

--	--

Document autorisé : la classification périodique

I) L'isosafrôle : sa constitution.

(page / 13)

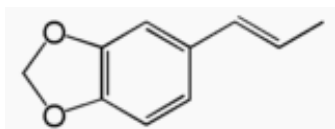
Le but de cet exercice est de relier vos connaissances à un texte écrit en *italique*.

(tiré en partie de <http://fr.wikipedia.org/wiki/Isosafrôle>)

L'isosafrôle, de formule brute $C_{10}H_{10}O_2$, de masse molaire 162 g/mol, est une molécule aromatique (dont l'odeur rappelle celle de l'anis) utilisée en médecine et qui fait partie des stupéfiants.

Cette molécule existe dans la nature, en petite quantité dans certaines huiles essentielles, mais on peut la produire à partir d'un isomère extrait d'une huile végétale. L'isosafrôle existe sous deux formes d'isomères (le cis-isosafrôle et le trans-isosafrôle) et c'est un des précurseurs chimiques du MDP2P qui peut être converti en MDMA ; drogue psychoactive (ecstasy). C'est pourquoi une autorisation est nécessaire dans la plupart des pays pour son achat et vente.

Formule topologique de l'isomère trans de l'isosafrôle : Formule semi développée correspondante :



1) A quoi peut servir l'isosafrôle ?

(/2)

2) Donner le nombre de liaisons covalentes formées par chacun des atomes intervenants dans l'isosafrôle.

(on ne demande aucune justification) : (/1,5)

3) A droite de la formule topologique, écrire la formule semi-développée correspondante de l'isosafrôle .

(/1,5)

II) Les alcools linéaires à 2 et 4 atomes de carbone :

Voici les formules topologiques de l'éthanol et du butan-1-ol :

On s'intéresse à la molécule d'éthanol :

éthanol	
butan-1-ol	

1) Sur la formule topologique :

a) Entourez, en bleue, la partie apolaire de cette molécule. (On ne demande aucune justification) (/1)

b) Faire apparaître avec les symboles δ^+ et δ^- les excès ou défauts de charges (respectivement positives et négatives) portés par certains atomes. (On ne demande aucune justification) (/1)

2) a) Pourquoi, d'après la théorie de répulsion maximale des densités électroniques, peut-on affirmer que la géométrie des liaisons autour de l'atome d'oxygène forme une partie coudée ?

(/4)

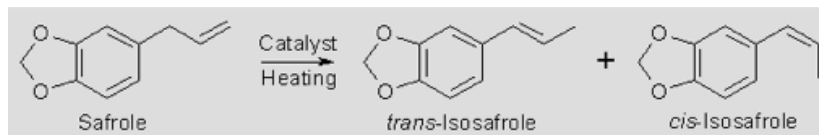
b) Pourquoi, peut-on en déduire que cette molécule possède une partie polaire ?

(/2)

Document 1 : De nombreux moyens permettant l'isomérisation du safole en isosafole peuvent être trouvés dans la littérature. Les isomérisations sont catalysées (un catalyseur est une espèce chimique qui augmente grandement la vitesse de réaction mais n'apparaît ni comme réactif ni comme produit). Les isomérisations ont souvent des rendements élevés, mais diffèrent grandement en facilité et en temps de réaction. La réaction est généralement effectuée par chauffage à reflux avec un ou plusieurs catalyseurs, avec utilisation d'un solvant. Une fois la réaction terminée, le catalyseur et le solvant sont éliminés et le résidu est distillé pour purifier les produits obtenus.

<http://www.erowid.org/archive/rhodium/chemistry/isomerizafole.html>

Voici l'équation de réaction en formules topologiques :



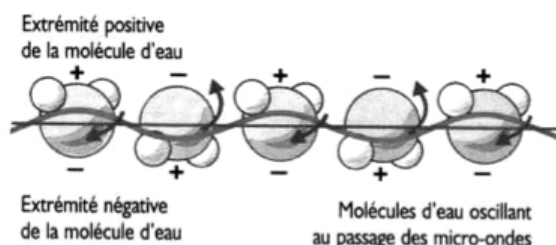
- 1) Les isomères obtenus ne diffèrent que par la configuration d'une double liaison C=C.
 - a) Tracez en pointillés l'axe de la double liaison concernée pour chaque isomère produit. (1)
 - b) Choisir parmi les réponses celle qui vous semble correcte :

