

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION 2013

SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LABORATOIRE

Épreuve expérimentale

Durée : 4 heures

Calculatrice autorisée

AUTOUR DE LA VANILLINE

NOM, Prénom :	Poste :
---------------	---------

Ce sujet comporte 7 pages, y compris celle-ci. Les pages 8 et 9 seront fournies en cours d'épreuve.

Les annexes nécessaires pour répondre aux différentes questions sont rassemblées dans un dossier à disposition du candidat.

Le candidat doit agir en autonomie et faire preuve d'initiative tout au long de l'épreuve. L'énoncé fait apparaître plusieurs appels obligatoires au membre du jury en charge de l'évaluation du candidat. En cas de difficulté, le candidat peut de lui-même solliciter ce membre du jury.

L'examineur peut intervenir à tout moment (même sur le montage), s'il le juge utile.

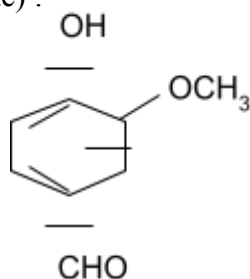


Autour de la vanilline

La gousse de vanille est le fruit d'une orchidée grimpante (le vanillier) ; cette plante, qui peut atteindre 100 m de long, s'attache aux branches des arbres à l'aide de racines aériennes. Les gousses de vanille de la Réunion, de Madagascar et de Tahiti sont les plus réputées.

L'arôme de la vanille est dû à un certain nombre de composés chimiques dont l'origine est encore mal connue.

La note dominante de cet arôme est donnée par la molécule de **vanilline** (4-hydroxy-3-méthoxybenzaldéhyde) :



La vanilline est par ailleurs le constituant principal de l'essence de vanille que l'on extrait des gousses séchées et fermentées de la plante. Son extraction a été réalisée pour la première fois à l'état pur par le chimiste Vée à partir des gousses de vanille.

La vanilline peut être fabriquée à faible coût par divers procédés (par exemple à partir du 2-méthoxyphénol) alors que la vanille est très chère à produire et à préparer. La molécule de vanilline issue de la gousse de vanille est exactement la même que celle obtenue industriellement. C'est pourquoi la production industrielle de la vanilline et son utilisation dans l'alimentation et les produits cosmétiques sont devenues plus importantes que celles de la vanille naturelle.

La vanilline est l'arôme le plus fabriqué dans le monde, loin devant le chocolat et le café.

L'"arôme naturel de vanille" Vahiné® contient de la vanilline.



Problématique

Détergents, cosmétiques, peintures, engrais, additifs alimentaires...sont souvent des produits issus de l'industrie chimique. Il a fallu l'intervention de chimistes pour les concevoir les composants entrant dans la formulation de ces produits, optimiser et mettre en œuvre leurs productions et les analyser avant de pouvoir les commercialiser.

Lorsqu'une molécule présente un intérêt commercial, le chimiste technicien en synthèse et en procédé est sollicité pour en assurer sa production. Après avoir identifié cette molécule, il devra mobiliser ses compétences pour élaborer un protocole de synthèse. Pour cela, il optimisera des paramètres nombreux et variés comme la toxicité des produits chimiques et des solvants utilisés, le coût, la disponibilité des installations et des réactifs, et bien sûr la qualité du produit formé.

Le contrôle qualité joue un rôle clé pour garantir que les produits synthétisés sont conformes au cahier des charges. Au sein d'un laboratoire, le technicien en contrôle qualité peut intervenir à différentes étapes : matières premières, "en cours de fabrication", produits bruts, produits purifiés, produits défectueux retournés par les clients...

Le chimiste technicien en contrôle qualité sera donc amené à réaliser des analyses conduisant à des mesures pour vérifier des normes de conformité ou s'assurer de la composition d'un mélange. Il utilisera pour cela des appareils de mesure variés et des méthodes de séparation adaptées.

Au cours de cette épreuve expérimentale, le candidat cherchera à vérifier la conformité de l'échantillon commercial de l'"arôme naturel de vanille" Vahiné® fourni et à répondre à une demande d'un client sur la fabrication d'un nouveau produit chimique.

Il devra :

I. Extraire la vanilline de synthèse de l'échantillon commercial par un solvant approprié, choisi par le candidat.

II. Doser la vanilline présente dans l'extrait.

III. Proposer un protocole et réaliser la synthèse d'un dérivé de la vanilline à partir du produit commercial.

Les annexes numérotées de 1 à 10 sont mises à la disposition du candidat sous forme d'un dossier.

Travail à réaliser

I. Extraction de la vanilline présente dans un échantillon d'"arôme naturel de vanille"

1. Choix du solvant d'extraction

Choisir le meilleur solvant, parmi ceux proposés, afin de réaliser l'extraction de la vanilline dans l'"arôme naturel de vanille" Vahiné® en suivant le protocole décrit ci-après.

Appel n°1

Appeler le membre du jury pour justifier le choix du solvant.

2. Mise en œuvre du protocole

Mettre en œuvre le protocole d'extraction en respectant les appels ci-dessous

Appel n°2

Appeler le membre du jury au moment de la séparation des phases après extraction par le solvant.

Appel n°3

Appeler le membre du jury au moment de la séparation de phases après extraction par la solution d'hydroxyde de sodium.

3. Analyse du protocole d'extraction de la vanilline

Q1. Quel est le rôle de la solution saturée de chlorure de sodium au début de l'extraction ?

