

Avant d'aborder le chapitre EN AUTONOMIE

LES ACQUIS INDISPENSABLES

- La **quantité de matière** n d'une espèce chimique est donnée par la relation :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot V}{M}$$

masse d'un échantillon (en g) masse volumique de l'espèce chimique (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

(en mol) volume de l'échantillon (en cm^3)

masse molaire de l'espèce chimique (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

- La **valeur de l'avancement final** d'une transformation chimique est déterminée par les quantités de matière des réactifs à l'état initial du système et par la stoechiométrie de la réaction.

1^{re} Enseignement de spécialité

- Un **protocole de synthèse** se décline en 4 étapes : les conditions de mise en œuvre de la synthèse, les méthodes d'isolement et de purification du produit recherché, et son identification

- Le **rendement** R d'une synthèse chimique est l'un des indicateurs de son efficacité.

$$R = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{attendue}}} \times 100$$

quantité de matière de produit obtenu (en mol)

(%)

quantité de matière de produit attendue (en mol)

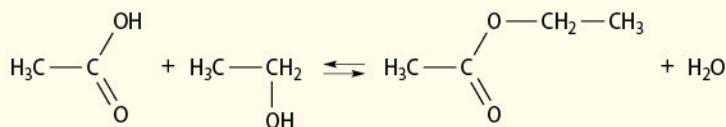
POUR VÉRIFIER LES ACQUIS

Pour chaque situation, rédiger une réponse qui explique en quelques lignes le raisonnement.



SITUATION 1

On réalise la synthèse de l'éthanoate d'éthyle selon cette réaction :

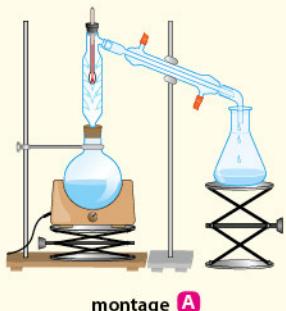


Quel est le rendement de la synthèse si on obtient 5,5 g d'éthanoate d'éthyle à l'issue du chauffage à reflux d'un mélange équimolaire de 0,10 mol d'acide éthanoïque et de 0,10 mol d'éthanol ?

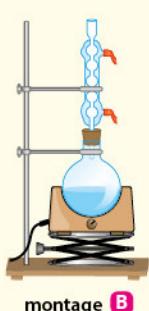
Donnée : $M(\text{éthanoate d'éthyle}) = 88 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

SITUATION 2

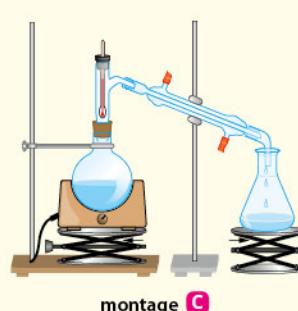
Pour accélérer une transformation, on peut chauffer le milieu réactionnel à reflux.



montage A



montage B



montage C

Lequel de ces trois montages convient-il de choisir ?



en synthèse organique

9

CHIMIE

À quelles questions le chimiste doit-il répondre pour optimiser une synthèse chimique ?

► EXERCICE 33



NOTIONS ET CONTENUS

- ▶ Familles fonctionnelles des esters, amines, amides et halogénoalcanes, et formules topologiques associées.
- ▶ Squelettes carbonés insaturés, cycliques.
- ▶ Isomérie de constitution.
- ▶ Polymères.
- ▶ Optimisation de la vitesse de formation d'un produit et du rendement d'une synthèse.
- ▶ Stratégie de synthèse conduisant à la modification de groupes caractéristiques ou de chaîne carbonée, ou à une polymérisation.
- ▶ Protection/déprotection de fonction.
- ▶ Synthèses écoresponsables.

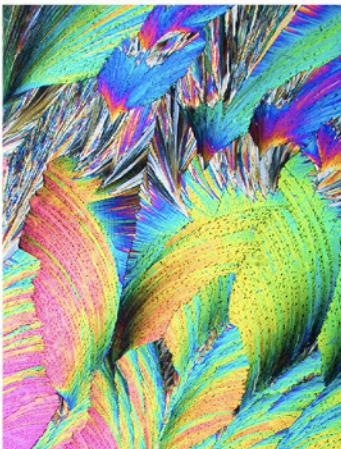
CAPACITÉS EXPÉRIMENTALES

- ▶ Mettre en œuvre un protocole de synthèse pour étudier l'influence de la modification des conditions expérimentales sur le rendement ou la vitesse.
► Activité 2
- ▶ Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.
► Activités 1 et 2

Synthèse de l'acide hippurique

Le métabolisme d'élimination des composés du benzène dans l'organisme conduit à la synthèse de l'acide hippurique éliminé dans les urines. On se propose de réaliser, au laboratoire, la synthèse de l'acide hippurique.

Cristaux d'acide hippurique, observés en microscopie optique (lumière polarisée). ▶

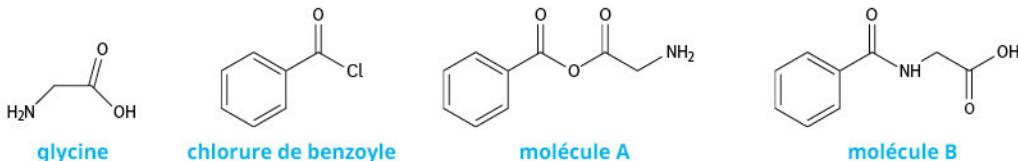


PARTIE 1 Étude de la réaction

DOC 1 Réaction de synthèse de l'acide hippurique

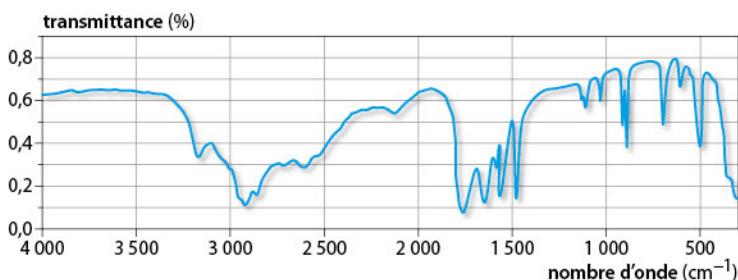
Au laboratoire, on synthétise l'acide hippurique, ou acide benzoylaminoacétique, par réaction de la glycine avec le chlorure de benzoyle.

L'examen de la réactivité des fonctions chimiques portées par chacun des deux réactifs, laisse présager la possibilité de la formation de deux produits, A et B.

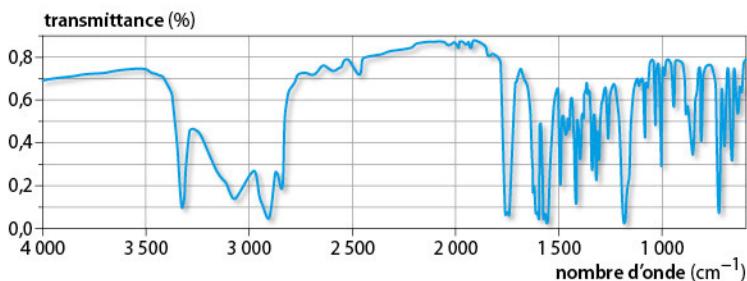


Néanmoins, l'analyse spectrale infrarouge du produit de synthèse purifié montre qu'une seule espèce chimique s'est réellement formée.

Spectre IR de la glycine



Spectre IR de l'acide hippurique



EXPLOITATION ET ANALYSE

1 Nommer les fonctions chimiques présentes dans la molécule de glycine.

donnée en rabat v de couverture, déterminer laquelle des molécules A ou B est l'acide hippurique.

2 a. Pour les molécules A et B possiblement formées, préciser la fonction chimique de la glycine qui n'a pas été modifiée et celle qui a réagi et disparu.

b. Écrire l'équation de la réaction de synthèse de l'acide hippurique à partir de la glycine et du chlorure de benzoyle

b. Nommer la fonction chimique qui a été formée dans la molécule B.

