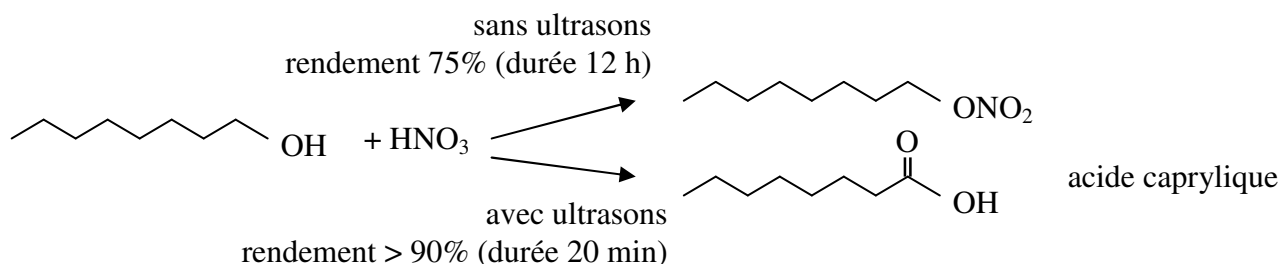


Synthèse de l'acide caprylique par sonochimie

Le terme « sonochimie » est utilisé pour décrire les transformations chimiques qui se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par des ultrasons dont la fréquence doit être comprise entre 20 kHz et 1 MHz.

La sonochimie permet de réaliser des transformations chimiques à haut rendement et de minimiser la quantité de déchets. Dans certains cas, l'utilisation des ultrasons permet d'obtenir des produits différents de ceux obtenus sans ultrasons.

On s'intéresse à la transformation entre l'octan-1-ol et l'acide nitrique en présence ou absence d'ultrasons. Les schémas correspondants aux deux transformations sont représentés ci-dessous :



Données

caractéristiques physico-chimiques des espèces chimiques mises en jeu

espèce chimique	masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	masse volumique ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
octan-1-ol	130	0,82
acide nitrique	63	solution aqueuse à 65 % en masse d'acide nitrique : 1,4
acide caprylique	144	-

données de spectroscopie IR

liaison	nombre d'onde (cm^{-1})	intensité (F : forte – m : moyenne)
C = O cétone ou aldéhyde	1650 - 1730	F
C _{tri} – H aldéhyde	2700 - 2900	m
O – H acide carboxylique	2500 - 3200	F à m
C = O acide carboxylique	1680 - 1720	F
C = O ester	1730 - 1750	F
O – H lié alcool	3200 - 3450	F
O – H libre alcool	3600 - 3700	F

- pKa du couple acide-base auquel appartient l'acide caprylique, à 25°C : 4,9
- masse volumique de l'eau : $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

1 L'acide caprylique

- 1.1 Recopier la formule topologique de l'acide caprylique et entourer son groupe caractéristique. Nommer la fonction chimique associée.
- 1.2 L'acide caprylique, noté R-CO₂H, est naturellement présent dans la noix de coco et est très peu soluble dans l'eau. A 25°C, on dissout 0,68 g d'acide caprylique dans 1,00 L d'eau. Le pH de la solution obtenue est de 3,6.
 - 1.2.1 Ecrire l'équation de la réaction acide-base modélisant la transformation entre l'acide caprylique et l'eau.
 - 1.2.2 Déterminer le taux d'avancement de cette transformation. En déduire si l'acide caprylique est un acide fort ou un acide faible.

1.2.3 Représenter le diagramme de prédominance du couple auquel appartient l'acide caprylique. En déduire la forme prépondérante dans la solution préparée.

2 Synthèse de l'acide caprylique par sonochimie

La synthèse de l'acide caprylique peut être réalisée par sonochimie à partir d'octan-1-ol et d'acide nitrique. Un capteur permet de visualiser le signal à la sortie de l'émetteur d'ultrasons en fonction du temps (figure 1).