Le trans-isosafole est de configuration : Z E (1)
 - c) Sur quoi est basée la règle de priorité utilisée permettant de savoir si une double liaison C=C est de configuration Z ou E ? (3)
 - d) Expliquez alors votre choix de réponse pour la question 1b) précédente. (4)

- 2) Quelle est la masse molaire du safole ? Argumentez. (2)

Les réactions d'isomérisation du safole peuvent être réalisées, à la pression atmosphérique et en milieu homogène avec différents alcools utilisés en tant que solvants et des concentrations de base (ion hydroxyde) différentes. :

- en utilisant un montage à reflux classique (chauffe ballon standard)
- en utilisant montage à reflux avec un chauffage réalisé avec un four à micro-onde : les réactifs sont alors irradiés avec un rayonnement électromagnétique. Afin d'éviter toutes perturbations des émissions hertziennes avec les télécommunications radio, la fréquence des fours micro ondes a été fixée internationalement à 2450 MHz.



Document 2 : Le champ électromagnétique engendré dans le four développe une intense activité moléculaire au sein du mélange réactionnel. L'énergie émise sous 2450 MHz provoque la vibration des molécules qui tendent à s'aligner avec le champ électrique qui change de sens 4 900 000 000 fois en une seconde. Le dessin ci-contre montre schématiquement cette évolution temporelle dans le cas d'une molécule d'eau.

- 3) Déterminer la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique d'un four micro-onde. (4)
- 4) D'après le document 2, donnez une propriété des molécules qui servent de solvant dans la synthèse utilisant comme système de chauffage un four à micro-ondes. (1)

Document 3 : Protocole expérimental

Préparation de la solution basique : la solution alcoolique alcaline est préparée par dissolution de 112 g de pastille d'hydroxyde de potassium (de formule brute KOH) dans 350 mL de butan-1-ol avec chauffage et agitation, puis diluée jusqu'à 500 mL avec du butan-1-ol.

Synthèse : Les 500 mL de la solution alcaline ainsi obtenue après agitation, sont placés avec 100 g de safole dans un ballon à fond rond muni d'un réfrigérant à reflux, puis la solution est chauffée par irradiation micro-onde.

Le système de reflux est constitué d'un ballon de pyrex dont le col passe à travers un trou dans la paroi supérieure du four, et sur ce ballon est fixée une colonne à reflux adaptée. Après refroidissement, le mélange est versé dans une solution de 30 mL d'acide chlorhydrique concentré et 200 mL d'eau glacée. Après la neutralisation, la phase (couche) organique a été lavée avec de l'eau et séchée avec du sulfate de sodium anhydre Na₂SO₄. Le résidu obtenu, distillé sous pression atmosphérique (1013 hPa), donne 99 g d'isosafole sous forme d'une huile incolore.

1) Montrez que, à l'état initial, la quantité de matière n₁ d'hydroxyde de potassium initialement (introduite ou) apportée lors de la réalisation de la solution basique est n₁ = 2,0 mol. Document autorisé : classification périodique. (1/4)

2) Compléter l'équation de réaction de dissolution de l'hydroxyde de potassium dans le tableau d'avancement ci-dessous en précisant les états physiques des espèces et au-dessus de la flèche le nom du solvant utilisé.

Equation chimique		→ 1 HO ⁻ _(solv) + _____ _(solv) / 2		
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)		
Etat initial	0	n ₁		/ 0,5
Etat en cours de transformation	x			
Etat final	x (max)	/ 0,5	/ 0,25	/ 0,25

3) a) En considérant la dissolution totale, complétez le tableau d'avancement ci-dessus en utilisant seulement les symboles : n₁, x, x_{max}, sans aucune valeur chiffrée (sauf la valeur zéro) :

b) On réalisera le calcul de l'avancement maximal, en considérant la dissolution totale : (1)

4) Quelle est la quantité de matière en ions hydroxyde obtenus en solution ? (0,5)

5) Quelle est la concentration molaire en ions hydroxyde obtenus en solution ? (1/2)

6) D'après le document 1, quel est le rôle de l'ion HO⁻_(solv) dans la réaction chimique d'isomérisation ? (1/2)

IV) Influence des différents paramètres sur la production et la purification d'isosafrole (page / 10)

Voici dans le **document 4** ci-dessous, un tableau qui regroupe certaines caractéristiques de 3 espèces chimiques :