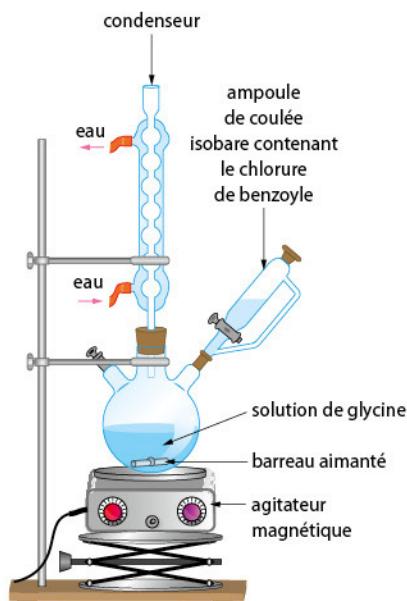
b. Identifier le sous-produit formé.

3 En comparant les spectres IR de la glycine et de l'acide hippurique et en utilisant la table des bandes IR,

5 Pour quelle raison peut-on dire que le chlorure de benzoyle est un réactif chimiosélectif ?

PARTIE 2 Synthèse de l'acide hippurique

DOC 2 Dispositif expérimental



PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

- Dans un ballon bicol de 250 mL, dissoudre 2,5 g de glycine dans 60 mL de soude à $2,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, volume mesuré à l'éprouvette graduée.
- Équiper le ballon d'un réfrigérant à eau, d'un système d'agitation magnétique et d'une ampoule de coulée isobare (doc. 2).
- Ouvrir la circulation d'eau, puis ajouter goutte à goutte par l'ampoule de coulée 4,5 mL de chlorure de benzoyle de masse volumique $1,21 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, tout en agitant vigoureusement.
- À la fin de l'addition, maintenir l'agitation pendant 15 min.
- En soulevant le réfrigérant, introduire dans le ballon environ 5 g de glace pilée. Ajouter doucement, par l'ampoule de coulée, 10 mL d'acide chlorhydrique concentré : des cristaux apparaissent.
- Mesurer le pH du milieu réactionnel et poursuivre l'ajout d'acide jusqu'à ce que $\text{pH} < 4$.
- Refroidir le ballon dans un bain d'eau glacée.
- Sous pression réduite, filtrer le produit cristallisé, puis le laver à l'eau glacée. Répéter l'opération de lavage avec 5 mL d'éthoxyéthane.
- Récupérer le solide dans un bêcher.
- Recristalliser à l'eau chaude le produit obtenu.
- Laisser refroidir à température ambiante, puis dans un bain d'eau glacée.
- Filtrer le produit recristallisé sous pression réduite.
- Sécher à l'étuve réglée à 130°C .

GESTE
ECE
n° 4

bordas
Flash
PAGE

vidéo

DOC 3 Quelques données sur les réactifs et produits

Nom et formule	Glycine	Acide benzoïque	Chlorure de benzoyle	Acide hippurique
Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	75,1	122	141	179
Solubilité	<ul style="list-style-type: none"> Peu soluble dans l'eau. Soluble dans les solutions aqueuses basiques. 	<ul style="list-style-type: none"> Très peu soluble à froid dans l'eau. Soluble à froid dans l'éthoxyéthane. 		<ul style="list-style-type: none"> Peu soluble à froid dans l'eau, soluble à chaud. Très peu soluble dans l'éthoxyéthane.

EXPÉRIENCE ET EXPLOITATION

- Mettre en œuvre le protocole proposé.
- Calculer les quantités de matière de chacun des deux réactifs introduits.
- En supposant la réaction totale, quelle masse d'acide hippurique obtiendra-t-on à l'issue de la synthèse ?
- Lors de cette synthèse, conduite en milieu basique, se forme en réalité l'ion hippurate. Ecrire l'équation de la réaction acide-base qui conduit à la formation d'acide hippurique par action de l'acide chlorhydrique sur sa base conjuguée.
- Lors de cette étape, une réaction parasite peut avoir lieu : l'hydrolyse du chlorure de benzoyle en acide benzoïque. Écrire l'équation de cette réaction.

- En s'aidant du document 3, expliquer pourquoi, lors du lavage des cristaux, on parvient à séparer l'acide hippurique de l'acide benzoïque.

CONCLUSION

- Calculer le rendement de la synthèse réalisée.

Je réussis si...

- Je sais mettre en œuvre un protocole.
- Je sais calculer un rendement.
- Je sais justifier les étapes d'une synthèse organique.

2. ACTIVITÉ EXPÉRIMENTALE

TP

COMPÉTENCES :

(RÉA) Utiliser un modèle

(VAL) Confronter un modèle à des résultats expérimentaux

Synthèses comparées d'une espèce odorante

Le benzoate de méthyle est un des constituants de diverses huiles essentielles d'œillet ou d'ylang-ylang. Comment améliorer le rendement de sa synthèse au laboratoire ?

PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

- Dans un ballon, introduire :
 - les réactifs de la synthèse (doc. 1) ;
 - 1 mL d'acide sulfurique concentré qui joue le rôle de catalyseur, à l'aide d'une pipette compte-gouttes ;
 - quelques grains de pierre ponce.
- Chauder à reflux pendant 60 min (doc. 2).
- Retirer le ballon du montage, le laisser refroidir à l'air libre, puis dans un bain d'eau froide.
- Verser son contenu dans une ampoule à décanter contenant 50 mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure de sodium.

Deux phases non miscibles apparaissent.

Agiter, dégazer, puis laisser décanter.

Éliminer la phase aqueuse.

- Laver la phase organique avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium. Agiter tout en dégazant régulièrement jusqu'à ce que l'effervescence cesse.

Éliminer la phase aqueuse.

- Recueillir la phase organique dans un bêcher et introduire une pointe de spatule de sulfate de magnésium anhydre.

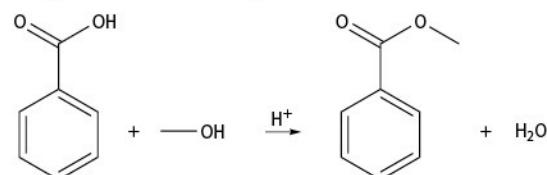
- Filtrer et recueillir le filtrat dans un erlenmeyer propre et sec.

Déterminer la masse d'ester obtenue.

GESTE
ECE
n° 4

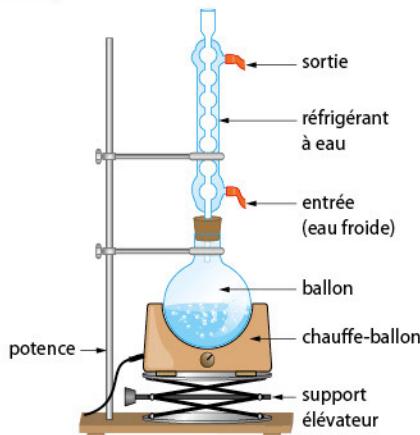
GESTE
ECE
n° 5

DOC 1 La réaction de synthèse



	Expérience A	Expérience B
Acide benzoïque	12,2 g	12,2 g
Méthanol	4,00 mL	40,0 mL

DOC 2 Dispositif expérimental



DOC 3 Quelques données sur les réactifs et produits

Composés	Acide benzoïque	Méthanol	Benzoate de méthyle
Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	122	32	136
Masse volumique (en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	1,3	0,80	1,1
Solubilité dans l'eau salée	Très faible	Forte	Nulle

EXPÉRIENCE ET EXPLOITATION

- Mettre en œuvre l'expérience A ou l'expérience B.
- Calculer les quantités de matière de chacun des réactifs introduits.
- a. Représenter l'ampoule à décanter et les deux phases en présence dont on justifiera les positions.
b. Pour quelle raison introduit-on de l'eau salée ?
c. Quel est le rôle de la solution d'hydrogénocarbonate de sodium introduite ? Écrire l'équation de la réaction acide-base sachant que les couples intervenant sont : $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O}(\ell)$ / $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}(\text{aq})$ / $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^-(\text{aq})$.
- Déterminer le rendement de la synthèse réalisée.