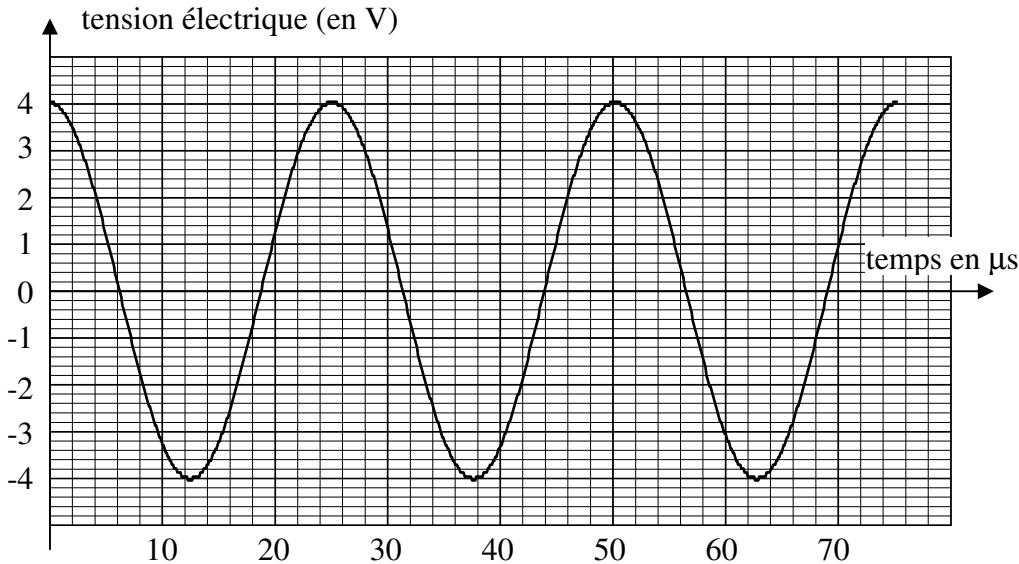


figure 1
évolution de la tension électrique en fonction du temps

2.1 Justifier que ces ultrasons peuvent être utilisés en sonochimie.

On introduit 6,3 mL d'octan-1-ol et 3,6 mL d'un mélange aqueux d'acide nitrique à 65 % en masse dans un ballon placé dans le bac à ultrasons. La température est maintenue à 25°C. Au bout de vingt minutes, le générateur d'ultrasons est éteint. On ajoute de l'éther diéthylique et on récupère la phase organique. Après ajout de sulfate de magnésium anhydre et filtration de la phase organique, le solvant est évaporé. La masse expérimentale du produit obtenu est égale à 5,5 g.

2.2 Le milieu réactionnel initial comporte deux phases. Donner la nature et la position relative de chacune des phases. Justifier.

2.3 Citer deux avantages de la sonochimie.

Afin d'identifier le produit obtenu, on enregistre son spectre IR (figure 2).