Espèce chimique	Température de fusion (°C) à P = 1013 hPa	Température d'ébullition (°C)	Masse volumique ρ (g.mL ⁻¹) à 20°C	Indice de réfraction - raie D sodium à 20°C	Absorption maximale dans l'éthanol (nm) à 20°C
Safrole	11	232 à 234 (à P = 1013 hPa)	1,10	1,527 à 1,538	236 et 288
trans-Isosafrole	8	253°C (à P = 1013 hPa), 85-86°C (à P = 5 hPa)	1,12	1,570	259 et 305
cis-Isosafrole	- 21	253°C (à P = 1013 hPa), 77 à 79 (à P = 5 hPa)	1,12	1,578	259 et 297

Ces 3 espèces chimiques sont insolubles dans l'eau, solubles dans tous les alcools.

Voici dans le **document 5** ci-dessous, un tableau qui regroupe des résultats de la synthèse du mélange d'isomères de l'isosafrole, obtenus avec les 2 méthodes (chauffage classique et par micro-onde):

Solvant	Concentration molaire (en mol/L) de la solution de KOH dans ce solvant	Temps de réaction (pour un montage classique à reflux)	Rendement de la réaction	Temps de réaction (pour un montage à reflux, sous irradiation micro-ondes)	Rendement de la réaction
éthanol	2,0	25 h	88 %	240 mn	90 %
éthanol	4,0	5 h	98 %	30 mn	99 %
butan-1-ol	2,0	1h	98 %	20 mn	99 %
butan-1-ol	4,0	15 mn	99 %	3 mn	99 %

Voici dans le **document 6** ci-dessous, un tableau qui regroupe certaines caractéristiques de l'éthanol et du butan-1-ol, à 20°C, à la pression de 1013 hPa : Données recueillies sur <http://en.wikipedia.org/wiki/N-Butanol> par exemple pour le butan-1-ol

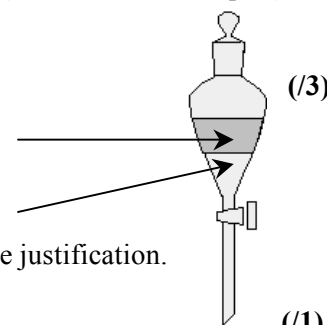
Données	Masse volumique ρ (g.mL ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (g.L ⁻¹)	Masse molaire M (g.mol ⁻¹)	T _{fusion} (°C)	T _{ébullition} (°C)
éthanol	0,79	totale	46	- 117	79
butan-1-ol	0,80	73	74	- 90	117

1) Quels sont les paramètres qui influent sur le temps de réaction de la synthèse des isomères ?

(/4)

2) Complétez le dessin de l'ampoule à décanter lors du lavage de la phase organique avec l'eau. (Voir documents ci-dessus et document 3) On indiquera le nom des solvants de ces 2 phases, leurs densités (ou masses volumiques) approximatives et où se trouvent les isomères produits.

On considérera l'alcool pratiquement insoluble dans l'eau (ce qui n'est pas exact)



3) Choisir parmi les réponses celle(s) qui vous semble(nt) correcte(s). On ne demande aucune justification.

a) Lors de la distillation, à 1013 hPa, on récupérera les isomères de l'isosafrole :

dans le distillat dans le ballon à l'état solide à l'état liquide

(/1)

b) Pour vérifier le rendement de la réaction, on peut utiliser :

une chromatographie sur couche mince des mesures de masse volumique
 des mesures d'indice de réfraction des mesures spectrophotométriques UV

(/2)

On considérera que les précisions des mesures sont : pour l'indice de réfraction de l'ordre de 1/1000, pour la mesure de masse volumique de l'ordre de 5 %, pour la longueur d'onde de l'ordre de 5 %.

I) L'isosafrôle : sa constitution. (page / 13) Correction : noté en fait sur 46 car un peu long au lieu de /54 pts)

- 1) A quoi peut servir l'isosafrôle ? (/2) C'est un précurseur (1) (réactifs) d'une étape de la synthèse de l'ecstasy (1)
2) Nbre liaisons formées: (/1,5) L'atome de C forme 4 liaisons (0,5), celui d'hydrogène 1 liaison (0,5), l'oxygène 2 liaisons (0,5)
3) A droite de la formule topologique, écrire la formule semi-développée correspondante de l'isosafrôle. (/1,5) (-0,5 par erreur)

II) Les alcools linéaires à 2 et 4 atomes de carbone : On s'intéresse à la molécule d'éthanol : (*autre sujet butanol*).