Q2. Faire un schéma de l'ampoule en indiquant la nature et la composition des différentes phases lors de l'extraction par le solvant.

Q3. Pourquoi extrait-on les phases organiques avec une solution aqueuse d'hydroxyde sodium? Ecrire l'équation de la réaction mise en jeu lors de cette extraction.

II. Dosage de la vanilline contenue dans un extrait liquide de vanille du commerce par spectrophotométrie

1. Élaboration du protocole expérimental

Sachant que la concentration de la vanilline dans l'extrait liquide est de l'ordre de 1 à 2 g.L⁻¹, proposer un protocole permettant de doser la vanilline contenue dans l'échantillon du commerce par spectrophotométrie en utilisant la gamme étalon fournie, dont la préparation est décrite ci-après.

Préparation de la gamme étalon à partir d'une solution E de vanilline de concentration massique exacte $C_E = 1,00.10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$

On dispose de 6 fioles F_i de volume 100,0 mL. Ces fioles ont été remplies en introduisant un volume V_E de solution étalon E puis en complétant avec une solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol.L⁻¹ selon le tableau ci-dessous :

F _i	0	1	2	3	4	5
V _E /mL	0,0	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0

Appel n°4

Appeler le membre du jury pour lui présenter le protocole du dosage.

2. Mise en œuvre du protocole

Mettre en œuvre le protocole de dosage proposé.

3. Exploitation des résultats

Q4. Déterminer la concentration massique exacte en vanilline dans l'extrait liquide du commerce : la démarche et le calcul seront détaillés.

Q5. Faire une liste des erreurs aléatoires qui peuvent avoir été commises lors des différentes opérations réalisées au cours de ce dosage.

Q6. En considérant que l'incertitude sur les concentrations des fioles de la gamme étalon est négligeable devant les autres incertitudes, estimer l'incertitude élargie à 95 % sur la valeur de la concentration massique de vanilline dans l'échantillon.

4. Adaptation du protocole

Q7. Il existe d'autres conditionnements pour l'arôme de vanille. En observant le second échantillon fourni, proposer des modifications du protocole précédent pour déterminer sa teneur en vanilline.

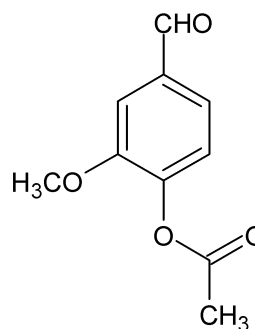
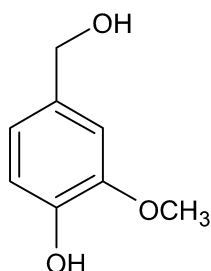
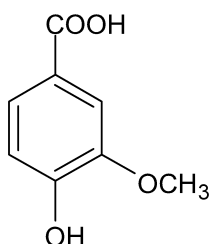
III. Synthèse d'un dérivé de la vanilline

À partir de la vanilline commerciale, on souhaite synthétiser la molécule *A*.

En effet, la molécule *A* est très utilisée en tant qu'intermédiaire synthétique et pharmaceutique, comme matière première dans l'industrie cosmétique et surtout comme arôme dans l'industrie alimentaire.

1. Identification du composé *A*

Le spectre IR de *A* est donné en annexe ; identifier *A*, qui est l'un des trois composés suivants :



Appel n°5

Appeler le membre du jury pour lui présenter le raisonnement conduisant à l'identification du composé *A*.

2. Choix et adaptation du protocole de la synthèse de *A*

A l'aide des documents de l'annexe 8, proposer un protocole permettant de synthétiser une masse d'environ 2 g de la molécule *A* identifiée précédemment, sachant que le rendement de la synthèse est de l'ordre de 50 %.

Appel n°6

Appeler le membre du jury pour lui expliquer le choix du protocole et les quantités de réactifs à utiliser.

3. Mise en œuvre du protocole de synthèse

Réaliser le protocole fourni (pages 8 et 9) après l'appel n° 6.

4. Analyse du produit obtenu

Afin de contrôler la pureté du produit synthétisé, on souhaite réaliser une CCM en utilisant comme éluant un mélange déjà préparé, constitué de 50 % d'acétate d'éthyle et de 50 % de cyclohexane.

Proposer un protocole pour réaliser cette CCM.

Appel n° 7

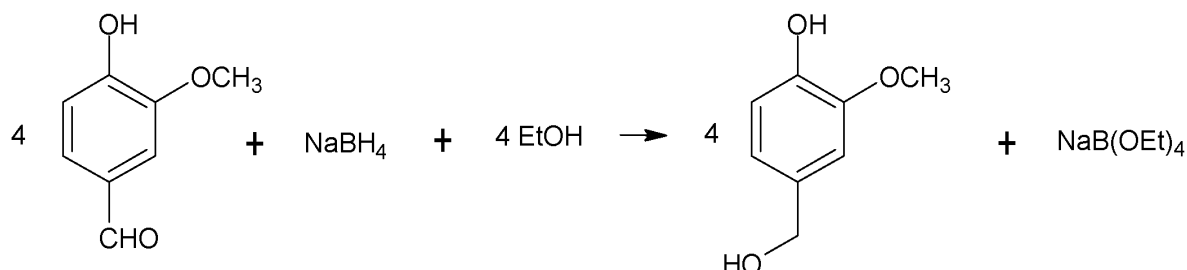
Appeler le membre du jury pour lui présenter la réalisation de la CCM.