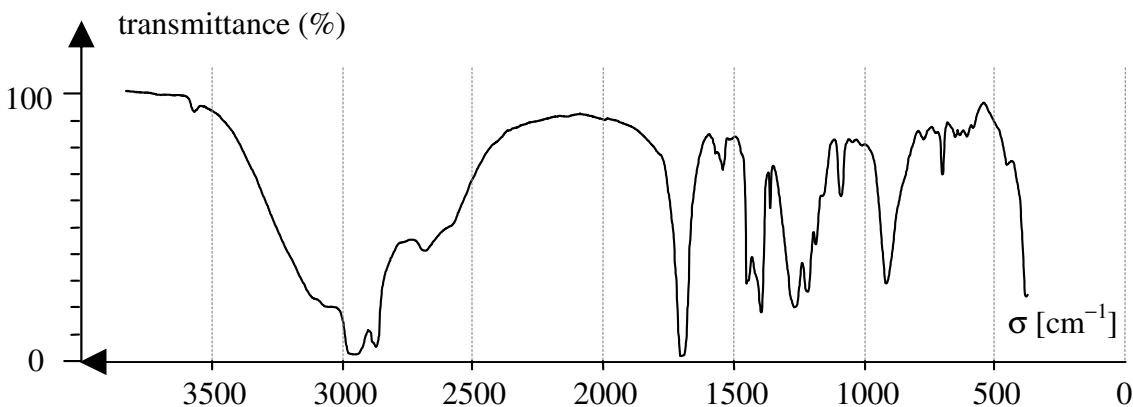


figure 2
spectre IR du produit obtenu par sonochimie

2.4 Montrer que le spectre IR obtenu peut être celui de l'acide caprylique.

2.5 Calculer le rendement de la synthèse réalisée. Commenter.

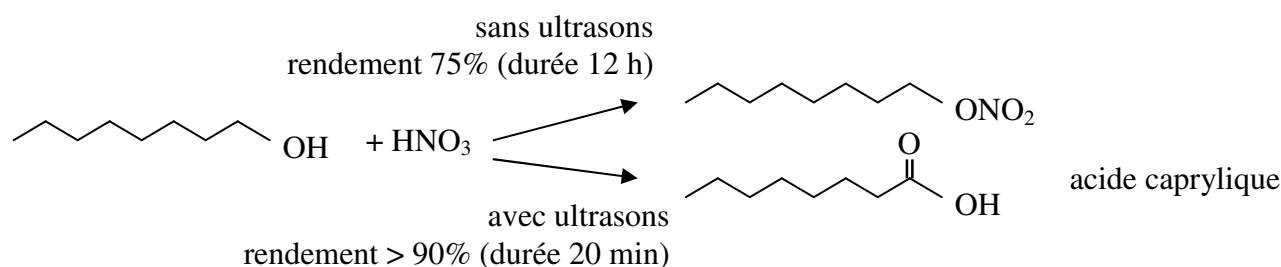
Corrigé

Synthèse de l'acide caprylique par sonochimie

Le terme « sonochimie » est utilisé pour décrire les transformations chimiques qui se produisent en solution grâce à l'énergie apportée par des ultrasons dont la fréquence doit être comprise entre 20 kHz et 1 MHz.

La sonochimie permet de réaliser des transformations chimiques à haut rendement et de minimiser la quantité de déchets. Dans certains cas, l'utilisation des ultrasons permet d'obtenir des produits différents de ceux obtenus sans ultrasons.

On s'intéresse à la transformation entre l'octan-1-ol et l'acide nitrique en présence ou absence d'ultrasons. Les schémas correspondants aux deux transformations sont représentés ci-dessous :



Données

caractéristiques physico-chimiques des espèces chimiques mises en jeu

espèce chimique	masse molaire (g.mol ⁻¹)	masse volumique (g.mL ⁻¹)
octan-1-ol	130	0,82
acide nitrique	63	solution aqueuse à 65 % en masse d'acide nitrique : 1,4
acide caprylique	144	-

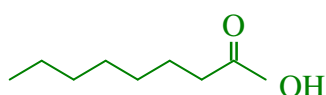
données de spectroscopie IR

liaison	nombre d'onde (cm ⁻¹)	intensité (F : forte – m : moyenne)
C = O cétone ou aldéhyde	1650 - 1730	F
C _{tri} – H aldéhyde	2700 - 2900	m
O – H acide carboxylique	2500 - 3200	F à m
C = O acide carboxylique	1680 - 1720	F
C = O ester	1730 - 1750	F
O – H lié alcool	3200 - 3450	F
O – H libre alcool	3600 - 3700	F

- pKa du couple acide-base auquel appartient l'acide caprylique, à 25°C : 4,9
- masse volumique de l'eau : 1 g.mL⁻¹

1 L'acide caprylique

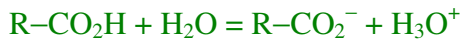
1.1 Recopier la formule topologique de l'acide caprylique et entourer son groupe caractéristique. Nommer la fonction chimique associée.



groupe caractéristique carboxyle associé à la fonction chimique acide carboxylique

1.2 L'acide caprylique, noté R-CO₂H, est naturellement présent dans la noix de coco et est très peu soluble dans l'eau. A 25°C, on dissout 0,68 g d'acide caprylique dans 1,00 L d'eau. Le pH de la solution obtenue est de 3,6.

1.2.1 Ecrire l'équation de la réaction acide-base modélisant la transformation entre l'acide caprylique et l'eau.



1.2.2 Déterminer le taux d'avancement de cette transformation. En déduire si l'acide caprylique est un acide fort ou un acide faible.

avancement maximal

$$x_{\max} = n_i(\text{R-CO}_2\text{H}) = \frac{m(\text{R-CO}_2\text{H})}{M(\text{R-CO}_2\text{H})} = \frac{0,68}{144} = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

avancement final

{ en mol. }	avanct	R-CO ₂ H	+ H ₂ O	= R-CO ₂ ⁻	+ H ₃ O ⁺
état initial	0	n _i (R-CO ₂ H)	grande quantité	0	0
état final	x _f	n _i (R-CO ₂ H) - x _f	grande quantité	x _f	x _f

$$x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_f \cdot V_{\text{sol}} = c^\circ \cdot 10^{-\text{pH}} \cdot V_{\text{sol}} = 1 \cdot 10^{-3,6} \cdot 1,00 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$$

taux d'avancement final d'une transformation

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-4}}{4,7 \cdot 10^{-3}} = 0,053$$

