

## OLYMPIADES DE LA CHIMIE 2010

### EPREUVES PRATIQUES DES ELIMINATOIRES REGIONALS POITOU-CHARENTES

NOM :  
PRENOM :

**Ce document doit être rendu à la fin de l'épreuve**  
**Il est fortement recommandé de lire le sujet en entier avant de démarrer les manipulations !**  
**Les analyses effectuées par chromatographie sur couche mince seront jointes au document**

### **Les esters d'acides gras : une alternative au pétrole pour le domaine de la chimie fine**

Que ce soit dans les domaines de l'énergie, des grands intermédiaires, de la chimie de spécialité ou de la chimie fine, l'industrie utilise majoritairement le pétrole comme matière première, puisque c'est encore la source de carbone la plus économique. Pourtant, à partir des agro-ressources il est possible d'obtenir toute une gamme de biomolécules : acides, esters gras, polyols, polysaccharides, terpènes, furanes et d'autres composés mineurs : phytostérols, tocophérols, carotène... Une sacré palette, largement suffisante pour bâtir une chimie de substitution ! Dans ce contexte de nombreuses recherches visent à améliorer et mettre au point de nouvelles méthodes de transformations d'esters gras afin de pouvoir les utiliser comme source de produits chimiques de base pour des applications ultérieures.

*L'objectif de cette épreuve de travaux pratiques est d'étudier l'hydrolyse d'esters gras en milieux aqueux, afin d'évaluer la capacité de transformer les esters gras en acides gras (source de produits chimiques de base pour des applications ultérieures), en utilisant un procédé de chimie dans l'eau non polluant. Dans ce but nous utiliserons un ester de méthyle de l'acide benzoïque comme modèle.*

#### **Sécurité**

- Benzoate de méthyle :**
- nocif en cas d'ingestion
  - éviter le contact avec la peau
- Hydroxyde de sodium :**
- provoque de graves brûlures
  - éviter le contact avec la peau

#### **Le port des lunettes et de la blouse est obligatoire**

La manipulation comporte:

- L'hydrolyse du benzoate de méthyle en présence de soude.
- L'évaluation de cette hydrolyse par suivi qualitatif en utilisant la chromatographie sur couche mince (CCM).

## Hydrolyse du benzoate de méthyle

- Dans un ballon de 100 mL qui sera ensuite muni d'un réfrigérant et d'un système d'agitation magnétique, introduire 10g de benzoate de méthyle, 6g de soude en pastilles et 30 mL d'eau.
- Porter le mélange à reflux à l'aide d'un bain d'eau et maintenir la réaction sous agitation et reflux pendant 30 minutes. Laisser ensuite refroidir le mélange en utilisant un bain de glace.
- Transvaser le contenu du mélange froid dans une ampoule à décanter et séparer la phase surnageante et la phase aqueuse, si nécessaire. Effectuer ensuite une extraction de la phase aqueuse à l'aide d'acétate d'éthyle (2\*20 mL).
- **Attention** : il est très important de conserver la phase surnageante et les phases organiques résultantes. L'ensemble de ces phases sont rassemblées : **solution S1**.
- Après avoir effectué les lavages, ajouter goutte à goutte 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (6 mol.L<sup>-1</sup>) à la **phase aqueuse S2** maintenue dans un bain de glace. Laisser précipiter et filtrer l'ensemble sur Büchner. Le solide obtenu sera séché sur papier filtre et maintenu à l'étuve pendant 30 minutes. Noter la **masse m** d'acide benzoïque obtenu après séchage.

## Evaluation de l'hydrolyse par CCM

- En utilisant le benzoate de méthyle commercial, préparer un pilulier de référence en diluant 2 gouttes de benzoate de méthyle dans 1 mL d'acétate d'éthyle. De façon analogue préparer un pilulier de référence de l'acide benzoïque en diluant un bout de spatule d'acide benzoïque commercial dans 1 mL d'acétate d'éthyle. Préparer un pilulier d'analyse de la solution S1 en prélevant environ 1 mL de cette solution. Effectuer ensuite une **CCM** de la solution S1 en utilisant vos références et le mélange acétate d'éthyle / éther de pétrole : 50/50 comme éluant.

