

## 1. Session 2025 – Polynésie

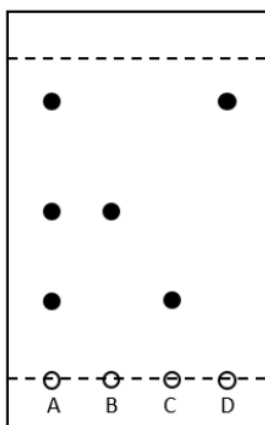
## Composition d'une huile essentielle de lavande

Plusieurs variétés de lavande existent. La *lavande aspic* et la *lavande fine* sont des espèces sauvages dont les parfums sont intenses et la production faible. Le *lavandin* est un hybride issu du croisement de ces deux variétés. Le parfum du lavandin est plus grossier que celui de la *lavande fine* mais sa production est bien plus importante et coûte ainsi moins cher. De fait, le lavandin est apprécié par l'industrie tandis que la lavande fine ou la lavande aspic sont préférées par les parfumeurs.

Afin de caractériser une huile essentielle extraite des glandes sécrétrices, une chromatographie sur couche mince est réalisée, en déposant l'huile essentielle et d'autres espèces chimiques de référence sur la plaque.

Le chromatogramme obtenu est reproduit ci-dessous :

## Reproduction du chromatogramme obtenu



- Dépôt A : huile essentielle
- Dépôt B : éthanoate de linalyle
- Dépôt C : linalol
- Dépôt D : cinéole-1,8

Éluant : dichlorométhane.  
Révélateur : vapeur de diiode

D'après BUP 789 p.1941,

*Aspic, lavande et lavandin*, F. CANAUD, M-O.MARTINEU

**Q12.** À partir du chromatogramme, déterminer, en justifiant, la composition de l'huile essentielle étudiée.

Le pourcentage massique de quelques composés de différentes variétés de lavande est donné dans le tableau suivant :

Composition (%)	Aspic	Lavande fine	Lavandin
Linalol	27,3	25,2	31,6
Éthanoate de linalyle	2,9	35,9	30,8
Cinéole-1,8	25,5	0,4	4,3

Adapté de BUP 789 p.1942, *Aspic, lavande et lavandin*, F. CANAUD, M-O. MARTINEU

**Q13.** Indiquer, en justifiant, si l'identification de la variété de lavande est possible par chromatographie sur couche mince.

## 2. Session 2024 – Métropole – Septembre

Une nouvelle voie de synthèse du nylon-6,6 a été découverte en 1996. Ce procédé repose sur la synthèse d'un précurseur du polymère, noté AME-6,6.

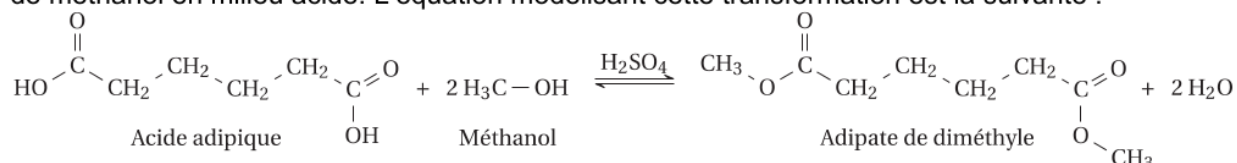
Nous étudions les deux premières étapes de cette synthèse : la préparation de l'adipate de diméthyle (étape 1) puis la synthèse de l'AME-6,6 (étape 2).

### Document 1 : données

Espèce chimique	Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique (g·mL <sup>-1</sup> )	Température d'ébullition (°C)	Pictogrammes de sécurité
Acide adipique	146,15	1,36	338	
Méthanol	32,04	0,79	65	
Adipate de diméthyle	174,14	1,06	227	
Acide sulfurique	98,08	1,83	335	

### Étude de l'étape 1 : obtention de l'adipate de diméthyle

L'adipate de diméthyle est préparé par estérification. L'acide adipique est mis à réagir avec un excès de méthanol en milieu acide. L'équation modélisant cette transformation est la suivante :



#### Mode opératoire

Le montage utilisé lors de cette estérification est préalablement séché. Dans un ballon de 250 mL sont introduits :

- 14,62 g d'acide adipique (pur) ;
- 80 mL de méthanol ;
- 4 mL d'acide sulfurique, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(ℓ), concentré.