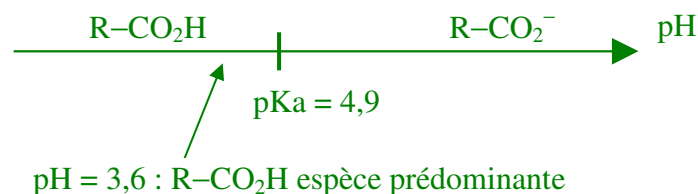
le taux d'avancement final est < 1 donc la réaction n'est pas totale et l'acide caprylique est un acide faible

1.2.3 Représenter le diagramme de prédominance du couple auquel appartient l'acide caprylique. En déduire la forme prépondérante dans la solution préparée.

diagramme de prédominance

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \left(\frac{[\text{R-CO}_2^-]}{[\text{R-CO}_2\text{H}]} \right)$$

$$\text{pH} < \text{pK}_a \rightarrow \log \left(\frac{[\text{R-CO}_2^-]}{[\text{R-CO}_2\text{H}]} \right) < 0 \rightarrow \frac{[\text{R-CO}_2^-]}{[\text{R-CO}_2\text{H}]} < 1 \rightarrow [\text{R-CO}_2^-] < [\text{R-CO}_2\text{H}]$$



2 Synthèse de l'acide caprylique par sonochimie

La synthèse de l'acide caprylique peut être réalisée par sonochimie à partir d'octan-1-ol et d'acide nitrique. Un capteur permet de visualiser le signal à la sortie de l'émetteur d'ultrasons en fonction du temps (figure 1).

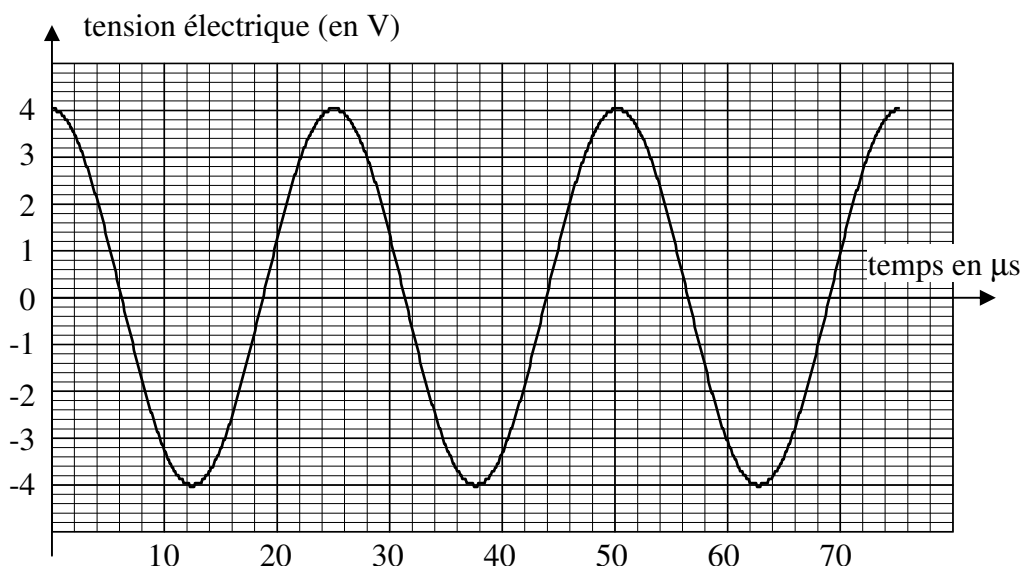
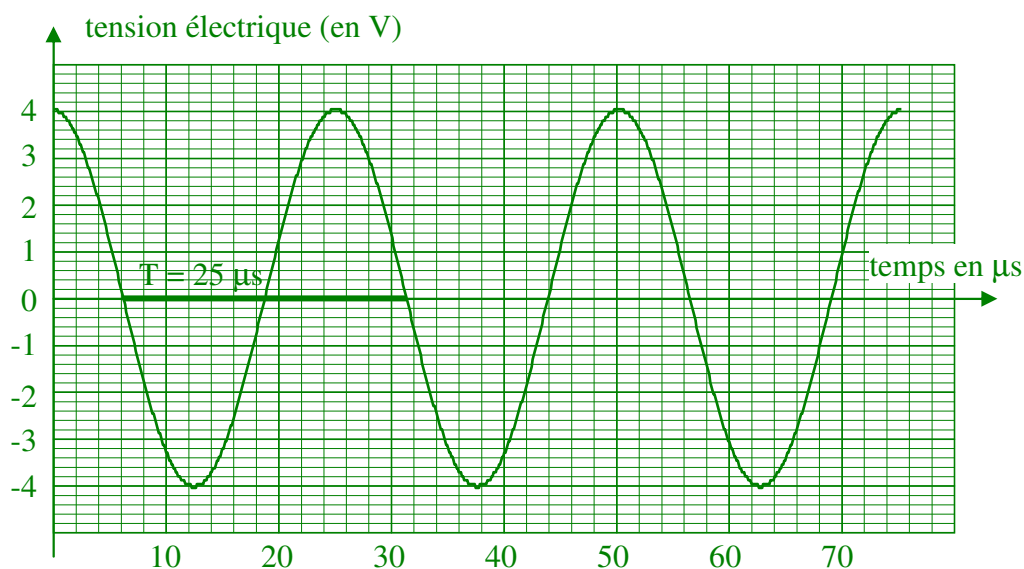