5. Analyse du protocole de synthèse

Répondre aux questions de la page 8.

--

Protocole de réduction de la vanilline :



- Dans un ballon tricol de 100 mL, muni d'une agitation magnétique, d'un réfrigérant à boules, d'une ampoule de coulée isobare et d'un thermomètre, introduire 4 g de vanilline et 5 mL d'éthanol.
- Après dissolution, refroidir dans un bain d'eau glacée et additionner lentement sous agitation la solution préparée en dissolvant 0,8 g de tétrahydruroborate de sodium dans 5 mL de solution d'hydroxyde de sodium à 1 mol.L⁻¹.
- Ramener le milieu réactionnel à température ambiante et agiter encore 10 min.
- Remettre dans la glace et ajouter 12 mL d'acide chlorhydrique à 2,5 mol.L⁻¹ (on observe un violent dégagement gazeux).
- Laisser cristalliser 10 min dans la glace, filtrer sur büchner et laver avec deux fois 10 mL d'eau glacée.
- Peser, sécher à l'étuve à 80 °C.

Analyse du protocole :

Q8. Quels rôles joue l'éthanol dans cette synthèse ?

Q9. Pourquoi faut-il ajouter lentement la solution de tétrahydruroborate de sodium ?

Q10. Comment aurait-on pu suivre l'avancement de la réaction et s'assurer qu'elle est bien terminée ?

Q11. Quelle est la nature du dégagement gazeux observé lors de l'addition de l'acide chlorhydrique ? Quel est le danger encouru ?

Q12. Commenter la CCM obtenue.

Q13. Justifier le choix de l'éluant utilisé en CCM.

IV. Synthèse

Q14. Rédiger une synthèse des travaux effectués au cours de l'épreuve et des résultats obtenus (maximum : 10 lignes).

Données sur les produits utilisés dans le protocole de synthèse de l'alcool vanillique

	Acétate d'éthyle	Tétrahydruroborate de sodium	Acide chlorhydrique
Formule brute	$C_4H_8O_2$	$NaBH_4$	
Température fusion	- 83,6 °C	400 °C	- 30°C à 37 %
Température ébullition	77,1 °C	500 °C	48°C à 38 %
Point d'éclair	- 4 °C	-	-
Température d'auto-inflammation	427 °C	-	-
Miscibilité à l'eau	Non miscible	Soluble	Soluble
Solubilité de la vanilline	+		Insoluble
Densité	0,90	1,07	1,2
Apparence	liquide incolore	solide blanc	liquide incolore
Données de sécurité	  H225: Liquide et vapeurs très inflammables H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges L'exposition répétée peut provoquer dessèchement ou gerçures de la peau. P 210, 261, 280, 305, 351, 338, 337, 313	   H260 : Dégage au contact de l'eau des gaz inflammables qui peuvent s'enflammer spontanément. H301+H311 : Toxique par ingestion ou par contact cutané. H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves. P 280, 303, 361, 353, 301, 330, 331, 305, 351, 338, 310, 402, 404	 H315 : Provoque une irritation cutanée H319 : Provoque une sévère irritation des yeux H335 : Peut irriter les voies respiratoires P261, 280, 302, 352, 305, 351, 338, 312

Données sur l'alcool vanillique

Formule brute	$C_8H_{10}O_3$
Température de fusion	112-115 °C
Température d'ébullition	313 °C
Température d'auto-inflammation	142 °C
Solubilité dans l'eau	insoluble
Densité	1,23

CONCOURS GÉNÉRAL DES LYCÉES

SESSION 2013

SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE

SCIENCES PHYSIQUES ET CHIMIQUES DE LABORATOIRE

ANNEXES MISES À DISPOSITION DU CANDIDAT
--

10 pages, y compris celle-ci.

Annexe 1 : masse molaire des atomes

Atome	H	B	C	O	Na	Cl
Masse molaire / g.mol ⁻¹	1,0	10,9	12,0	16,0	23,0	35,5

Annexe 2 : données sur la vanilline et sa production

	Vanilline
Formule brute	C ₈ H ₈ O ₃
Température de fusion	81-83 °C
Température d'ébullition	285 °C
Point d'éclair	147 °C
pKa (C ₈ H ₈ O ₃ / C ₈ H ₇ O ₃ ⁻)	7,4
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	152,15
Densité	1,06
Apparence	solide blanc
Odeur	similaire à la vanille
Goût	sucré

Productions (tonnes) annuelles de vanille
source : FAOSTAT (extrait)

	1 9 6 4	1 9 7 4	1 9 8 4	1 9 9 4	2 0 0 4
 Chine	0	0	0	4 0 0 0	9 0 0 0
 Comores	1 7 5	1 6 0	1 6 0	1 3 1	1 4 0
 Indonésie	1 5 0	3 0 0	5 2 0	1 7 7 0	2 3 8 7
 Madagascar	1 0 5 0	2 2 8 3	2 2 7 7	1 3 2 0	6 0 0 0
 Mexique	9 0	2 9	1 6 1	1 6 7	1 8 9
 Ouganda	1 0	1 0	1 0	2 0	7 0
 Polynésie française	1 0 0	2 1	6	1 3	4 3
 La Réunion	4 5	2 7	5 6	3 3	3 5
 Tonga	0	1 0	1 6	1 0 0	1 3 0

Le marché relativement restreint de la vanille, qui vise à satisfaire une demande attachée à l'authenticité naturelle, est soumis aux [aléas climatiques](#) et à la [spéculation financière](#).