Le mélange est porté à reflux pendant 15 heures à basse température (θ ≈ 50 °C). Après refroidissement à température ambiante, le méthanol restant est évaporé sous pression réduite. Le mélange restant est de couleur brune et d'aspect huileux. Après purification, nous obtenons une masse m<sub>a</sub> de valeur 8,03 g d'adipate de diméthyle.

**A.1.** Indiquer la signification des pictogrammes de sécurité de l'acide adipique.

**A.2.** Sur le **document-réponse** à rendre avec la copie :

- Nommer les trois montages donnés.
- Légender **uniquement** le montage utilisé pour cette synthèse.
- Indiquer l'entrée et la sortie de l'eau au niveau du réfrigérant.

**Question A.2.**

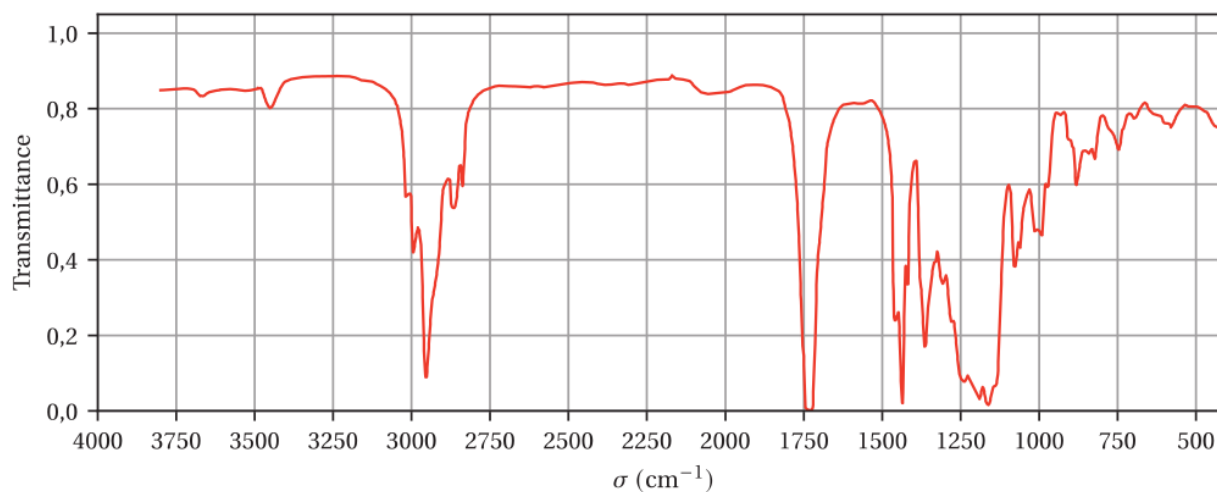
<p>Nom :</p>	<p>Nom :</p>	<p>Nom :</p>
<p>1 :</p> <p>2 :</p> <p>3 :</p>	<p>1 :</p> <p>2 :</p> <p>3 :</p>	<p>1 :</p> <p>2 :</p> <p>3 :</p>

**A.3.** Donner le rôle de l'acide sulfurique dans cette transformation.

**A.4.** Justifier l'intérêt de faire la synthèse à basse température (environ 50 °C).

**A.5.** Vérifier à l'aide de calculs que le méthanol est bien introduit en excès et proposer une explication à ce choix.

