

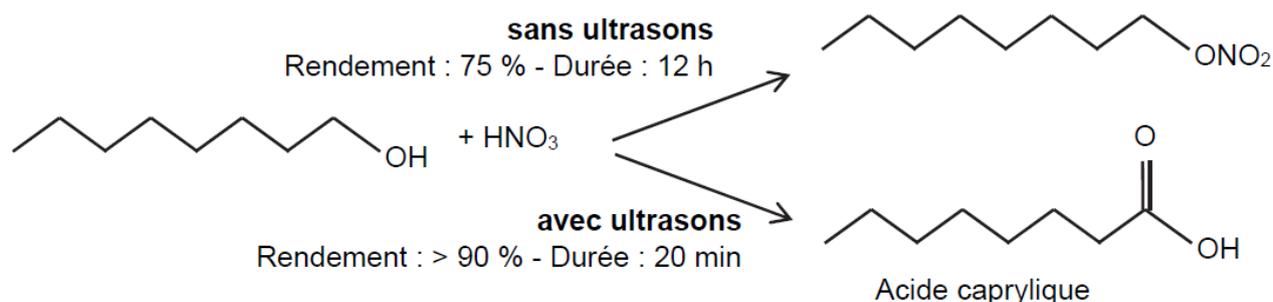
**EXERCICE C : SYNTHÈSE DE L'ACIDE CAPRYLIQUE PAR SONOCHIMIE (5 points)**

**Mots-clés : réactions acide-base ; synthèse organique ; spectroscopie IR**

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 <sup>-1</sup> )	Masse volumique (g·mL <sup>-1</sup> )
octan-1-ol	130	0,82
acide nitrique	63	solution aqueuse à 65 % en masse d'acide nitrique : 1,4
acide caprylique	144	-

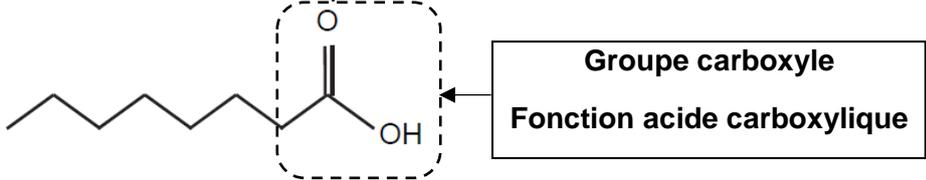
- données de spectroscopie IR :

Liaison	Nombre d'onde (cm <sup>-1</sup> )	Intensité (F : forte – m : moyenne)
C = O cétone ou aldéhyde	1650 - 1730	F
C <sub>tri</sub> – 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 <sub>lié</sub> Alcool	3200 - 3450	F
O – H <sub>libre</sub> alcool	3600 - 3700	F

- pK<sub>A</sub> du couple acide-base auquel appartient l'acide caprylique, à 25°C : 4,9
- Masse volumique de l'eau : 1 g·mL<sup>-1</sup>

# 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-CO<sub>2</sub>H, est naturellement présent dans la noix de coco et est très peu soluble dans l'eau. À 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. Écrire 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.

Taux d'avancement :  $\tau = \frac{x_f}{x_{\max}}$

Or :  $x_f = n_f(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times V_{\text{sol}}$  avec  $V_{\text{sol}} = 1,00 \text{ L}$  et  $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = c^0 \times 10^{-\text{pH}}$

$x_f = c^0 \times 10^{-\text{pH}} \times V_{\text{sol}}$  avec  $c^0 = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  la concentration standard.

En considérant la transformation totale, l'eau étant en excès, l'acide caprylique est le réactif limitant.

Par conséquent :  $n_0(\text{acide caprylique}) - x_{\max} = 0$ .

$$x_{\max} = n_0(\text{acide caprylique}) = \frac{m}{M}$$

$$\tau = \frac{c^0 \times 10^{-\text{pH}} \times V_{\text{sol}} \times M}{m} \approx 5,3 \times 10^{-2} = 0,053.$$

```
1*10^(-3,6)*1.00
*144/0,68
.0531928891
```

Comme  $\tau < 1$  la transformation n'est pas totale et l'acide caprylique est un acide faible dans l'eau.

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



Comme  $\text{pH} < \text{pK}_A$ , la forme acide R-CO<sub>2</sub>H prédomine dans la solution.