CONCLUSION

- De l'étude des rendements comparés des expériences A et B, déduire une méthode permettant d'augmenter le rendement de la synthèse réalisée.

Je réussis si...

- Je suis capable de mettre en œuvre un protocole.
- Je sais calculer un rendement.
- Je sais identifier un paramètre expérimental favorisant le rendement d'une transformation.

3. DÉMARCHE D'INVESTIGATION

COMPÉTENCES :

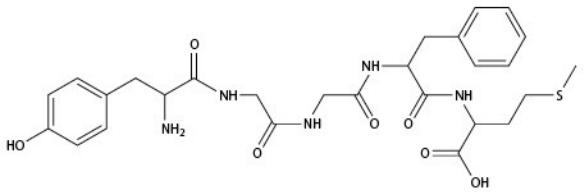
(RÉA) Utiliser un modèle

(VAL) Confronter un modèle à des résultats expérimentaux

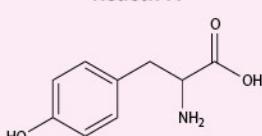
Stratégie de synthèse organique

SITUATION-PROBLÈME

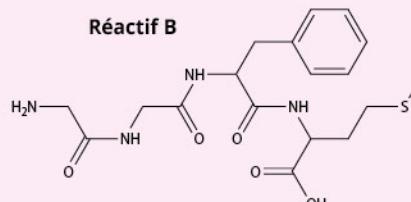
La Met-enképhaline, appelée aussi Tyr-Gly-Gly-Phe-Met, est un petit polypeptide constitué de cinq acides alpha-aminés. Elle fut une des premières endorphines identifiées dans les années 70 et permet de diminuer substantiellement la douleur du fait de son pouvoir analgésique supérieur à celui de la morphine. On envisage ici la dernière étape de sa synthèse à partir des deux réactifs suivants :



Réactif A



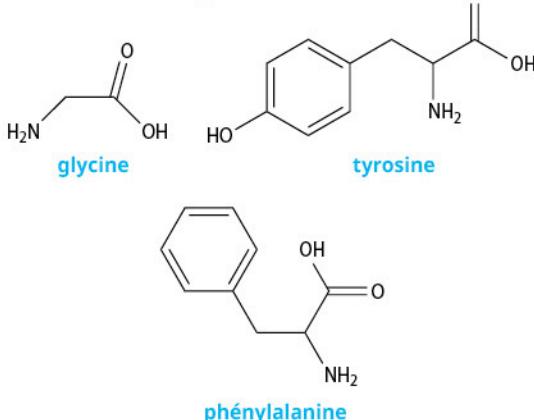
Réactif B



Quelle stratégie mettre en place pour obtenir exclusivement de la Met-enképhaline à partir des réactifs A et B ?

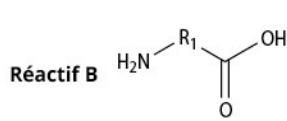
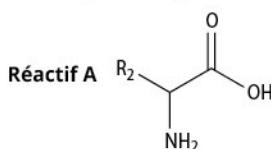
HYPOTHÈSE Proposer une hypothèse en la justifiant.

DOC 1 Quelques acides alpha-aminés présents dans l'organisme



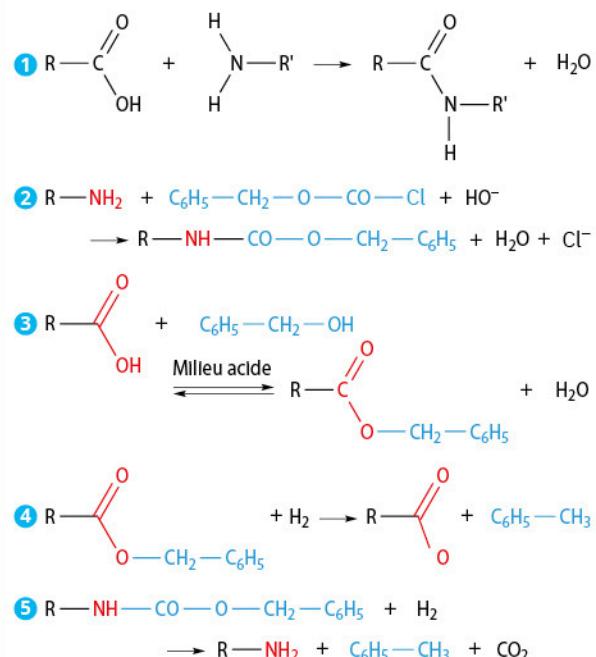
PISTES DE RÉSOLUTION

- Quels sont les deux groupes caractéristiques portés par les acides alpha-aminés ?
- La liaison peptidique qui se forme entre deux acides alpha-aminés (doc. 2, réaction ①) est en fait une fonction chimique. Laquelle ?
- a. Donner la formule des quatre polypeptides qu'il est possible d'obtenir à partir des réactifs A et B, que l'on notera plus simplement ici :



- Identifier la Met-enképhaline.

DOC 2 Banque de réactions



CONCLUSION

- À partir des réactifs A et B, proposer une suite de transformations chimiques à mettre en place afin de réaliser la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline.

Je réussis si...

- Je sais identifier des étapes de protection/déprotection de fonctions dans une banque de données.
- Je sais justifier l'intérêt de ce type d'étape.
- Je suis capable d'élaborer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce chimique à partir d'une banque de réactions.

1 Structure et propriétés

► Formule topologique

La **formule topologique** est un mode de représentation simplifié des molécules organiques : on ne représente pas les atomes de carbone et d'hydrogène à l'exception de ceux liés à un hétéroatome (O, N, ...). Les **liaisons covalentes** sont représentées par des traits (FIG. 1).

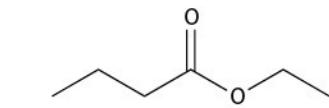


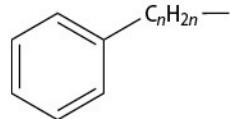
FIG. 1 Formule topologique du butanoate d'éthyle, un arôme à l'odeur fruitée d'ananas.

► Familles fonctionnelles

Les composés organiques peuvent être regroupés en différentes **familles ou fonctions chimiques** (FIG. 2) (FICHE MÉTHODE p. 550).

Formule	Nom de la famille	Exemple
	ester	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_3$ éthanoate de méthyle
	amine	$\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$ méthanamine
	amide	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$ éthanamide
	halogéno-alcan	$\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$ bromométhane

◀ **FIG. 2** Les familles de composés organiques. R, R' et R'' désignent l'atome H, des groupes alkyles $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ou encore :



et X est un halogène.

Isomères de chaînes

(squelette carboné différent)

Isomères de position

(position différente d'un groupe caractéristique ou d'une insaturation)

Isomères de fonction

(groupes caractéristique différents)

FIG. 3 Isoméries de constitution.

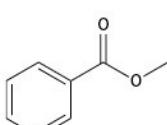
► Squelettes carbonés et isomérie de constitution

Les atomes de carbone sont liés les uns aux autres pour former des squelettes carbonés qui peuvent être linéaires, ramifiés ou cycliques.

Un **squelette carboné** saturé ne possède que de simples liaisons C—C. Il est insaturé s'il compte au moins une liaison multiple (double ou triple) entre deux atomes de carbone.

EXEMPLE

Le squelette carboné du benzoate de méthyle, utilisé dans l'industrie des parfums, est cyclique et insaturé.