Après l'étape de purification, nous réalisons le spectre infrarouge (IR) du produit obtenu :



**Spectre IR de l'échantillon réalisé en phase condensée**

**Document 2 : extrait d'une table des nombres d'onde des vibrations en spectroscopie infrarouge**

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (en $\text{cm}^{-1}$ )
C <sub>tri</sub> -H (trigonal)	Élongation	3030–3100
C <sub>tet</sub> -H (tétraogonal)	Élongation	2850–2970
O–H alcool	Élongation	3200–3600 (large)
O–H acide carboxylique	Élongation	2500–3200 (large)
C=O ester	Élongation	1735–1750
C=O aldéhyde / cétone	Élongation	1700–1740
C=O acide carboxylique	Élongation	1700–1725
C=C	Élongation	1620–1690

- A.6.** À l'aide du spectre IR ci-dessus, vérifier que l'échantillon obtenu est correctement purifié.
- A.7.** Déterminer la valeur du rendement atteint lors de cette transformation. Commenter la valeur obtenue.

### 3. Session 2024 – Polynésie

#### **PARTIE A : la pelouse synthétique pour l'épreuve de hockey sur gazon (7 points)**

Aux JO de Paris, les hockeyeurs vont jouer sur un gazon synthétique particulièrement respectueux de l'environnement. Les fibres de ce gazon seront majoritairement composées de polyéthylène biosourcé car il est fabriqué à partir de cannes à sucre. Le polyéthylène est une matière plastique très utilisée, notamment dans la fabrication de pelouses synthétiques. Il s'obtient par polymérisation de l'éthène (appelé aussi éthylène), lui-même obtenu par déshydratation de l'éthanol. Le plus souvent, le polyéthylène est issu de combustibles fossiles de la pétrochimie.

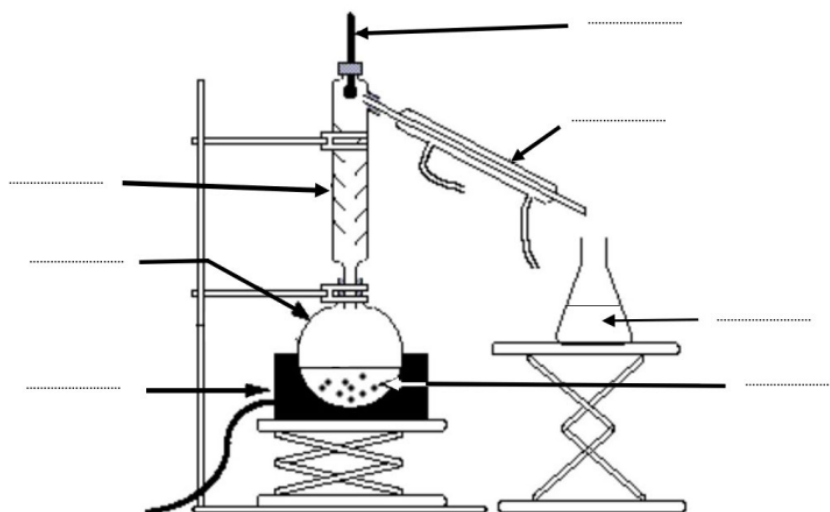
#### **Extraction de l'éthanol du moût fermenté**

Le broyage des cannes à sucre permet d'obtenir un sirop épais appelé la mélasse. Après fermentation alcoolique de la mélasse, on obtient un moût fermenté riche en éthanol, qui est extrait par distillation.