## 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).

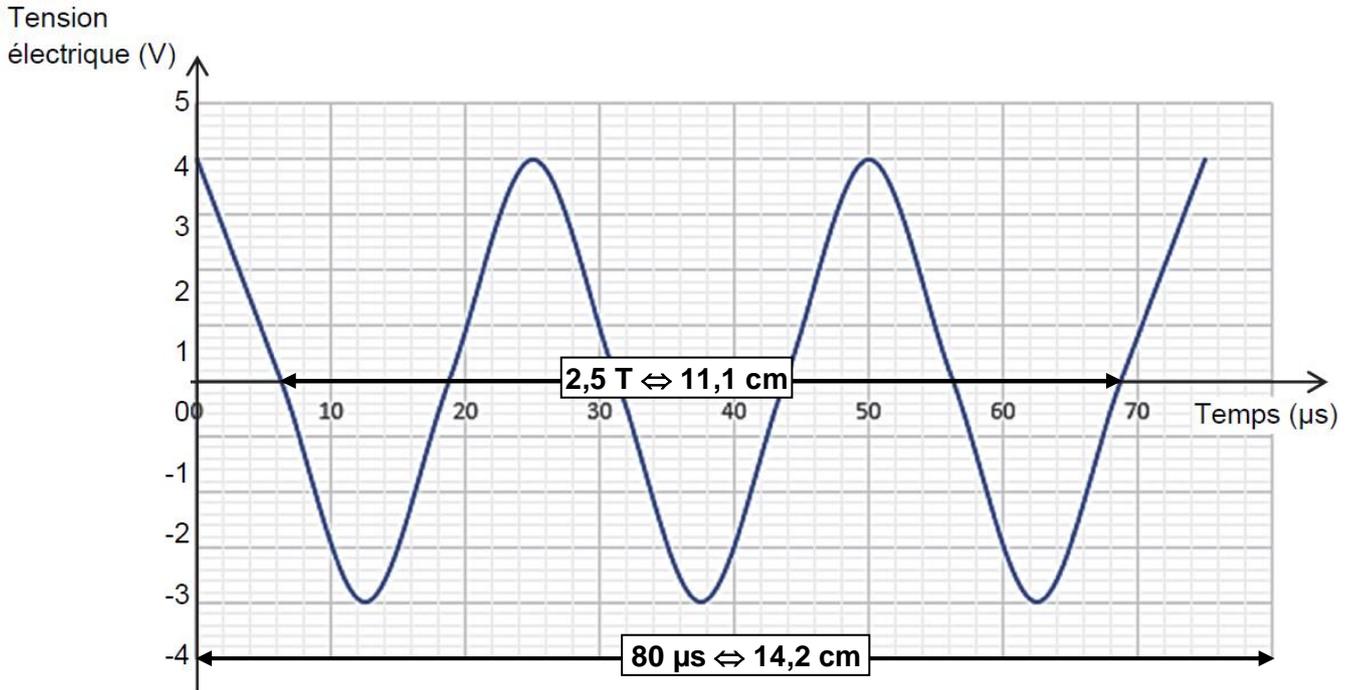


Figure 1. Évolution de la tension électrique en fonction du temps

2.1. Justifier que ces ultrasons peuvent être utilisés en sonochimie.

**Déterminons la fréquence  $f$  de la tension électrique.**

$$2,5 T \Leftrightarrow 11,1 \text{ cm}$$

$$80 \mu\text{s} \Leftrightarrow 14,2 \text{ cm}$$

$$\text{Donc : } 2,5 \times T = \frac{80 \mu\text{s} \times 11,1 \text{ cm}}{14,2 \text{ cm}} \text{ soit } T = \frac{80 \mu\text{s} \times 11,1 \text{ cm}}{2,5 \times 14,2 \text{ cm}} = 25 \mu\text{s} = 25 \times 10^{-6} \text{ s}$$

$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{25,01... \times 10^{-6}} \text{ Hz} = 40 \times 10^3 \text{ Hz} = 40 \text{ kHz.}$$

```
80*11.1/(2.5*14.2)
25.01408451
1/(Anse^-6)
39977.47748
```

