

**D.S de Spécialité Physique Chimie**

Durée 1h. Total sur 30 points.

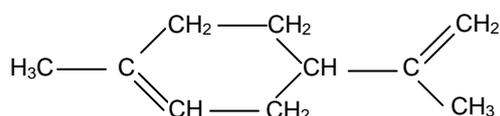
Calculatrice personnelle autorisée. Il sera tenu compte de la présentation et de la rédaction.

**Exercice 1 : Huile essentielle d'orange** (18 pts)

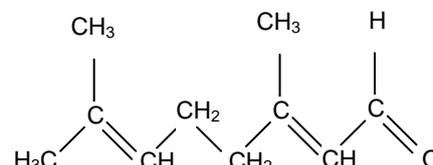
Les huiles essentielles sont des mélanges de composés organiques peu solubles dans l'eau qui confèrent aux plantes et aux fruits leur odeur.

L'écorce de nombreux agrumes contient du limonène L et du citral C.

Les formules semi-développées de ces deux composés sont :



Limonène L



Citral C

**Protocole expérimental**

On se propose d'analyser le protocole suivant :

\* **Étape 1** : Prélever le zeste de deux oranges, les mixer et les introduire dans un ballon avec de l'eau distillée. Réaliser le montage nécessaire et porter à ébullition. Recueillir le distillat dans une éprouvette graduée.

\* **Étape 2** : Verser le distillat dans un verre à pied. Ajouter un peu d'une solution saturée de chlorure de sodium et agiter.

\* **Étape 3** : Verser dans une ampoule à décanter. Introduire quelques millilitres de dichlorométhane dans l'ampoule, agiter en purgeant régulièrement. Laisser décanter et récupérer la phase organique.

\* **Étape 4** : Introduire dans la phase organique une spatule de sulfate de magnésium anhydre. On filtre puis on vaporise le solvant pour obtenir l'huile essentielle d'orange.

Données Physico-chimiques :

Le tableau ci-dessous donne, entre autres informations, la solubilité des produits utilisés :

**tps** : très peu soluble    **i** : insoluble    **∞** : soluble en toutes proportions

Nom courant	M (g.mol <sup>-1</sup> )	d	θ <sub>fusion</sub> (°C)	θ <sub>vap</sub> (°C)	Solubilité (g pour 100 mL)				
					Dans l'eau	Dans l'eau salée	Dans l'éther	Dans le cyclohexane	Dans le dichlorométhane
Limonène	136,2	0,842	-75	177	tps	i	∞	∞	∞
Citral	152,2	0,888	-58	220	tps	i	∞	∞	∞
Eau salée		1,1							
Dichlorométhane	85,0	1,30	-95	40					

1. Donner le nom et l'utilité des trois montages proposés **en annexe**. En déduire celui qui est adapté à la manipulation décrite dans l'étape 1. (3 pts)

2. Indiquer, **sur l'annexe**, le sens de circulation de l'eau dans le montage choisi. (1 pt)

3. Dans le protocole expérimental, quel est le nom donné à l'étape 2 ? Préciser son intérêt. (2 pts)

4. Dans l'étape 3, comment appelle-t-on cette opération ?

Comment appelle-t-on le dichlorométhane ? Justifier le choix de celui-ci. (2 pts)

- Représenter l'ampoule à décanter en justifiant les positions respectives des deux phases. Préciser la composition des phases. (2 pts)
- Quel est le rôle du sulfate de magnésium anhydre ? (1 pt)
- Quelle gamme de température choisir afin de vaporiser la totalité du dichlorométhane et obtenir l'huile essentielle d'orange pur ? Justifier (2 pts)

### Identification

Afin d'identifier les constituants de l'huile extraite, on réalise une chromatographie sur couche mince (CCM). L'éluant est un mélange de cyclohexane et d'éther. On dépose 3 échantillons : limonène L, huile essentielle H et citral C. Le chromatogramme obtenu est représenté **en annexe**.

- Que matérialisent les deux traits situés en haut et en bas du chromatogramme et repérés par les lettres A et B ? (1pt)
- Interpréter ce chromatogramme. (2 pts)
- Déterminer le rapport frontal du citral. (2 pts)

### Exercice 2 : Synthèse de l'acétanilide (12 pts)

L'acétanilide ( $\theta_{\text{fusion}}=115^{\circ}\text{C}$ ) est un amide, jadis utilisé comme antipyrétique.

Pour synthétiser l'acétanilide, on chauffe à reflux  $V_1 = 15,0$  mL d'anhydride éthanique  $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$  et  $V_2 = 10,0$  mL d'aniline  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$  avec quelques grains de pierre ponce.

Après 15 mn, on verse le mélange encore chaud dans de l'eau distillée glacée : des cristaux blancs d'acétanilide apparaissent.