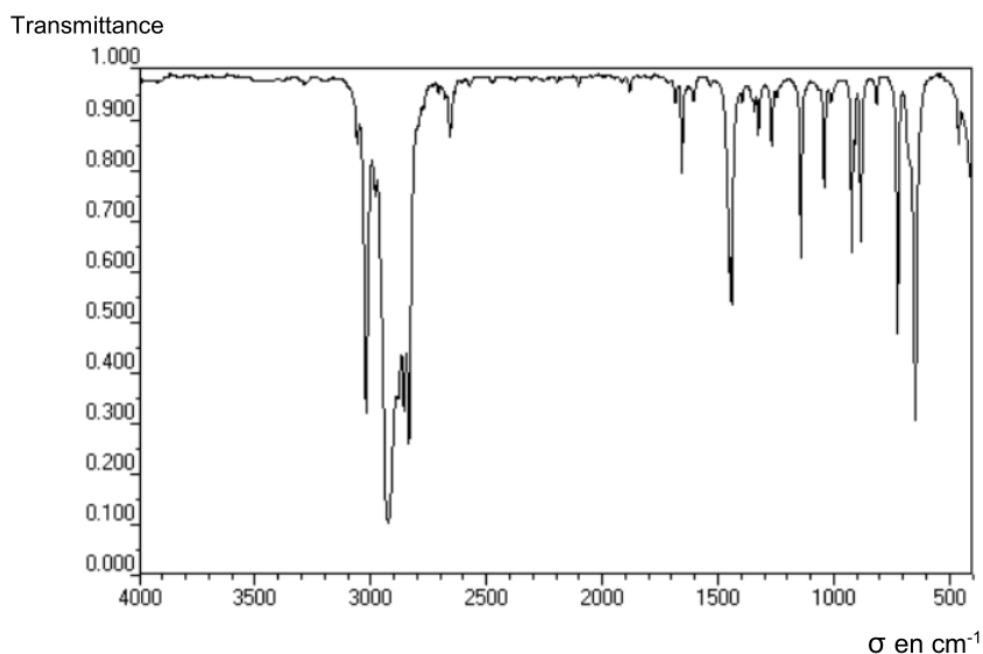
On estime que la concentration en quantité de matière en éthanol dans le moût fermenté est de  $7,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Afin de contrôler la concentration en éthanol dans le moût fermenté, noté solution S, on réalise une distillation fractionnée. À partir du distillat, on fabrique par dilution une solution S<sub>1</sub>. **Dans la suite de l'exercice nous considérerons que la solution S<sub>1</sub> correspond à la solution S diluée 50 fois.**

1. Légender le schéma de la distillation donné en **document-réponse 1 page 13/14**, à **rendre avec la copie**, et préciser le sens de circulation de l'eau.



À l'issue de la transformation chimique, un contrôle de pureté est réalisé par spectroscopie IR. Le spectre IR obtenu est présenté ci-dessous :



**Données :** principaux nombres d'ondes  $\sigma$  utiles pour identifier certains groupes caractéristiques

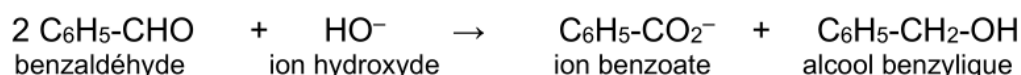
Liaison	Nombre d'onde $\sigma$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
C-H (carbone tétraédrique)	2850 - 3020
C-H (carbone trigonal)	3050 - 3080
C=O (aldéhyde)	1720 - 1740
C=O (acide carboxylique)	1700 - 1720
C=O (ester)	1735 - 1750
C=O (acide aminé)	1590 - 1600
O-H (acide carboxylique)	2500 - 3300 (bande large)
O-H (alcool)	3200 - 3550
C=C (alcène)	1640

14. Justifier qu'il ne reste plus d'éthanol à l'aide du spectre IR.

## 2. Synthèse de l'acide benzoïque au laboratoire

Au laboratoire, l'acide benzoïque est obtenu à partir du benzaldéhyde en réalisant une réaction de Cannizzaro (voir document 1 ci-dessous) suivie d'une acidification du milieu réactionnel. Le document 2 présente le protocole expérimental de la synthèse de l'acide benzoïque au laboratoire.