figure 1
évolution de la tension électrique en fonction du temps

2.1 Justifier que ces ultrasons peuvent être utilisés en sonochimie.



$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{25 \cdot 10^{-6}} = 4,0 \cdot 10^4 \text{ Hz} = 40 \text{ kHz}$$

énoncé : sonochimie avec US dont la fréquence doit être comprise entre 20 kHz et 1 MHz

On introduit 6,3 mL d'octan-1-ol et 3,6 mL d'un mélange aqueux d'acide nitrique à 65 % en masse dans un ballon placé dans le bac à ultrasons. La température est maintenue à 25°C. Au bout de vingt minutes, le générateur d'ultrasons est éteint. On ajoute de l'éther diéthylique et on récupère la phase organique. Après ajout de sulfate de magnésium anhydre et filtration de la phase organique, le solvant est évaporé. La masse expérimentale du produit obtenu est égale à 5,5 g.

2.2 Le milieu réactionnel initial comporte deux phases. Donner la nature et la position relative de chacune des phases. Justifier.

énoncé : le milieu réactionnel initial comporte deux phases

on a mélangé deux réactifs :

octan-1-ol ($0,82 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

mélange aqueux d'acide nitrique à 65 % en masse ($1,4 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

les masses volumiques montrent que l'octan-1-ol constitue la phase supérieure et que le mélange aqueux d'acide nitrique constitue la phase inférieure

2.3 Citer deux avantages de la sonochimie.

- réaliser des transformations chimiques à haut rendement en minimiser la quantité de déchets
- permet d'obtenir des produits différents de ceux obtenus sans ultrasons

Afin d'identifier le produit obtenu, on enregistre son spectre IR (figure 2).