Des **isomères de constitution** sont des molécules de même formule brute, mais avec un enchaînement d'atomes différent : leurs formules développées ou semi-développées sont différentes (FIG. 3), donc leurs propriétés physiques, chimiques et biologiques sont différentes.

► Polymères

Les **polymères** sont des macromolécules, répétitions d'un motif élémentaire : le monomère (FIG. 4).

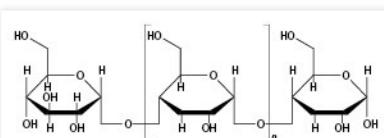


FIG. 4 L'amylose, dont le monomère est la molécule de glucose, est l'un des polymères naturels constitutifs de l'amidon.

2 Optimisation d'une synthèse

► Augmenter la vitesse de formation

■ Un des enjeux lors d'une synthèse chimique peut être d'augmenter la vitesse de formation du produit recherché. Il conviendra alors d'agir sur les facteurs cinétiques :

- la température et la concentration des réactifs ;
- l'état de division des réactifs, la nature du solvant (FIG. 5) qui, en favorisant la rencontre entre les espèces qui réagissent, permettent également une diminution du temps de demi-réaction, donc de la durée de la transformation ;
- l'usage d'un catalyseur conduisant à la formation d'intermédiaires réactionnels plus réactifs.

► Améliorer le rendement

Le **rendement** d'une synthèse chimique est l'un des critères permettant d'apprécier son efficacité. Il est défini par :

$$\text{rendement (\%)} \rightarrow R = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{attendue}}} \times 100$$

quantité de matière de produit obtenue (en mol)

quantité de matière de produit attendue (en mol)

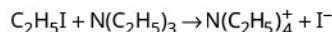
■ Le **choix d'un réactif** plutôt qu'un autre est susceptible d'influencer le rendement d'une synthèse, tout comme celui **d'un catalyseur** plus ou moins sélectif (FIG. 6).

■ Lors d'un équilibre chimique, le **quotient de réaction** dépend des concentrations des réactifs (A et B) et des produits (C et D), il s'écrit :

$$Q_r = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

■ Quelles que soient les conditions initiales, un **système tend toujours** vers un même état d'équilibre caractérisé par sa **constante d'équilibre K(T)** à une température donnée. Ainsi, modifier le quotient de réaction revient également à influencer le sens d'évolution d'un système chimique.

Conformément au critère d'évolution spontanée d'un système hors équilibre chimique, l'**introduction d'un excès d'un réactif** ou l'**élimination d'un produit** (FIG. 7) du milieu réactionnel conduit à l'**augmentation du rendement** d'une synthèse.



Solvant	Vitesse relative à 100 °C
Hexane	1
Benzène	80
Chlorobenzène	332
Acétone	530
Nitrobenzène	2 766

FIG. 5 Influence de la nature du solvant sur la vitesse de formation d'un produit.

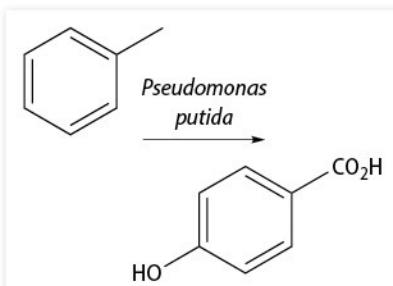


FIG. 6 L'action de *Pseudomonas putida*, un biocatalyseur, sur le toluène, conduit avec une sélectivité de 99 % à la production d'acide para-hydroxybenzoïque, monomère de la préparation des polyesters. C'est une alternative à la voie chimique énergivore et peu sélective.

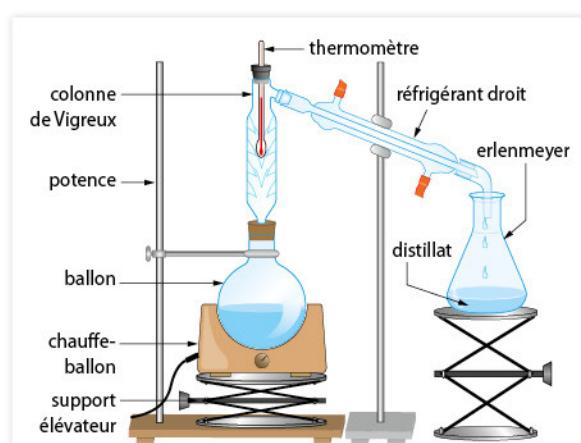


FIG. 7 Le montage de distillation permet d'éliminer un produit au cours de sa formation.

3 Stratégies de synthèse multi-étapes

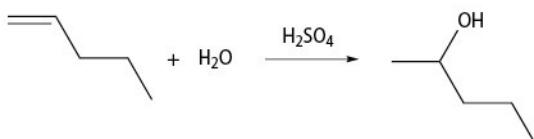
► Modifier la structure d'une molécule

■ Lors d'une synthèse, la transformation d'une molécule peut concerner l'un de ses groupes caractéristiques et/ou sa chaîne carbonée. On peut classer les réactions à partir de l'examen de la nature des réactifs et des produits.

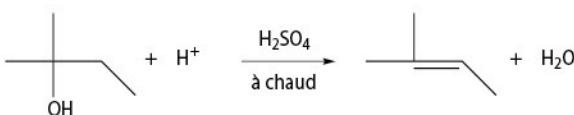
Lors d'une **réaction de substitution**, un atome ou un groupe d'atomes du réactif d'intérêt est **remplacé** par un autre atome ou groupe d'atomes.

EXEMPLE

Une **réaction d'addition** implique généralement une molécule contenant au moins une **insaturation** dans sa chaîne carbonée : le produit obtenu contient tous les atomes de tous les réactifs.

EXEMPLE

Lors d'une **réaction d'élimination**, le réactif d'intérêt cède des atomes portés par des carbones adjacents et il apparaît une **insaturation** dans sa chaîne **ou** une **cyclisation** de celle-ci.

EXEMPLE

■ Selon le type de réactif utilisé pour réagir avec un composé organique, on pourra également distinguer les réactions d'oxydo-réduction des réactions acide-base.

■ Une synthèse peut également conduire à la formation d'un polymère : on parle alors de **polymérisation** (FIG. 8).

► Protection et déprotection de fonction

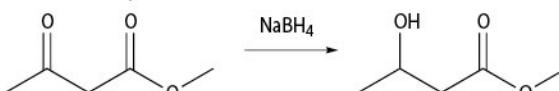
■ Un réactif est dit **chimiosélectif** s'il ne réagit qu'avec un groupe caractéristique.

EXEMPLE

- Le réducteur LiAlH_4 réduit indifféremment les cétones et les esters en alcools :



- Le réducteur NaBH_4 réduit les cétones en alcools, sans agir sur les esters :



Ce réducteur est chimiosélectif.

Lorsqu'une molécule possède plusieurs groupes fonctionnels et en l'absence de réactif chimiosélectif, il est nécessaire, au cours d'une synthèse, de **protéger les fonctions** que l'on ne souhaite pas modifier (FIG. 9).

Une étape de déprotection est alors nécessaire après la réaction.

► Synthèses écoresponsables

■ La réalisation des synthèses écoresponsables de composés organiques implique la recherche de réactifs, solvants, catalyseurs et protocoles minimisant les apports d'énergie et les déchets et augmentant la vitesse, la sélectivité et le rendement. C'est le sens de la « chimie verte » théorisée dans les années 1990 (FIG. 10).

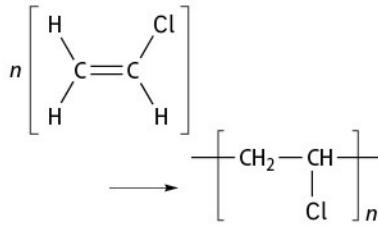


FIG. 8 Synthèse du polychlorure de vinyle (PVC) par polymérisation.