### Document 1 : équation de la réaction de Cannizzaro









### Document 2 : protocole d'obtention de l'acide benzoïque au laboratoire

- a) Introduire dans un ballon équipé d'un barreau aimanté 14,0 mL de benzaldéhyde, 14,0 g de pastilles d'hydroxyde de potassium et 20 mL d'eau.
- b) Réaliser un montage à reflux et chauffer à ébullition douce pendant 30 minutes.
- c) Arrêter le chauffage et ajouter 20 mL d'eau au mélange réactionnel jusqu'à obtention d'une solution homogène.
- d) Refroidir puis verser la solution dans une ampoule à décanter.
- e) Rincer le ballon avec 30 mL d'éther diéthylique et ajouter cette phase étherée à la solution dans l'ampoule à décanter.
- f) Laisser décanter et recueillir la phase aqueuse et la phase étherée dans deux erlenmeyers différents.
- g) Placer l'erlenmeyer contenant la phase aqueuse dans un bain de glace et verser avec précaution de l'acide chlorhydrique ( $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ ) de concentration  $C = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  jusqu'à précipitation complète de l'acide benzoïque.
- h) Filtrer et rincer les cristaux à l'eau froide puis les sécher.

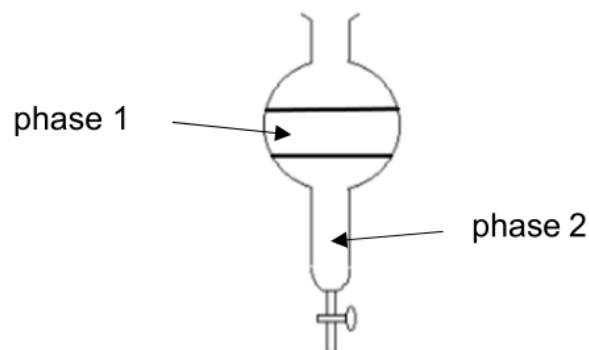
### Document 3 : données physico-chimiques et sécurité

Espèce chimique	Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Masse volumique ( $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )	Solubilité et miscibilité	Sécurité
<b>Benzaldéhyde</b>	106,0	1,04	- Peu soluble dans l'eau - Très soluble dans l'éther diéthylique - Très soluble dans l'alcool benzylique	
<b>Alcool benzylique</b>	108,0	1,04	- Peu soluble dans l'eau - Très soluble dans l'éther diéthylique	
<b>Acide benzoïque</b>	122,0		- Solubilité dans l'eau : 1,5 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 10 °C ; 2,4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25 °C ; 68 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ à 95 °C - Très peu soluble dans l'éther diéthylique	

<b>Ion benzoate</b>			- Très soluble dans l'eau - Insoluble dans l'éther diéthylique	
<b>Hydroxyde de potassium solide</b>	56,1		Très soluble dans l'eau	 
<b>Ether diéthylique</b>	74	0,70	Peu soluble dans l'eau Température d'ébullition : $\theta_{éb} = 35\text{ °C}$	 
<b>Acide chlorhydrique</b>				

### Analyse du protocole expérimental

- Q5.** Indiquer les deux produits qui se forment lors de la transformation chimique qui se déroule durant l'étape (b) du **document 2**.
- Q6.** À l'aide des données du **document 3**, expliquer, en justifiant la réponse, le rôle de l'éther diéthylique au cours de la synthèse.
- Q7.** Sur le **DOCUMENT RÉPONSE 1** à **RENDRE AVEC LA COPIE**, compléter le schéma de l'ampoule à décanter en indiquant la composition des phases 1 et 2. Justifier la réponse.



### Identification du réactif limitant et détermination du rendement de la synthèse

- Q10.** Déterminer la valeur de la quantité de matière des réactifs introduits dans le ballon.
- Q11.** Montrer que le réactif limitant est le benzaldéhyde.

Après la synthèse en laboratoire, on obtient une masse  $m_1 = 6,45\text{ g}$  de cristaux d'acide benzoïque.