- 1) Sur la formule topologique : a) Entourez, en bleu, la partie apolaire de cette molécule. (aucune justification) (/1)
b) Faire apparaître les symboles δ^+ et δ^- excès, défauts de charges de certains atomes. (aucune justification) (/1)

δ^- pour l'oxygène et δ^+ pour le carbone et l'hydrogène qui lui sont liés

- 2) a) Pourquoi, d'après la théorie de répulsion maximale des densités électroniques, peut-on affirmer que la géométrie des liaisons autour de l'atome d'oxygène forme une partie coudée ? (/4) L'atome d'oxygène possède 2 doublets liants (liaisons covalentes) et 2 doublets non liants (1) (respect de la règle de l'octet), donc est entouré de 4 densités électroniques. (1) La répartition spatiale (géométrique) des densités autour de l'atome d'O est donc tétraédrique (1) d'après la théorie de répulsion maximale des densités électroniques. Comme on ne voit pas les 2 doublets non liants en 2 sommets du tétraèdre (1), la structure apparaît coudée pour les 2 liaisons covalentes autour de l'atome d'oxygène. (1)

b) Pourquoi, la molécule possède une partie polaire ? (/2) Cette molécule possède une partie polaire car le barycentre des charges positives n'est pas confondu avec le barycentre des charges négatives (1,5) car la partie C-O-H est coudée. (0,5)

II) Une synthèse de l'isosafrôle :

(page /16)

- 1) Les isomères obtenus ne diffèrent que par la configuration d'une double liaison C=C.

a) Tracez, en pointillé, l'axe de la double liaison concernée pour chaque isomère produit. (/1)

b) Choisir parmi les réponses celle qui vous semble correcte : (*autre sujet cis-isosafrôle*) Le trans-isosafrôle est E (/1)

c) Sur quoi est basée la règle de priorité utilisée permettant de savoir si une double liaison C=C est de configuration Z ou E ? (/3)

La règle de priorité utilisée pour chaque atome porté par un atome de carbone de la double liaison (0,5) C=C (0,5) repose sur le n°atomique (1). Celui qui un n°atomique plus grand est prioritaire sur l'autre (1).

d) Expliquez alors votre choix de réponse pour la question 1a) précédente. (/4)

Chaque atome de carbone de la double liaison C=C est lié à un atome d'hydrogène (0,5) (Z=1) (0,5) et 1 atome de carbone (0,5) (Z=6) (0,5) L'atome de C est prioritaire (1). Les atomes prioritaires se trouvent de part et d'autre de l'axe de la double liaison C=C (1), la double liaison C=C a la configuration E. Enoncé cis-isosafrôle : Les atomes prioritaires se trouvent du même côté de l'axe de la double liaison C=C, la double liaison C=C a la configuration Z (2).

- 2) Quelle est la masse molaire du safrôle ? Argumentez. (/2) La masse molaire du safrôle est la même que celle de l'isosafrôle méthode sans calcul (+0,5) Ce sont 2 isomères (1) (de positions de la double C=C) : M = 162 g/mol (voir début texte). (1) méthode avec calcul : expression littérale, calcul, résultat avec unité (4*0,5)

- 3) Déterminer la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique d'un four micro-onde. (/4)

$$\nu = 2450 \text{ MHz} = 2450 * 10^6 \text{ Hz} \text{ ou } \lambda = c / \nu \text{ (1)} = 3,0 * 10^8 \text{ (1)} / (24,50 * 10^8) \text{ (1)} = 0,12 \text{ m (1)}$$

- 4) D'après le doc 2, donnez une propriété des molécules servant de solvant si on utilise un four micro-ondes comme système de chauffage ; (/1) Les molécules utilisées comme solvant semblent, d'après le dessin et le texte, à l'image de l'eau, posséder une partie (+0,25) polaire (1) susceptible d'interagir avec le champ électrique engendré par le générateur micro-onde.

III) Conditions expérimentales pour la synthèse de l'isosafrôle.

(page sur / 13)

- 1) Montrez que, à l'état initial, la quantité de matière n_1 d'hydroxyde de potassium initialement (introduite ou) apportée lors de la réalisation de la solution basique est $n_1 = 2,0 \text{ mol}$ (*aut 1,0*). Document : classification périodique. (/4)

$$n_1 \text{ (-0,25 si pas d'indice ou pas de formule)} = m_1 / M_1 \text{ (1) si calcul de M et pas d'unité : -0,5 ou}$$

$$n \text{ (KOH)} = m \text{ (KOH)} / M \text{ (KOH)} = 112 / 56,1 \text{ (1+1)} = 2,0 \text{ mol (1) autre énoncé} = 56 / 56,1 \text{ (1+1)} = 1,0 \text{ mol (1)}$$

- 2) 3) a) Complétez équation^o réact^o de dissolut^o (états physiques et le nom du solvant utilisé) + tableau d'avancement.