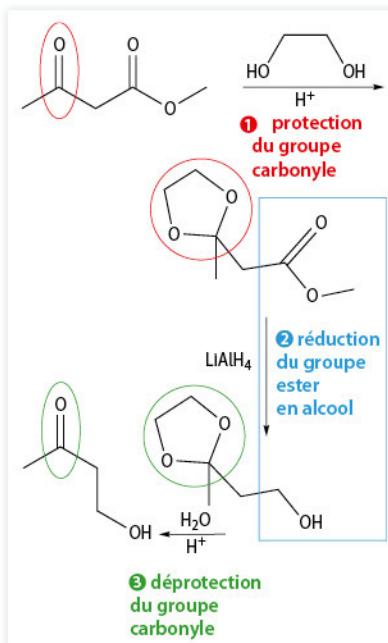


FIG. 9 Utilisation d'un groupe protecteur, puis déprotection.

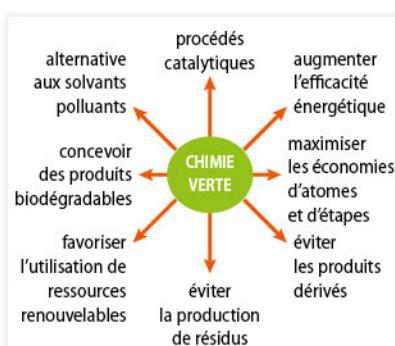
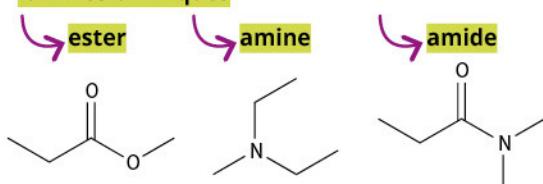


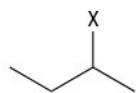
FIG. 10 Quelques principes de la chimie verte.

1 Structure et propriétés

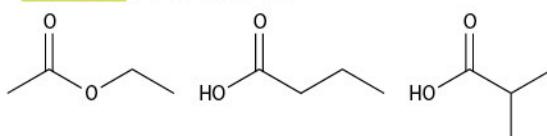
Formules topologiques des familles chimiques



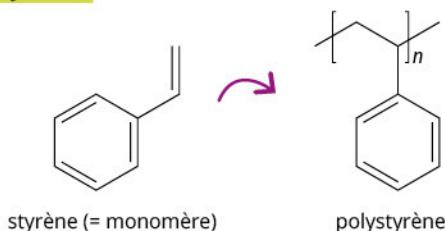
halogénoalcane



Isomères de constitution

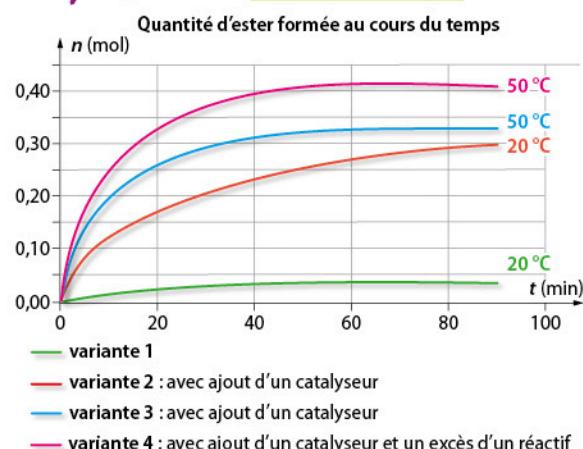


Polymères

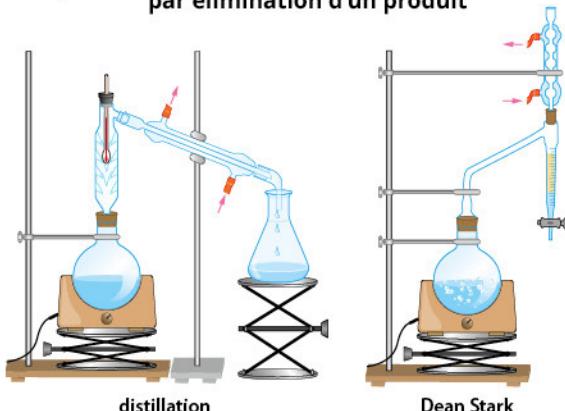


2 Optimisation d'une synthèse

Augmenter la vitesse de réaction

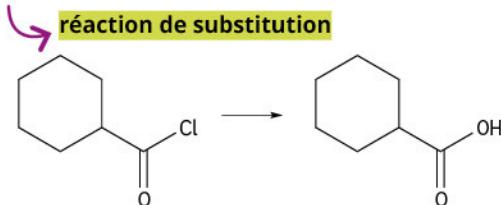
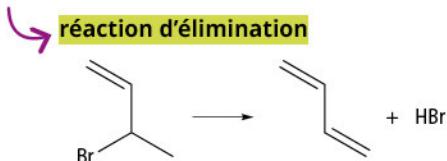
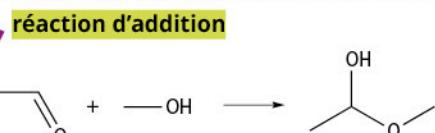


Augmenter le rendement de la synthèse par élimination d'un produit

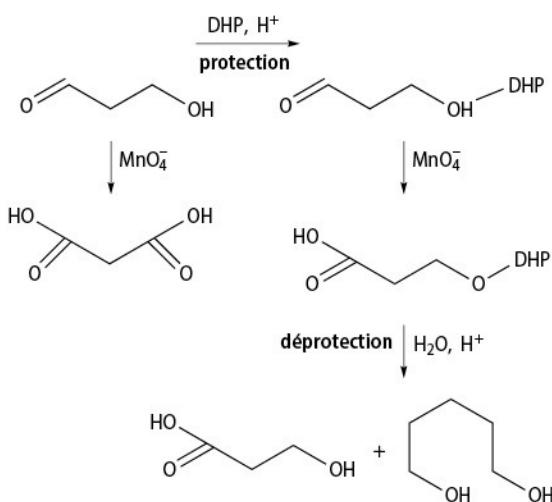


3 Stratégies pour une synthèse multi-étapes

Modification de la structure d'une molécule



Protection / déprotection de la fonction alcool par le DiHydroPyrane



EXERCICES

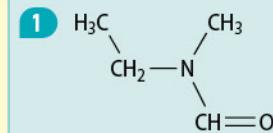
Vérifier l'essentiel

EN AUTONOMIE

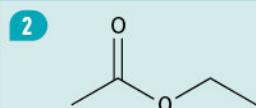
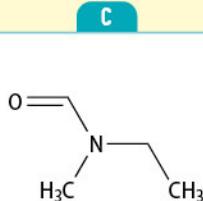
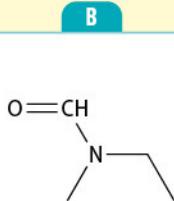
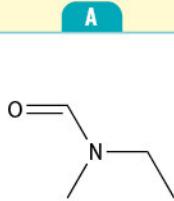
Pour chaque question, choisir la ou les bonnes réponses. ➔ **SOLUTIONS EN PAGE 593**



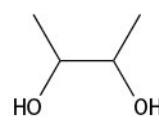
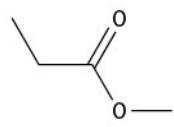
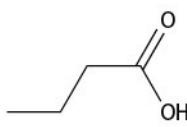
1 Structure et propriétés



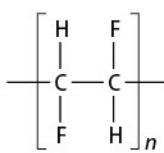
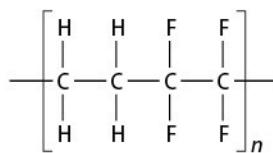
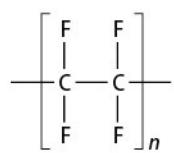
La représentation topologique de cette molécule est :



Un isomère de cette molécule est :



La molécule est le monomère du téflon® de formule :



2 Optimisation d'une synthèse

4 Pour augmenter la vitesse de formation d'un produit, il convient :

d'augmenter la température du milieu réactionnel.

de distiller l'un des produits de la réaction.

d'introduire un catalyseur dans le milieu réactionnel.