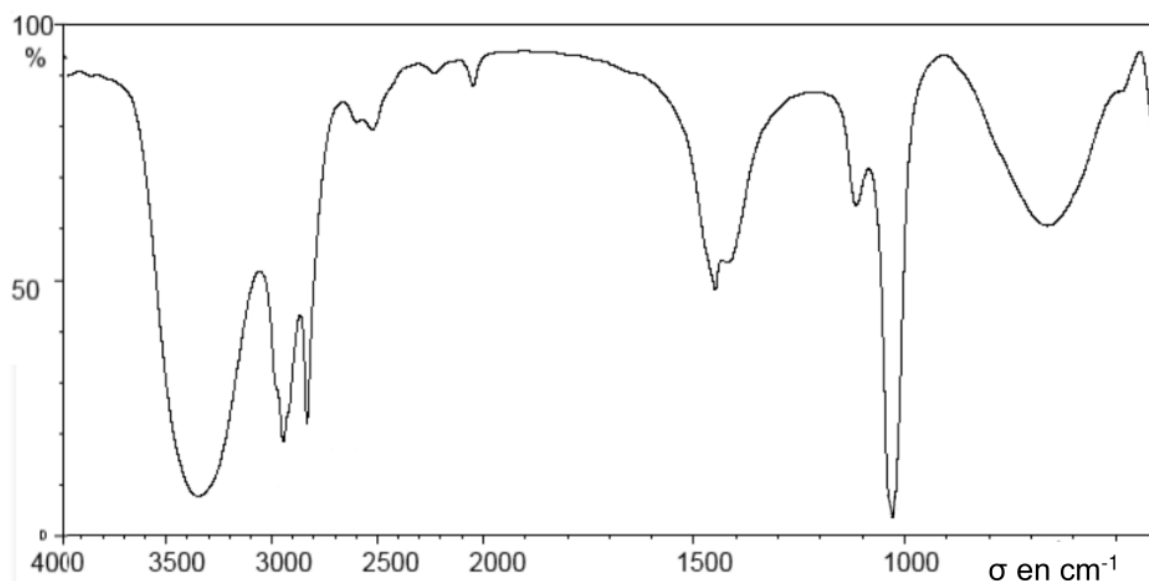
- Q12.** Sachant que la quantité de matière maximale possible d'acide benzoïque vaut  $6,85 \times 10^{-2}\text{ mol}$ , calculer le rendement de la synthèse au laboratoire.

**Partie 4 : contrôle qualité à l'issue de la distillation (3 points)**

Lors d'une longue fermentation, il peut se former du méthanol s'il y a une importante quantité de pectine dans les fruits.

En début de distillation, on récupère 5 mL de distillat contenant de l'éthanol ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) et du méthanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ). On enregistre le spectre infrarouge de cet échantillon.

Certains rayons infrarouges interagissent avec la matière comme le montre le **spectre infrarouge** ci-dessous.



D'après <http://www.chim.lu/ch1255.php>

Le spectre infrarouge est représenté en fonction du nombre d'onde  $\sigma$ , tel que  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$  où  $\lambda$  représente la longueur d'onde de l'onde électromagnétique. Le domaine de longueur d'onde des ondes électromagnétiques est représenté ci-dessous sans souci d'échelle :

Rayons cosmiques	Rayons gamma	Rayons X	UV	Visible	IR	Ondes radio
	0,01 nm	1 nm	100 nm	400 nm	800 nm	1 cm

$\lambda$

**Principaux nombres d'onde des groupes caractéristiques**

Liaison	Nombre d'onde $\text{cm}^{-1}$	Intensité F : fort ; m : moyen ; f : faible
O-H (alcool)	3200-3600	F (bande large)
C-H	2850-3000	F
O-H (acide carboxylique)	2500-3200	F à m (large)
C=O (aldehyde et cétone)	1650-1730	F
C=O (acide carboxylique)	1700-1725	F
C-O (alcool)	1010-1200	F