Les [cyclones](#) qui touchent fréquemment la côte orientale de [Madagascar](#) peuvent en effet détruire une part importante des vanilleraies ou de la récolte annuelle. Mais la vanille préparée pouvant être conservée plusieurs années, les groupements de producteurs ou les négociants, s'ils en ont les moyens, peuvent aussi constituer des [stocks](#) d'attente, pour amortir les variations de prix ou au contraire profiter de ces variations.

Le plus souvent, les grands groupes [agro-alimentaires](#) ou des négociants internationaux traitent directement et confidentiellement avec les collecteurs locaux. Dans un contexte d'opacité, où l'annonce même des prévisions de production sert à influencer sur le niveau des prix, il est donc difficile de connaître avec assurance les chiffres.

Selon les sources, les données peuvent donc apparaître comme contradictoires. Les évaluations de la [FAO](#) ne donnent qu'une vision incomplète (il y manque notamment l'[Inde](#) et la [Papouasie-Nouvelle-Guinée](#)) et sommaire (beaucoup de chiffres sont estimés ou extrapolés). Ces évaluations, parce qu'elles doivent normalement être exprimées en production agricole brute (vanille verte pouvant être 5 fois plus pesante que la vanille préparée) ne facilitent pas non plus les comparaisons, mais elles permettent d'apprécier les tendances évolutives des parts des différents pays producteurs. D'une manière générale, les professionnels s'accordent à considérer que la production mondiale annuelle de vanille préparée est actuellement de l'ordre de 2500 tonnes.

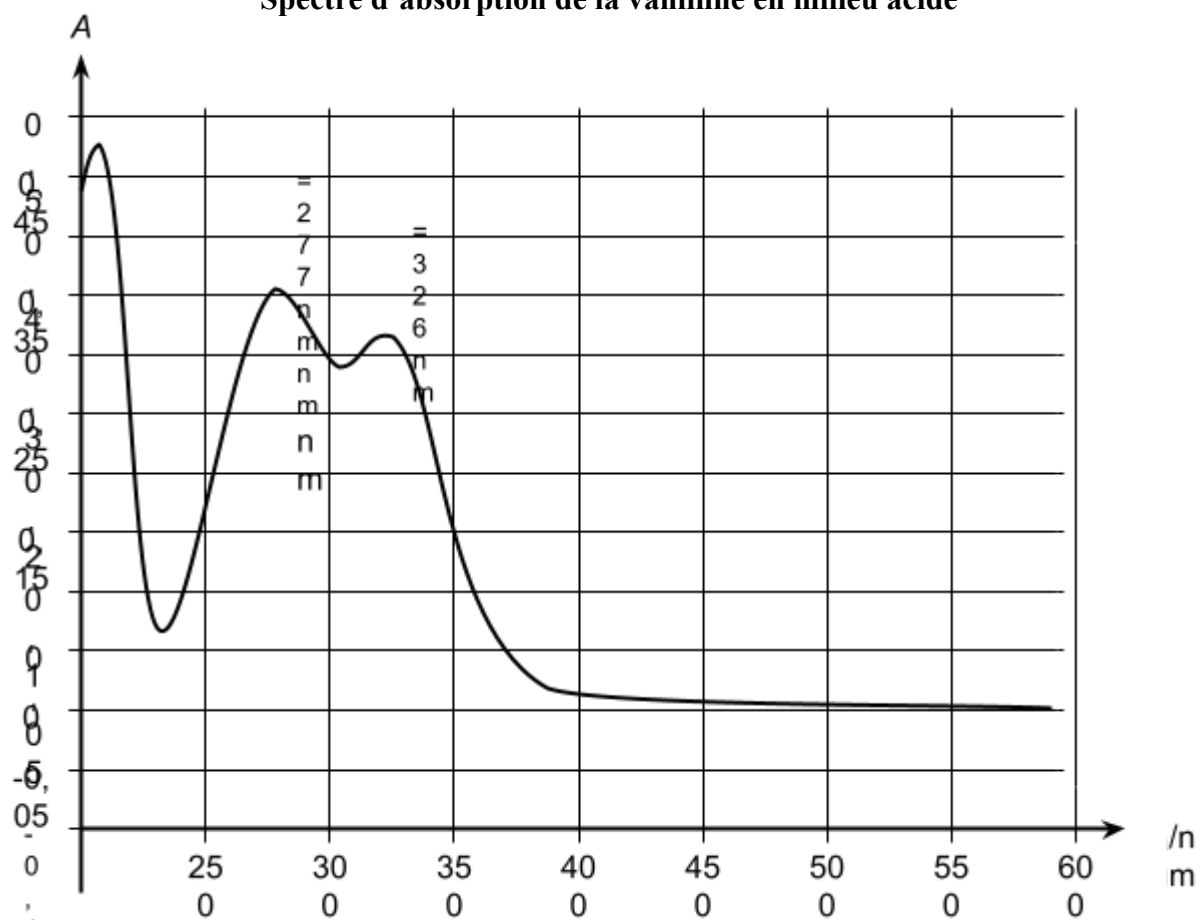
Annexe 3 : données sur les produits utilisés lors de l'extraction