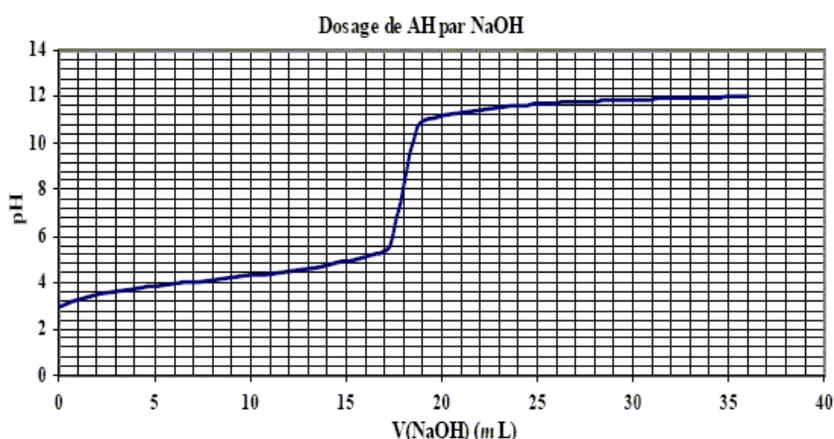
### Données

<b>Benzoate de méthyle</b>	M = 136.15 g. mol <sup>-1</sup> Point d'ébullition : 198 °C Très soluble dans l'acétate d'éthyle.
<b>Acide benzoïque :</b>	M = 122.12 g. mol <sup>-1</sup> Point de fusion : 123 °C Très peu soluble dans l'eau. Soluble dans l'acétate d'éthyle. pKa : 4.2
<b>NaOH :</b>	M = 40 g. mol <sup>-1</sup>

## QUESTIONS

/25

- 1) Quel est le nom de ce type de réaction ?
- 2) Pourquoi faut-il chauffer à reflux ?
- 3) Dessiner les structures du benzoate de méthyle et de l'acide benzoïque.
- 4) Quel est le second produit formé lors de cette réaction ? Dessiner sa structure.
- 5) Qu'est-ce que l'acétate d'éthyle ? Dessiner sa structure.
- 6) Si le rendement de la réaction est inférieur à 100 %, donner la composition de la solution S1 et de la phase aqueuse avant ajout d'acide chlorhydrique.
- 7) Pourquoi l'extraction à l'acétate d'éthyle est-elle nécessaire ?
- 8) Quelle réaction a lieu lors de l'addition d'acide chlorhydrique ?
- 9) Calculer le rendement de la réaction. Conclure ?
- 10) Que peut-on conclure de la CCM ?
- 11) Calculer les rapports frontaux (Rf) du benzoate de méthyle et de l'acide benzoïque.
- 12) **En supposant que vous ayez obtenu une masse ml de 3g d'acide benzoïque**, une évaluation de sa pureté est effectuée par dosage acide-base. Les trois grammes d'acide benzoïque obtenus sont utilisés pour préparer un litre d'une **solution S3** d'acide benzoïque. On prélève alors 50 mL de **solution S3** à l'aide d'une pipette graduée, que l'on verse dans un bécher. Après avoir équipé ce dernier d'un système d'agitation et d'un pH-mètre, on introduit progressivement une **solution de soude S4** de concentration connue ( $[\text{NaOH}] = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ ) à l'aide d'une burette graduée et on porte la valeur indiquée par le pH-mètre en fonction du volume de soude ajoutée. On obtient alors le graphique suivant.



Déterminer la concentration molaire en acide benzoïque de la **solution S3**.

- 13) En déduire la concentration massique en  $\text{g.L}^{-1}$  de cette **solution S3**.
- 14) Quelle est la pureté du produit obtenu ?
- 15) Quel était le rendement réel de la réaction ? Expliquer.
- 16) Quelle quantité d'acide chlorhydrique concentré de concentration  $12 \text{ mol.L}^{-1}$  devait être ajoutée à la phase aqueuse **S2** pour obtenir la totalité d'acide benzoïque.

## Note manipulation

/15

- Soin
- propreté
- ordre
- sûreté d'exécution
- rapidité
- manipulation du matériel