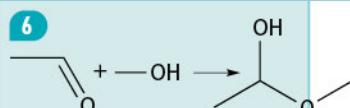
5 Pour améliorer le rendement d'une réaction, il convient :

de chauffer à reflux le milieu réactionnel.

de distiller l'un des produits de la réaction.

d'augmenter la concentration en quantité de matière de l'un des réactifs.

3 Stratégies pour une synthèse multi-étapes

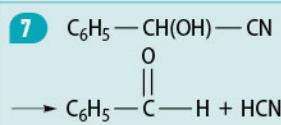


Cette réaction est :

une réaction d'addition.

une réaction d'élimination.

une réaction de substitution.



Cette réaction :

consiste en une modification de groupe.

consiste en une modification de chaîne.

est une élimination.

8 Protéger une fonction organique d'une molécule polyfonctionnelle :

est utile quand le réactif engagé n'est pas chimiosélectif.

est utile quand le réactif engagé est chimiosélectif.

évite que celle-ci forme un polymère.

Acquérir les bases

1 Structure et propriétés

EN AUTONOMIE

Ce qu'on attend de moi le jour du BAC

- Exploiter des règles de nomenclature fournies pour nommer une espèce chimique ou représenter l'entité associée.
- Représenter des formules topologiques d'isomères de constitution, à partir d'une formule brute ou semi-développée.
- Identifier le motif d'un polymère à partir de sa formule.
- Citer des polymères naturels et synthétiques et des utilisations courantes des polymères.

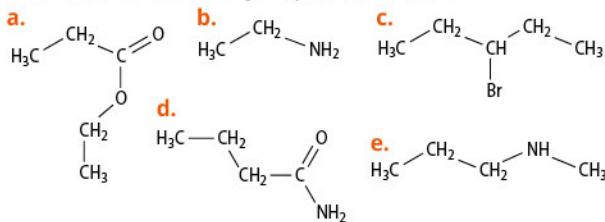
► Acquérir les bases : 10 14 15 ► S'entraîner : 24 25

DONNÉES

► Voir Nomenclature des molécules (FICHE MÉTHODE ➔ p. 550).

9 Quelques fonctions organiques

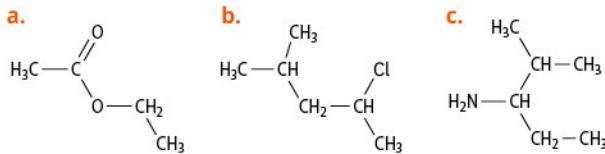
Soient les molécules organiques suivantes :



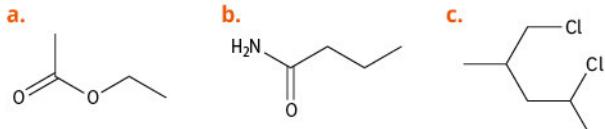
- Recopier chacune de ces molécules et entourer la fonction organique qu'elles portent.
- À quelle famille appartient chacune de ces molécules ?
- Nommer ces molécules.

10 Formule topologique

- Donner les formules topologiques et nommer les molécules suivantes.

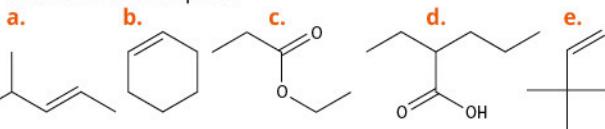


- Donner les formules semi-développées et nommer ces molécules.



11 Molécules insaturées

Repérer l'insaturation ou les insaturations présente(s) dans les molécules ci-après.



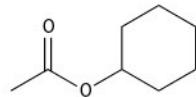
12 Nomenclature

- Écrire la formule semi-développée et topologique des molécules suivantes.

a. 1-chloro-2-éthylcyclopentane

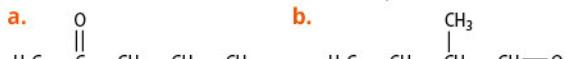
b. 2-fluoro-cyclopantanamine

c. Nommer le composé ci-contre.



13 Relation d'isomérie

- Parmi les molécules suivantes, lesquelles sont isomères ?



- Préciser la nature de l'isomérie constatée entre ces molécules.

14 Molécules isomères

Écrire les formules semi-développées de trois isomères correspondant aux formules brutes ci-dessous.

a. $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$ b. $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ c. $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

15 Le polychlorure de vinyle

La synthèse du chlorure de vinyle, précurseur du polychlorure de vinyle, se déroule en deux étapes.

- On fait réagir du dichlore sur l'éthylène de formule C_2H_4 en phase liquide à 50 °C et sous une pression de 5 atm.
- Le composé di-halogéné obtenu est ensuite chauffé autour de 600 °C sous une pression de 25 atm, en présence de catalyseurs métalliques (Ni et Cr). On obtient du chlorure de vinyle, un composé insaturé, et un gaz d'odeur piquante et très soluble dans l'eau où il donne des solutions acides, le chlorure d'hydrogène.

- Écrire l'équation de la réaction correspondant à la première étape en utilisant les formules semi-développées des espèces en présence.

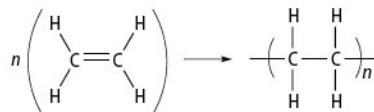
- Nommer le composé di-halogéné obtenu.

- Écrire l'équation de la réaction correspondant à la seconde étape de synthèse du chlorure de vinyle.

Le PVC, composé des tongs, est un polymère dont le monomère est le chlorure de vinyle.



- Par analogie avec le schéma de polymérisation de l'éthylène ci-dessous, donner le motif du polychlorure de vinyle.



- Justifier l'appellation de « polymère » pour ce type de composés.

EXERCICES

2 Optimisation d'une synthèse

EN AUTONOMIE

Ce qu'on attend de moi le jour du BAC

- Identifier, dans un protocole, les opérations réalisées pour optimiser la vitesse de formation d'un produit.
- Justifier l'augmentation du rendement d'une synthèse par introduction d'un excès d'un réactif ou par élimination d'un produit du milieu réactionnel.

→ Acquérir les bases : 18 → S'entraîner : 22 26 30

16 Synthèse d'un alcool

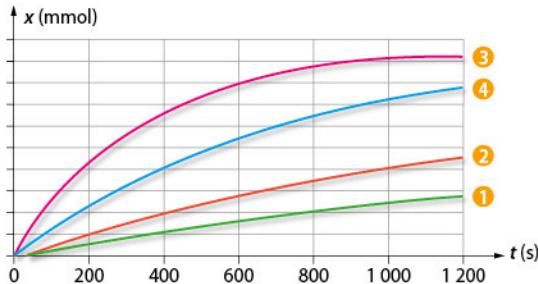
L'hydrolyse du 2-chloro-2-méthylpropane est une réaction lente et totale modélisée par la réaction :



Cette réaction se déroule dans un mélange eau/acétone placé dans un bain thermostaté dans des conditions opératoires (1 à 4) décrites dans ce tableau.

	Eau	Acétone	2-chloro-2-méthylpropane	Température
1	30 g	20 g	1,0 mL	25 °C
2	30 g	20 g	1,0 mL	30 °C
3	30 g	20 g	1,0 mL	40 °C
4	25 g	25 g	1,0 mL	40 °C

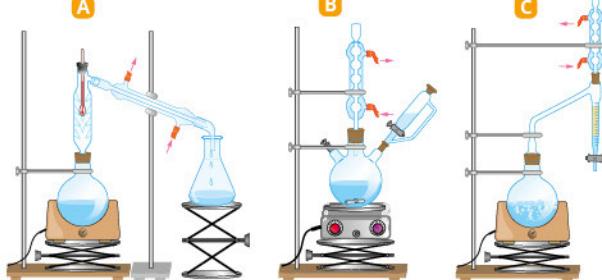
L'évolution temporelle de l'avancement de la réaction est obtenue avec une sonde conductimétrique. Voici les résultats :



- Quels sont les deux paramètres qui influencent la vitesse volumique d'apparition d'un produit ?
- De quelle façon varie la vitesse volumique d'apparition d'un produit par rapport à chacun de ces paramètres ?