	Hydroxyde de sodium	Cyclohexane	Dichlorométhane
Formule brute	NaOH	C ₆ H ₁₂	CH ₂ Cl ₂
Température de fusion	318 °C	6,5 °C	- 95,1 °C
Température d'ébullition	1390 °C	80,7 °C	40 °C
Point d'éclair	-	- 18 °C	-
Température d'auto-inflammation	-	260 °C	556 °C
Miscibilité à l'eau	Soluble dans l'eau (base forte)	Non miscible	Non miscible
Solubilité de la vanilline	+	+	++
Densité	2,13	0,78	1,33
Apparence	solide blanc inodore	liquide incolore	liquide incolore
Données de sécurité	 H314 (1A) : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves P 102, 260, 280, 305, 351, 338, 361, 301, 310, 302, 352	    H225 : Liquide et vapeurs très inflammables H304 : Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires H315 : Provoque une irritation cutanée H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme P 210, 261, 273, 280, 33, 361, 353, 304, 340, 403, 233	 H351: Susceptible de provoquer le cancer. P 201, 202, 281, 308, 313, 405, 501

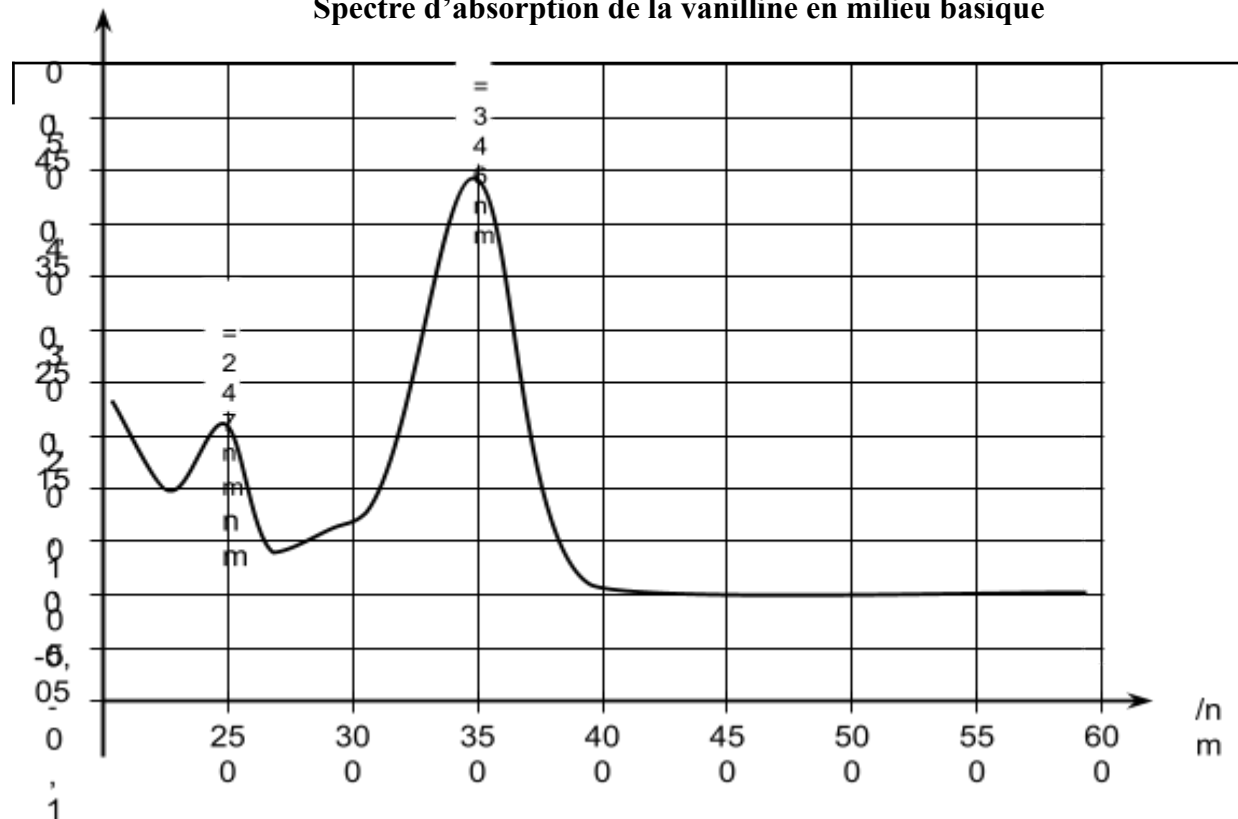
	Éther diéthylique	Eau	Ethanol
Formule brute	$C_4H_{10}O$	H_2O	C_2H_6O
Température fusion	- 116 °C	0 °C	- 117 °C
Température ébullition	35 °C	100 °C	79°C
Point d'éclair	- 45 °C	-	13 °C
Température d'auto-inflammation	160 – 180 °C	-	423 – 425 °C
Miscibilité à l'eau	Non miscible		Miscible
Solubilité de la vanilline	++	+	+
Densité	0,71	1,00	0,79
Apparence	liquide incolore	liquide incolore	liquide incolore
Données de sécurité	  H224 : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables H302 : Nocif en cas d'ingestion H336 : Peut provoquer somnolence ou vertiges P210, 261, 280, 304, 340, 403, 233		 H225 : Liquide et vapeurs très inflammables P102, 210, 233, 242

Annexe 4 : spectres UV visible de la vanilline

Spectre d'absorption de la vanilline en milieu acide



Spectre d'absorption de la vanilline en milieu basique



Annexes 5 : formulaire pour l'estimation des incertitudes

On rappelle :

$$\text{Incertitude élargie à 95 \%} = 2 \times \text{incertitude type}$$

$$U(m) = \Delta(m) = 2 \times u(m)$$

- Incertitude type sur le volume prélevé ou versé en fonction de la verrerie**

(La tolérance est un Ecart Maximum Toléré, garantie par le constructeur après contrôle qualité, taux de confiance de 100%, distribution rectangulaire)