**La fréquence est comprise entre 20 kHz et 1 MHz. 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.

**L'octan-1-ol a une masse volumique inférieure à celle de l'acide nitrique :  $0,68 < 1,4$ .**

**L'octan-1-ol est donc la phase supérieure et l'acide nitrique la phase inférieure.**

2.3. Citer deux avantages de la sonochimie.

**Transformation à haut rendement : rendement supérieur à 90 % avec au lieu de 75 % sans ;**

**Transformation plus rapide : 20 min au lieu de 12 h. (voir figure 1).**

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

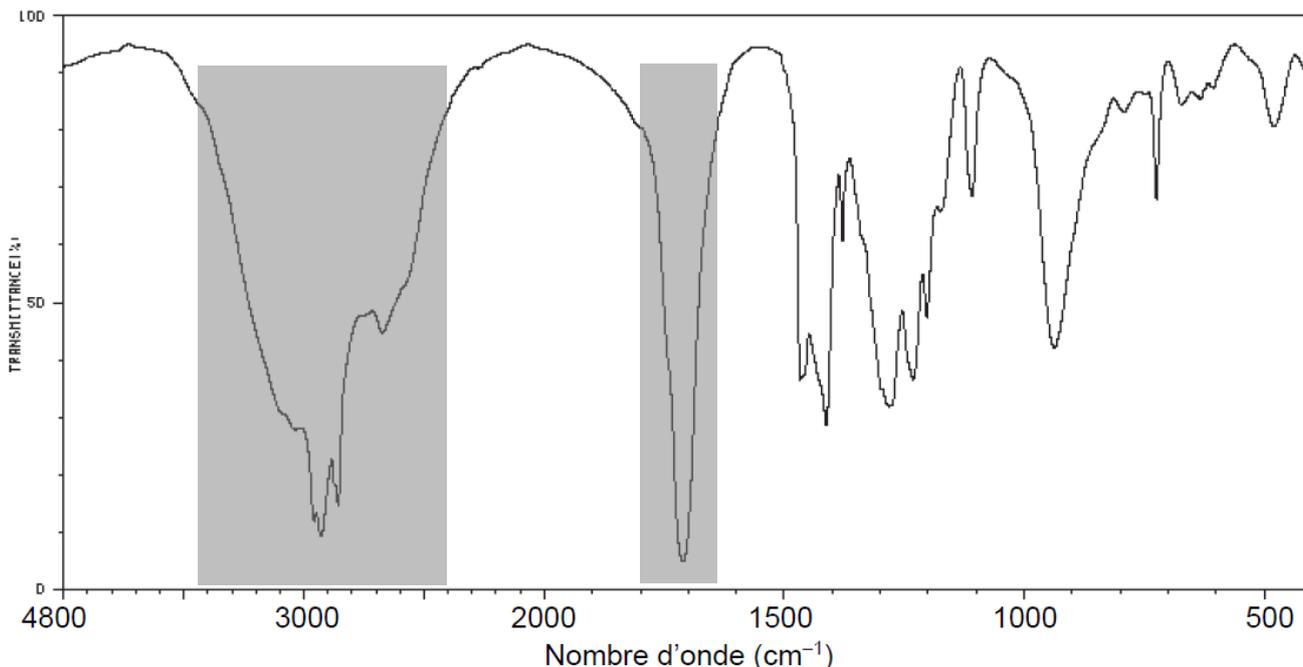


Figure 2. Spectre IR du produit obtenu par sonochimie

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

On observe :

- Une bande forte et large entre 2400 et 3400  $\text{cm}^{-1}$  associée à la liaison O – H acide carboxylique ;
- Une bande forte et fine centrée sur 1700  $\text{cm}^{-1}$  associée à la liaison C = O acide carboxylique. Le spectre IR peut être celui de l'acide caprylique.

2.5. Calculer le rendement de la synthèse réalisée. Commenter.

$$\text{Rendement} : \eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} \text{ avec } m_{\text{exp}} = 5,5 \text{ g.}$$

Pour déterminer  $m_{\text{max}}$ , il faut identifier le réactif limitant.

Quantité initiale d'octan-1-ol :

$$n_0(\text{octan-1-ol}) = \frac{\rho \times V}{M(\text{ol})} = \frac{0,82 \times 6,3}{130} \text{ mol} = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$0.82 * 6.3 / 130 = 0.0397384615$$

Valeur exacte stockée en mémoire.

Quantité initiale d'acide nitrique :

$$P_m(\text{acide nitrique}) = \frac{m(\text{acide nitrique})}{m_{\text{sol}}} = \frac{m}{m_{\text{sol}}} = 0,65$$

La masse  $m$  d'acide nitrique correspondant au volume  $V_{\text{sol}} = 3,6 \text{ mL}$  de solution d'acide nitrique de masse volumique  $\rho_{\text{sol}} = 1,4 \text{ g.mL}^{-1}$  est :

$$m = P_m \times m_{\text{sol}} = P_m \times \rho_{\text{sol}} \times V_{\text{sol}}$$

$$0.65 * 1.4 * 3.6 / 63 = 0.052$$

$$n_0(\text{acide nitrique}) = \frac{P_m \times \rho_{\text{sol}} \times V_{\text{sol}}}{M(\text{an})} = \frac{0,65 \times 1,4 \times 3,6}{63} \text{ mol} = 5,2 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Comme  $\frac{n_0(\text{octan-1-ol})}{1} < \frac{n_0(\text{acide nitrique})}{1}$  alors l'octan-1-ol est le réactif limitant.

Ainsi la quantité maximale  $n_{\text{max}}$  d'acide caprylique que l'on peut former est :

$$n_{\text{max}} = n_0(\text{octan-1-ol}) = 4,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

La masse maximale  $m_{\text{max}}$  d'acide caprylique que l'on peut former est :

$$m_{\text{max}} = n_{\text{max}} \times M(\text{ac}) = n_0(\text{octan-1-ol}) \times M(\text{ac}).$$

Finalemment le rendement s'écrit :  $\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{n_0(\text{octan-1-ol}) \times M(\text{ac})}$

Soit  $\eta = \frac{5,5}{3,97 \dots \times 10^{-2} \times 144} = 0,96 = 96 \%$ .

Rendement supérieur à 90 % comme indiqué dans la figure 1.

```
5.5/(0.039738461
5*144)
.9611455251
```