17 Déplacement d'équilibre

On réalise une synthèse organique.



- Quel(s) dispositif(s) permet(tent) d'améliorer le rendement d'une transformation donnant lieu à un équilibre chimique ?
- Pour quelle raison et à quelles conditions ?

18 Odeur de banane

L'éthanoate d'isoamyle est un ester à saveur et odeur de banane, utilisé pour aromatiser certains sirops. Il peut être obtenu selon le protocole suivant.

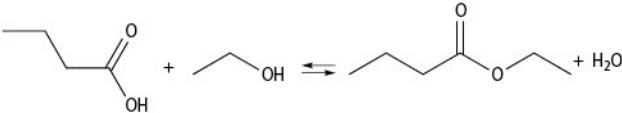
- Dans un ballon de 100 mL, on introduit 18,0 g d'alcool isoamylque et 58 mL d'acide éthanoïque pur.
- On ajoute avec précaution 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.
- On adapte un réfrigérant à eau et on chauffe à reflux pendant une heure.
- À l'issue de son extraction et de sa purification, on obtient 28,4 mL d'éthanoate d'isoamyle.

- Quel est le rôle d'un chauffage à reflux ?
- Pour quelle raison ajoute-t-on au milieu réactionnel 1 mL d'acide sulfurique ?
- Lorsque l'acide et l'alcool sont introduits dans les proportions stœchiométriques, le rendement de la réaction est de 67 %. Qu'en sera-t-il ici ? Justifier.

Composé	acide éthanoïque	alcool isoamylque	éthanoate d'isoamyle
Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	60	88	130
Masse volumique (en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	1,05	0,81	0,87

19 L'arôme artificiel d'ananas

Le butanoate d'éthyle est l'un des composants de l'arôme d'ananas. Sa synthèse au laboratoire qui s'effectue selon la réaction suivante est décrite ci-après.



- Dans un ballon, on réalise un mélange équimolaire de 0,22 mol d'éthanol et d'acide butanoïque.
 - On ajoute 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.
 - On adapte un réfrigérant à eau et on chauffe à reflux pendant 30 minutes.
 - On refroidit ensuite le ballon.
- Après avoir isolé le produit recherché, on obtient une masse de 17,4 g de butanoate d'éthyle.

Données : température d'ébullition du butanoate d'éthyle $T_{eb} = 121^\circ\text{C}$; $M(\text{butanoate d'éthyle}) = 116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
- Calculer le rendement de la synthèse.
- On souhaite augmenter la quantité maximale de butanoate d'éthyle produit. Trois propositions sont envisagées. Laquelle ou lesquelles convient-il de retenir ?
 - Ajouter au 0,22 mol d'acide butanoïque de l'alcool en excès.
 - Doubler le volume d'acide sulfurique.
 - Éliminer l'eau produite au cours de sa formation.

3 Stratégies pour une synthèse multi-étapes

EN AUTONOMIE

Ce qu'on attend de moi le jour du **BAC**

Modification de groupe caractéristique, de chaîne carbonée

- Élaborer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce à partir d'une banque.
- Identifier des réactions de substitution, d'addition, d'élimination, d'oxydo-réduction, acide-base.

► Acquérir les bases : 20 ► S'entraîner : 26

Protection / déprotection, synthèses éco-responsables

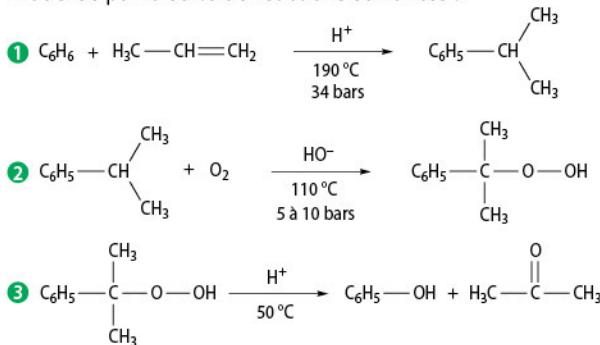
- Identifier des étapes de protection / déprotection.
- Discuter l'impact environnemental d'une synthèse et proposer des améliorations.

► Acquérir les bases : 20

20 Une voie plus verte pour la synthèse du phénol ?

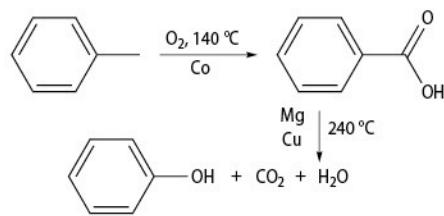
Le phénol est un précurseur de l'industrie chimique (pharmacie, agrochimie, résines, nylon, explosifs...).

Le procédé HOCK, 90 % de la production mondiale, peut être modélisé par la suite de réactions suivantes :



- À quelle catégorie de réactions appartiennent les réactions des étapes 1, 2 et 3 de cette synthèse ?
- Pour une synthèse écoresponsable, quel intérêt une réaction d'addition par rapport à une réaction d'élimination présente-t-elle ?

Le procédé DOW, 5 % de la production mondiale, peut être modélisé par la suite de réactions suivantes.



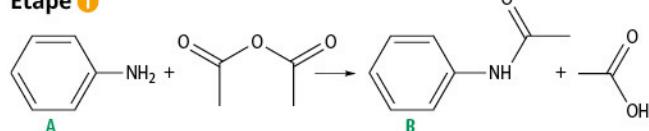
3. Quel intérêt ce procédé présente-t-il dans l'optique d'une synthèse éco-responsable ?

4. Comment expliquer alors sa faible part dans la production mondiale ?

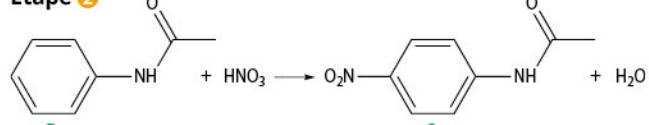
21 Synthèse de la 4-nitroaniline

La 4-nitroaniline (D) est synthétisée par nitration en partant de l'aniline (A), selon ces séquences :

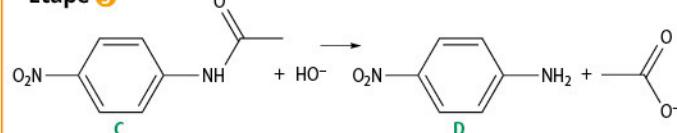
Étape 1



Étape 2



Étape 3



1. À quelle catégorie de réaction les étapes 1, 2 et 3 de cette synthèse appartiennent-elles ?

2. L'acide nitrique HNO_3 est un puissant oxydant, capable de transformer un groupe amine en un groupe nitro $-\text{NO}_2$.

a. L'action directe de l'acide nitrique sur l'aniline pourrait-elle conduire à la nitroaniline ? Justifier la réponse.

b. Justifier alors l'étape 1 de la synthèse.

c. L'acide nitrique est-il chimiosélectif ?

d. Quel est le rôle de l'étape 3 ?

Faire le point avant d'aller plus loin

Pour vérifier ses connaissances, répondre aux questions suivantes (sans regarder le cours !)

PRÉPA
BAC

Expliquer comment calculer le rendement d'une synthèse organique.

Expliquer la nécessité ponctuelle de protéger une fonction organique.

Définir ce que sont des molécules isomères.

Citer les grandes catégories de réactions.