Après filtration, rinçage et séchage à l'étuve, on obtient une masse de cristaux  $m_f = 12,7\text{g}$  et une température de fusion  $\theta_{\text{fusion}} = 111^{\circ}\text{C}$ .

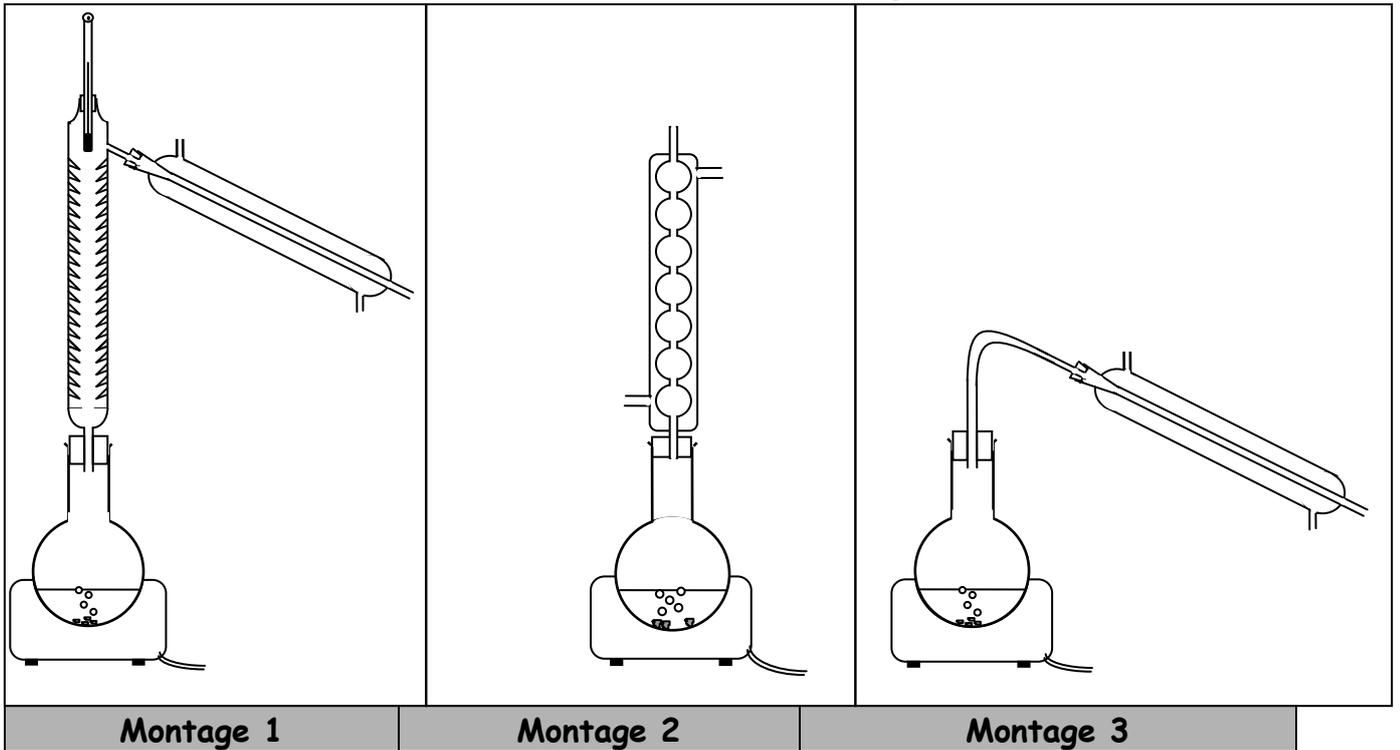
- En utilisant les données, justifier l'apparition des cristaux blancs après refroidissement. (1 pt)
- Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'acétanilide en utilisant des formules semi-développées. (2 pts)
- Déterminer les quantités de matière de chacun des réactifs. En déduire le réactif limitant. (3 pts)
- Définir et calculer le rendement de cette synthèse. (3 pts)
- Comment peut-on interpréter la température de fusion trouvée ? (1 pt)
- Que faudrait-il faire pour corriger cela ? Justifier la technique à employer. (2 pts)

	<i>formule brute</i>	<i>masse volumique en g.mL<sup>-1</sup></i>	<i>masse molaire en g. mol<sup>-1</sup></i>	<i>solubilité dans l'eau chaude</i>	<i>solubilité dans l'eau froide</i>
<i>aniline</i>	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	1,02	93,0	<i>soluble</i>	<i>soluble</i>
<i>anhydride éthanique</i>	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	1,08	102,0	*	*
<i>acétanilide</i>	$\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$	-	135,0	<i>Très soluble</i>	<i>très peu soluble</i>
<i>acide éthanique</i>	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	1,05	60,0	<i>très soluble</i>	<i>très soluble</i>

Nom :

ANNEXE à rendre

Extraction du limonène et du citral dans l'écorce d'orange



Chromatogramme :