Ex. de pipettes				Ex. de fioles jaugées		
Ex. de burettes				Capacité nominale / mL	Tolérance	
Capacité nominale / mL	Echelon le plus faible / mL	Tolérance			Classe A mL	Classe B mL
10	0,05	Classe A mL	Classe B mL	50	±0,06	±0,12
25	0,05	±0,02	±0,05	100	±0,10	±0,20
25	0,1	±0,05	±0,05	250	±0,15	±0,30
20	±0,03	±0,06				

$$u(V) = \frac{\text{tolérance}}{\sqrt{3}}$$

L'incertitude type sur le volume est :

- Incertitude type sur l'absorbance mesurée avec le spectrophotomètre SECOMAN (extrait de la documentation constructeur)**

$$u(A) = \frac{3\% A + 4 \times U.R}{\sqrt{3}} \quad (\text{où } A \text{ est la valeur de l'absorbance mesurée et U.R. l'unité de représentation ou digit})$$

- Méthodes de base du calcul d'incertitude dans le cas particulier de mesures indépendantes**

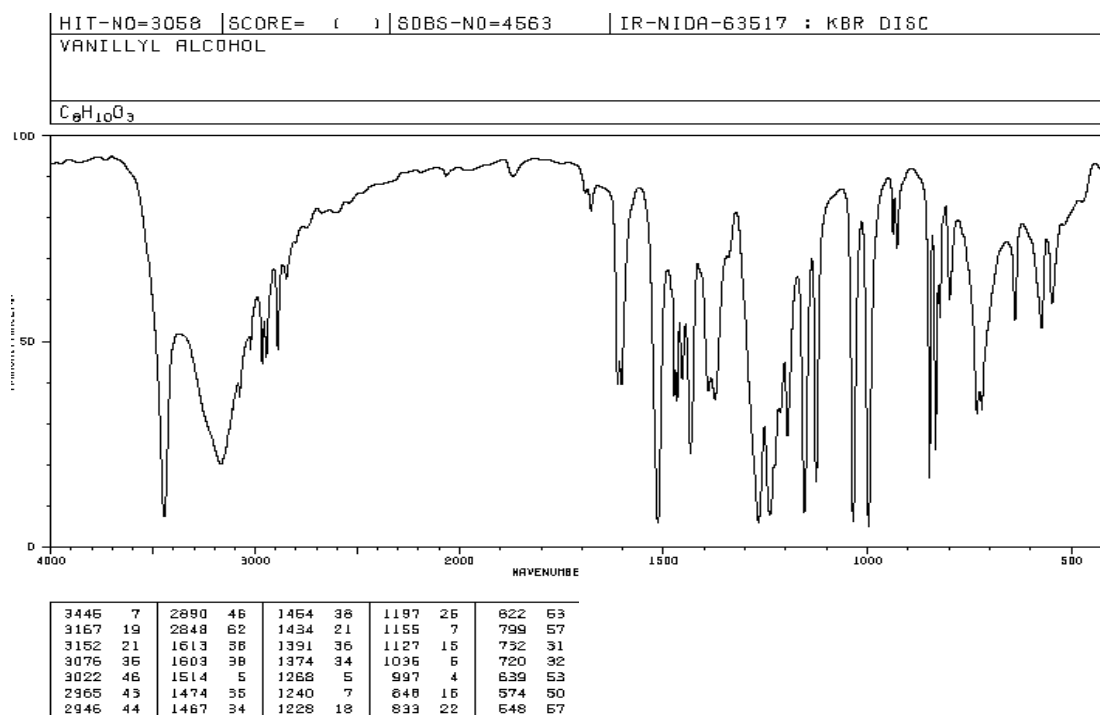
Le tableau suivant présente la méthode de calcul de l'incertitude type sur une grandeur m en fonction de la relation la liant à d'autres grandeurs mesurées indépendantes : x , y , z .

Relation	Incertitude type
$m = x + y + z$	$u(m)^2 = u(x)^2 + u(y)^2 + u(z)^2$
$m = \frac{x \times y}{z}$	$\left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 = \left(\frac{u(x)}{x}\right)^2 + \left(\frac{u(y)}{y}\right)^2 + \left(\frac{u(z)}{z}\right)^2$
$m = a \times x + b$ a et b constantes exactes	$u(m) = a \times u(x)$