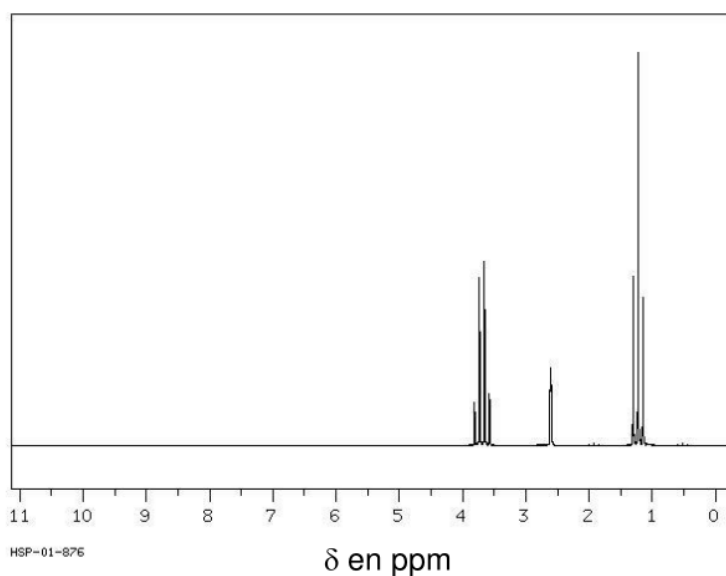
**4.1.** Calculer les longueurs d'onde correspondant aux nombres d'onde suivants :  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

**4.2.** Justifier que le spectre fourni en page **12/16** a bien été enregistré dans le domaine de l'infrarouge.

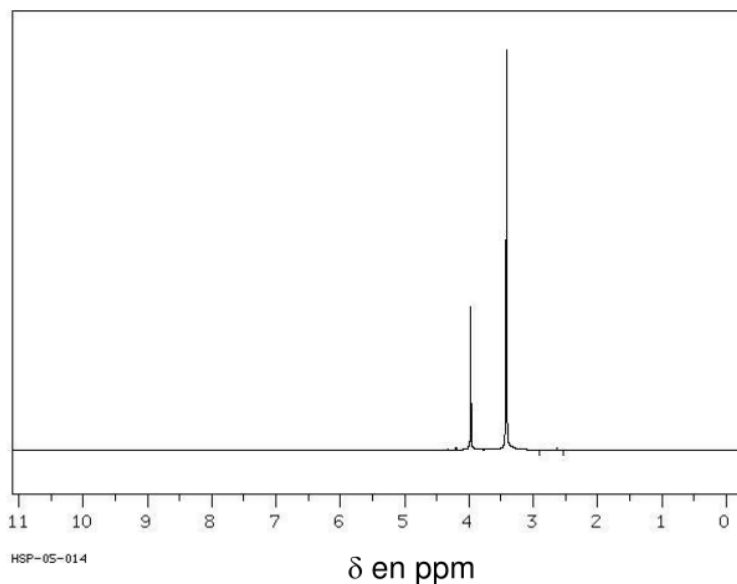
**4.3.** À partir du spectre infrarouge et du tableau des principaux nombres d'onde des groupes caractéristiques, identifier la famille du composé présent dans le cidre et mis en évidence par cette analyse.

On donne ci-après les spectres RMN du proton correspondant aux deux alcools présents dans le distillat.

Spectre 1



Spectre 2



Source : Chemical Book

4.4. Identifier, en justifiant soigneusement la réponse, parmi les spectres RMN du proton, notés spectre 1 et spectre 2, celui correspondant au méthanol et celui correspondant à l'éthanol.


#### Fiche toxicologique du méthanol et de l'éthanol (source INRS)



**MÉTHANOL**

**Danger**  
H225 - Liquide et vapeurs très inflammables  
H331 - Toxique par inhalation  
H311 - Toxique par contact cutané  
H301 - Toxique en cas d'ingestion  
H370 - Risque avéré d'effets graves pour les organes  
Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.  
200-659-6

Température d'ébullition 65°C



**ÉTHANOL**

**Danger**  
H225 - Liquide et vapeurs très inflammables  
Nota : Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.  
202-578-6

Température d'ébullition 78°C

4.5. Rédiger un petit paragraphe pour justifier la nécessité d'éliminer la première fraction de distillat du cidre.