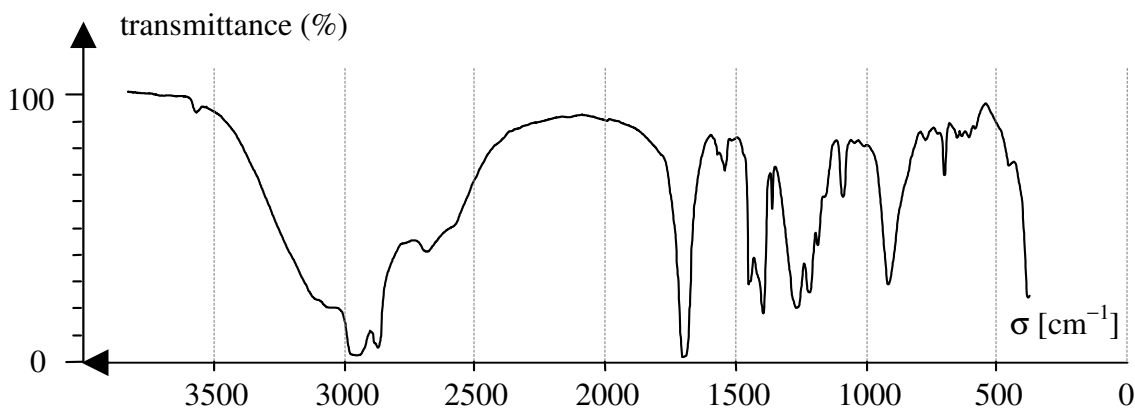
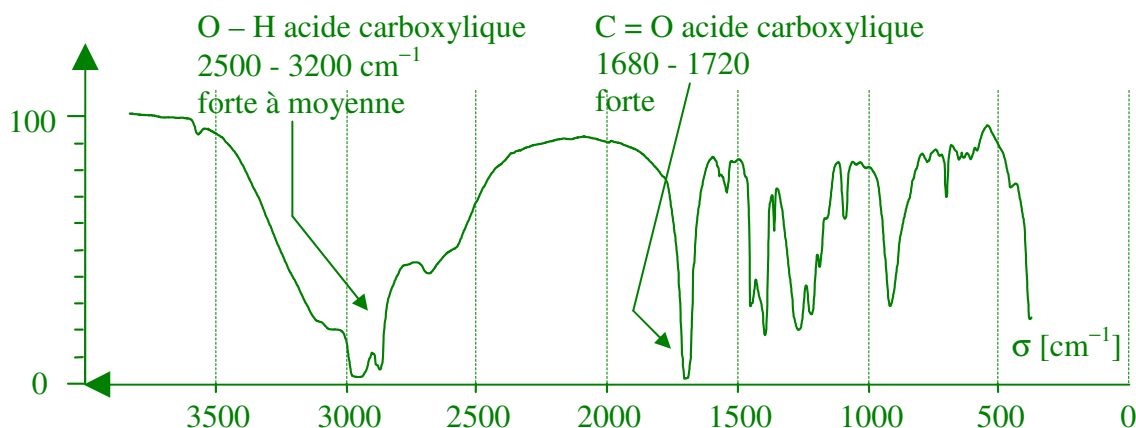


figure 2
spectre IR
du produit
obtenu par
sonochimie

2.4 Montrer que le spectre IR obtenu peut être celui de l'acide caprylique.



on retrouve dans ce spectre les deux pics d'absorption associés aux liaisons O - H et C = O du groupe caractéristique carboxyle

2.5 Calculer le rendement de la synthèse réalisée. Commenter.

énoncé : la masse expérimentale du produit obtenu est égale à 5,5 g

quantité initiale d'octan-1-ol

énoncé : 6,3 mL d'octan-1-ol

$$n_i (\text{octan-1-ol}) = \rho (\text{octan-1-ol}) * V (\text{octan-1-ol}) / M (\text{octan-1-ol})$$

$$n_i (\text{octan-1-ol}) = 0,82 * 6,3 / 130 = 0,040 \text{ mol.}$$

quantité initiale d'acide nitrique

énoncé : 3,6 mL d'un mélange aqueux d'acide nitrique à 65 % en masse

$$n_i (\text{acide nitrique}) = \rho (\text{acide nitrique}) * V (\text{acide nitrique}) * 0,65 / M (\text{acide nitrique})$$

$$n_i (\text{acide nitrique}) = 1,4 * 3,6 * 0,65 / 63 = 0,052 \text{ mol.}$$

avancement maximal

$$x_{\max} = \min \left(\frac{n_i(\text{octan-1-ol})}{1}; \frac{n_i(\text{HNO}_3)}{1} \right) = \min (0,040 ; 0,052) = 0,040 \text{ mol.}$$

tableau d'avancement

{ en mol. }	avanct	octan-1-ol	+ HNO ₃	= acide caprylique
état initial	0	0,040	0,052	0
état maximal	x _{max}	0,040 - x _{max}	0,052 - x _{max}	x _{max}

$$n_{\max}(\text{acide caprylique}) = x_{\max}$$

$$m_{\max}(\text{acide caprylique}) = x_{\max} * M(\text{acide caprylique})$$

$$m_{\max}(\text{acide caprylique}) = 0,040 * 144 = 5,76 \text{ g}$$

rendement de la synthèse

$$\eta = \frac{m_f(\text{acide caprylique})}{m_{\max}(\text{acide caprylique})} = \frac{5,5}{5,76} = 0,95$$

énoncé : avec ultrasons le rendement est > 90%
en accord avec le rendement observé de 95%