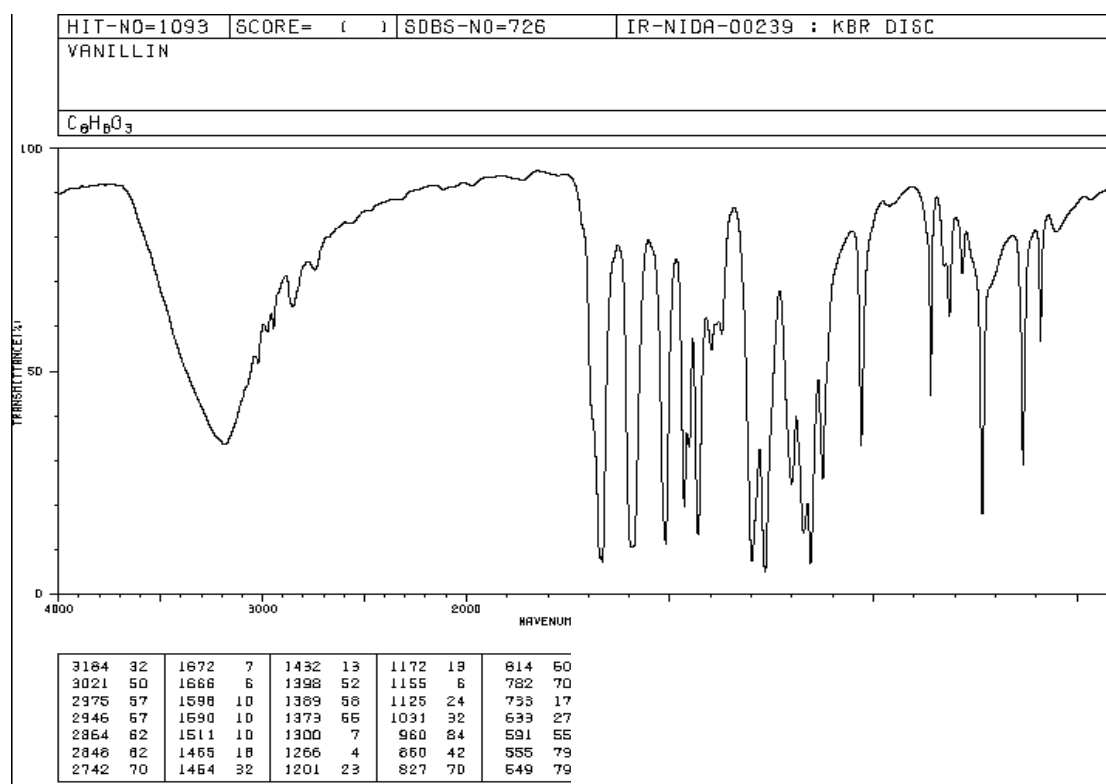
- Remarque : le logiciel Regressi fournit une incertitude type associée au coefficient directeur de la droite obtenue après modélisation.

Annexe 6 : spectres IR du composé A et de la vanilline

Spectre IR du composé A



Spectre IR de la vanilline



Annexe 7 : table des nombres d'onde des vibrations d'élongation et de déformation

C_{tet} : C tétraogonal

C_{tri} : C trigonal >C=

C_{di} : C digonal -C≡

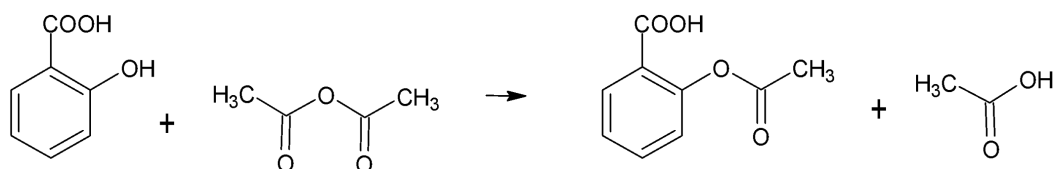
Liaison	Nature	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H alcool libre	Élongation	3590-3650	F (fine)
O-H alcool lié	Élongation	3200-3600	F (large)
N-H amine	Élongation	3300-3500	m
N-H amide	Élongation	3100-3500	F
C _{di} -H	Élongation	~ 3300	M ou f
C _{tri} -H	Élongation	3030-3100	m
C _{tri} -H aromatique	Élongation	3000-3100	m
C _{tet} -H	Élongation	2850-2970	F
C _{tri} -H aldéhyde	Élongation	2700-2900	m
O-H acide carboxylique	Élongation	2500-3200	F à m (large)
C≡C	Élongation	2100-2260	f
C≡N nitriles	Élongation	2200-2260	F ou m
C=O anhydride	Élongation	1800-1850 1740-1790	F
C=O chlorure d'acide	Élongation	1790-1815	F
C=O ester	Élongation	1735-1750	F
C=O aldéhyde et cétone	Élongation	1700-1740 abaissement de ~ 20 à 30 cm ⁻¹ si conjugaison	F
C=O acide carboxylique	Élongation	1700-1725	F
C=O amide	Élongation	1650-1700	F
C=C	Élongation	1620-1690	M
C=C aromatique	Élongation	1450-1600	Variable ; 3 ou 4 bandes
N=O (de -NO ₂) Conjugué	Élongation	1500-1550 1290-1360	F
N=N	Élongation	1400-1500	f ; parfois invisible
C=N	Élongation	1640-1690	F ou m
N-H amine ou amide	Déformation n	1560-1640	F ou m
C _{tet} -H	Déformation n	1430-1470	F
C _{tet} -H (CH ₃)	Déformation n	1370-1390	F ; 2 bandes
O-H	Déformation n	1260-1410	F
P=O	Élongation	1250-1310	F
C _{tet} -O-C _{tet} (éther-oxydes)	Élongation	1070-1150	F
C _{tet} -OH (alcools)	Élongation	1010-1200	
C _{tet} -O-C _{tri} (esters)	Élongation	1050-1300	F ; 1 ou 2 bandes
C _{tri} -O-C _{tri} (anhydrides)			
C-N	Élongation	1020-1220	M
C-C	Élongation	1000-1250	F
C-F	Élongation	1000-1040	F
C _{tri} -H de -HC=CH- (E) (Z)	Déformation n Déformation n	960-970 670-730	F m
C _{tri} -H aromatique monosubstitué	Déformation n	730-770 et 680-720	F ; 2 bandes
C _{tri} -H aromatique o-disubstitué m-disubstitué p-disubstitué	Déformation n Déformation n Déformation n	735-770 750-800 et 680-720 800-860	F F et m ; 2 bandes F
C _{tri} -H aromatique 1,2,3 trisubstitué 1,2,4 trisubstitué 1,3,5 trisubstitué	Déformation n Déformation n	770-800 et 685-720 860-900 et 800-860 810-865 et 675-730	F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes F et m ; 2 bandes