Equation chimique		$\text{KOH}_{(\text{solide})} \rightarrow 1 \text{ HO}^-_{(\text{solv})} + 1 \text{ K}^+_{(\text{solv})}$	/2
		$0,5 * 2 \text{ Butan-1-ol } 0,5$	$0,5$
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)	
Etat initial	0	n_1	0 0,5
Etat final	x (max)	$n_1 - x \text{ (max)} 0,5$	$x \text{ (max)} = 0,25$ $x \text{ (max)} = 0,25$

- 3) b) Calcul de l'avancement max, en considérant la dissolution totale : (/1) Le solide étant totalement soluble (+0,5) dans l'eau : $n_1 - x \text{ (max)} = 0$ (/0,5) d'où $n_1 = x \text{ (max)}$ (/0,25) = 2,0 (ou autre énoncé 1,0 mol) valeur (/0,25) si pas unité (-0,25)

- 4) Quelle est la quantité de matière en ions hydroxyde obtenus en solution ? (/0,5)

$$n \text{ (HO}^-_{(\text{solv})}) \text{ fin} = x \text{ (max)} \text{ (/0,25)} = 2,0 \text{ mol valeur (/0,25) si pas unité (-0,25)} \quad n \text{ (HO}^-_{(\text{solv})}) \text{ fin} = x \text{ (max)} = 1,0 \text{ mol}$$

- 5) Quelle est la concentration molaire en ions hydroxyde obtenus en solution ? (/2) $[\text{HO}^-_{(\text{solv})}]$ (notation 0,5) = C(KOH)

$$[\text{HO}^-_{(\text{solv})}] = n \text{ (HO}^-_{(\text{solv})}) \text{ fin} / V \text{ sol} = x \text{ (max)} / V \text{ sol} \text{ (/0,5)} = 2,0 / 0,500 \text{ (/0,5)} = 4,0 \text{ mol.L}^{-1} \text{ (/0,5) autre énoncé} = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$$

- 6) Rôle de l'ion HO^- dans la réact^o chimique ? (/2) Catalyseur (1) puisque ion $\text{HO}^-_{(\text{solv})}$ n'intervient pas dans équation^o de réact^o (1)

IV) Influence des différents paramètres sur la production et la purification d'isosafrôle. (page sur /10)

- 1) Paramètres, qui influent sur le temps de réaction de la synthèse des isomères : (/4) Le temps de réaction est conditionné par le type de chauffage à reflux (1,25) (celui-ci ↓ avec micro-onde +0,25), par le solvant utilisé (1,25) (celui-ci ↓ avec le butan-1-ol +0,25), par la concentration (0,25) molaire (0,25) en catalyseur (ou ion HO^-) (1) (si $[\text{HO}^-_{(\text{solv})}]$ ↑ alors $T_{\text{réact}^o}$ ↓ +0,25)

- 2) Dessin de l'ampoule à décanter lors du lavage de la phase organique avec l'eau. (Voir doc ci-dessus et document 3)

Phase supérieure : organique, solvant = butan-1-ol (/0,5) $d_{(\text{but})} \approx 0,80$ (/0,5), isomères solubles dans ce solvant (/0,5),

Phase inférieure : aqueuse, solvant = eau, (/0,5) $d_{(\text{eau})} \approx 1,0$ (/0,5) avec (ions solubles,)

- 3) a) Lors de la distillation, à 1013 hPa, on récupérera les isomères de l'isosafrôle : dans le ballon à l'état liquide (0,5*2) (/1)

b) Pour vérifier le rendement de la réact^o, on peut utiliser des mesures: d'indice de réfraction spectrophotométriques (/2)

Précisions des mesures: pour l'indice de réfraction 1/1000 OK, pour la mesure de masse volumique de l'ordre de 5 % insuffisante,

pour la longueur d'onde : 5 % OK. Pour CCM : isomères difficiles à séparer car propriétés physiques (interaction avec phase mobile et fixe) très proches. 5 %, pour la longueur d'onde de l'ordre de 5 %.