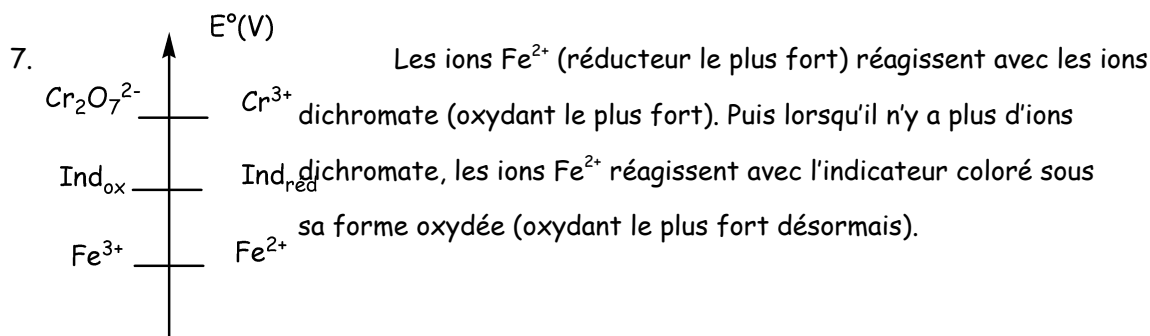
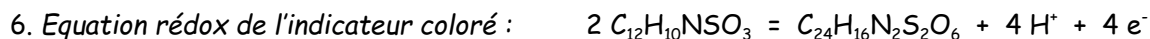
(le milieu doit être acide) : éprouvette

4. On agite quelques minutes pour être certain que tout l'éthanol ait bien réagi.



* HCrO_4^- a une géométrie tétraédrique déformée par la présence des doubles liaisons $\text{Cr}=\text{O}$.

* Les liaisons $\text{Cr}=\text{O}$ et $\text{Cr}-\text{O}$ sont de mêmes longueurs de part la présence de formes mésomères, de longueurs intermédiaires entre une simple et une double.



Quantité d'ions dichromate non réagis : $n_{\text{excès}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{6} = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$$\frac{n_{\text{réagi}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{2} = \frac{n(\text{éthanol})}{3}$$

$$n_{\text{réagi}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n_{\text{total}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - n_{\text{excès}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 2,405 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

d'où : $n(\text{éthanol}) = \frac{3}{2} \times 2,405 \cdot 10^{-3} = 3,61 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

9. La solution a été diluée au $1/10^e$ donc $n(\text{éthanol}) = 3,61 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

La masse d'éthanol dans 5 mL et donc de $3,61 \cdot 10^{-2} \times 46 = 1,66 \text{ g}$;

soit un volume de $V = 1,66 / 0,790 = 2,1 \text{ mL}$ dans 5 mL

Le volume d'éthanol dans 100 mL est donc de $2,1 \times 20 = 42 \text{ mL}$, soit un degré alcoolique de 42° .

10. Les déchets comportant des composés contenant du chrome (VI) sont à récupérer dans un bidon « métaux lourds ».