	Déformation <i>n</i>	
C _{tef} -Cl	Élongation	600-800
C _{tef} -Br	Élongation	500-750

F
F

Annexe 8 : protocoles de synthèse

Protocole n°1 : estérification de l'acide salicylique

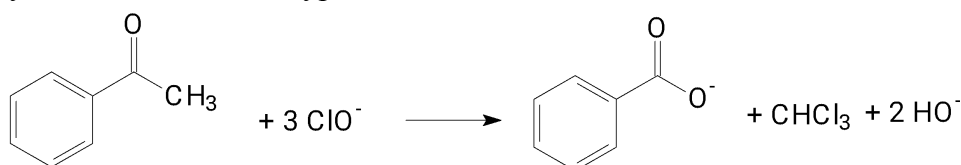


M / g.mol ⁻¹	138	102		180
-------------------------	-----	-----	--	-----

- Dans un ballon de 250 mL équipé d'un réfrigérant, introduire 10 g d'acide salicylique (ou acide 2-hydroxybenzoïque et 15 mL d'anhydride éthanoïque.
- Ajouter doucement 1 mL d'acide sulfurique concentré.
- Agiter et chauffer au bain-marie entre 50 et 60 °C pendant 30 minutes sous agitation.
- Retirer le bain-marie et ajouter 10 mL d'eau sans attendre le refroidissement.
- Refroidir le mélange réactionnel.
- Verser le contenu du ballon dans un bécher contenant 60 mL d'eau glacée.
- Agiter vigoureusement.
- A l'apparition des premiers cristaux, refroidir dans un bain d'eau glacée jusqu'à cristallisation complète.
- Filtrer le précipité obtenu et laver avec de l'eau glacée. Essorer.
- Peser, sécher à l'étuve à 80 °C.

Protocole n°2 : oxydation de l'acétophénone

L'agent oxydant utilisé est l'ion hypochlorite ClO⁻

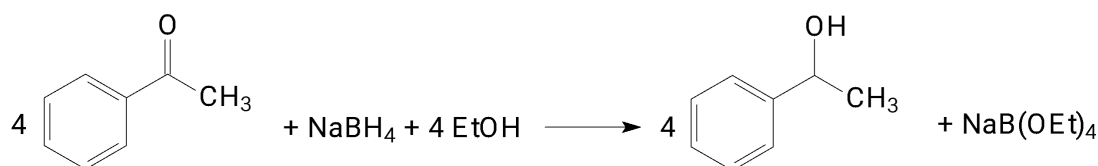


M / g.mol ⁻¹	120	74,5		122
-------------------------	-----	------	--	-----

- Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 130 mL d'une solution d'eau de javel à 12° chlorométrique (fournie). Dissoudre, sous agitation, 1,20 g d'hydroxyde de sodium en pastilles.
- Ajouter goutte à goutte (à l'aide d'une pipette Pasteur) 2,5 g d'acétophénone. Le mélange s'échauffe légèrement.
- Laisser sous agitation pendant une heure.

- En fin de réaction, transvaser dans une ampoule à décanter, laisser décanter et éliminer la phase inférieure, si elle existe.
- Récupérer la phase aqueuse dans un erlenmeyer et ajouter 20 mL d'une solution d'hydrogénosulfite de sodium à 10 %.
- Ajouter ensuite de l'acide chlorhydrique à 3 mol.L⁻¹ jusqu'à ce que le pH soit voisin de 1. Noter le volume d'acide versé.
- Refroidir le mélange réactionnel à 0 °C. Filtrer le précipité obtenu et laver avec deux fois 10 mL d'eau glacée.
- Peser, sécher à l'étuve à 80 °C.

Protocole n°3 : réduction de l'acétophénone



M / g.mol ⁻¹	120	37,9	46		122
-------------------------	-----	------	----	--	-----

- Dans un réacteur de 250 mL convenablement équipé, introduire 1,9 g de tétrahydroborate de sodium dans 12 mL d'éthanol à 95 %.
- Placer le réacteur dans un bain de glace.
- Ajouter 7,3 g d'acétophénone goutte à goutte, le débit étant réglé de façon à maintenir la température du milieu réactionnel au-dessous de 50 °C.
- À la fin de l'addition, agiter le milieu réactionnel pendant 30 min à température ambiante.
- Ajouter goutte à goutte 60 mL d'eau puis environ 30 mL d'acide chlorhydrique à 3 mol.L⁻¹ jusqu'à dissolution du solide blanc. On peut observer un dégagement gazeux.
- Transvaser le mélange réactionnel obtenu dans une ampoule à décanter avec 40 mL de dichlorométhane. Traiter la phase aqueuse par deux fois 40 mL de dichlorométhane.
- Réunir les phases organiques et les laver avec trois fractions de 20 mL d'eau.
- Sécher les phases organiques sur sulfate de magnésium anhydre.
- Éliminer le dichlorométhane.



© HTTP://EMILE.DUMOND.FREE.FR