Expliquer comment écrire la formule topologique d'une molécule.

Schématiser un dispositif expérimental permettant l'augmentation du rendement d'une synthèse.

Savoir ce qu'est un polymère et expliquer le principe de sa formation.

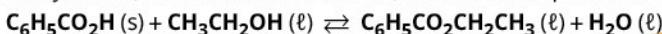
Identifier dans un protocole de synthèse les étapes permettant d'accélérer la réaction.

Retrouver ces questions en version numérique

Exercice résolu EN AUTONOMIE

22 Synthèse et olivier de Bohème

L'olivier de Bohème contient nombre de composés aromatiques dont le benzoate d'éthyle. Sa synthèse, réalisable au laboratoire, est modélisée par la réaction :

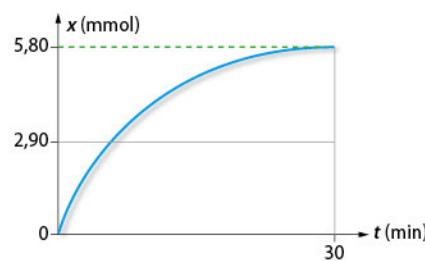


Dans un ballon de 100 mL, on introduit 1,00 g d'acide benzoïque et 10,0 mL d'éthanol. On ajoute une pointe de spatule d'acide paratoluène sulfonique (APTS) et quelques grains de pierre ponce. On porte à reflux pendant 30 min. L'évolution de l'avancement de la réaction est donnée par le graphique ci-après.

Données : Masse volumique de l'éthanol $\rho = 0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Espèce chimique	acide benzoïque	benzoate d'éthyle	éthanol
Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	122	150	46
Température d'ébullition (en °C)	249	212	78,2

- Repérer les paramètres influençant l'évolution temporelle de cette transformation.
- Déterminer le rendement de la transformation.
- Augmenter le rendement de cette synthèse en utilisant un montage de distillation à la place d'un chauffage à reflux est-il envisageable ?



EXEMPLE DE RÉACTION

- Le chauffage et l'introduction d'un catalyseur (APTS) conduisent à l'augmentation de la vitesse de formation des produits.
- On note l'acide benzoïque A et l'éthanol E.

$$n = \frac{m}{M} \text{ donc } n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{1,00}{122}, \text{ soit } n_A = 8,2 \times 10^{-3} \text{ mol.}$$

$$n = \frac{\rho \cdot V}{M} \text{ donc } n_E = \frac{\rho \cdot V_E}{M_E} = \frac{0,79 \times 10,0}{46} \text{ soit } n_E = 0,17 \text{ mol.}$$

Relativement à la stoechiométrie de la réaction, l'avancement maximal est égal à $8,2 \times 10^{-3}$ mol. Le rendement de la transformation est :

$$R = \frac{n_{\text{obtenue}}}{n_{\text{attendue}}} \times 100 = \frac{5,8}{8,2} \times 100 \text{ soit } R = 71 \text{ %.}$$

- La température d'ébullition de l'éthanol, un réactif, étant la plus basse, distiller conduirait à son élimination, donc à la diminution du rendement.

LES CLÉS DE L'ÉNONCÉ

Identifier les quantités des réactifs introduits.

Faire le lien entre avancement de la réaction et quantité de matière des produits.

LES VERBES D'ACTION

Repérer : identifier grâce à un vocabulaire spécifique ou des termes qui disent la causalité.

Déterminer : mettre en œuvre une stratégie pour trouver un résultat.

QUELQUES CONSEILS

S'interroger sur le sens de la valeur lue sur la courbe à l'état final de la transformation.

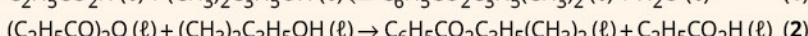
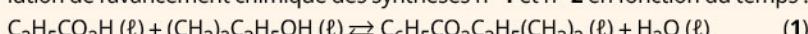
Utiliser le tableau de caractéristiques physico-chimiques.

EXERCICE SIMILAIRE

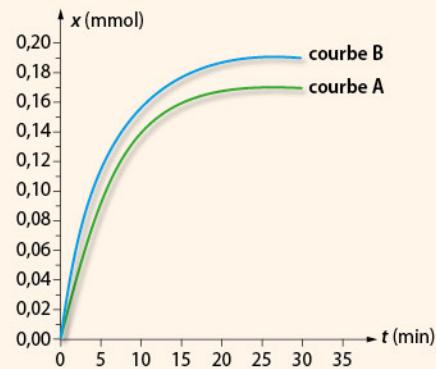
23 Quelle voie de synthèse pour l'arôme d'abricot ?

On souhaite préparer l'arôme d'abricot par action de l'acide propanoïque ou de l'anhydride propanoïque sur le 3-méthylbutanol.

On réalise donc deux synthèses dans lesquelles cet alcool est introduit en défaut et en même quantité. Les courbes A et B ci-contre traduisent respectivement l'évolution de l'avancement chimique des synthèses n° 1 et n° 2 en fonction du temps :



- Justifier l'emploi d'un excès d'acide propanoïque pour la voie de synthèse n° 1.
- Quel est l'intérêt de l'emploi de l'anhydride propanoïque ?
- À partir des courbes expérimentales A et B, déterminer le rendement de la synthèse n° 1.

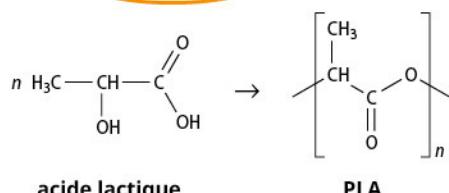


Exercice résolu EN AUTONOMIE

24 De l'acide lactique au PLA

L'acide polylactique ou PLA est un polymère entièrement biodégradable utilisé dans l'alimentation pour l'emballage des œufs, et plus récemment, pour remplacer les sacs en plastique jusqu'ici distribués dans les commerces. Il est employé également en chirurgie où les sutures sont réalisées avec des polymères biodégradables qui sont décomposés par réaction avec l'eau ou sous l'action d'enzymes.

Le PLA s'obtient à partir de l'**acide lactique**:



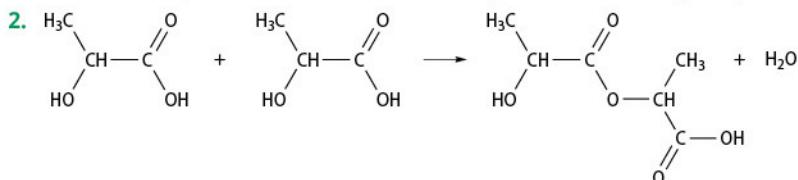
LES CLÉS DE L'ÉNONCÉ

- Identifier l'**acide lactique** comme le monomère du PLA.
- Dans la **nomenclature** officielle, l'acide lactique est l'acide 2-hydroxypropanoïque.

- Repérer** les deux fonctions présentes dans la molécule d'acide lactique.
- Écrire la réaction entre deux molécules d'acide lactique sachant que les fonctions précédentes réagissent l'une sur l'autre en éliminant une molécule d'eau.
- Pourquoi parle-t-on de polyester à propos du PLA ?

EXEMPLE DE RÉDACTION

1. a. L'acide lactique contient la fonction carboxyle et la fonction hydroxyle.



3. Le PLA est un polyester car c'est un polymère qui compte n fois la fonction éster.

LES VERBES D'ACTION

- Repérer:** identifier grâce à un vocabulaire spécifique ou des termes qui disent la causalité.

QUELQUES CONSEILS

3. Identifier la fonction organique obtenue par réaction de la fonction carboxyle sur la fonction hydroxyle.

EXERCICE SIMILAIRE

25 Le PMMA... un polymère vert ?

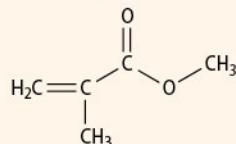
Le polyméthacrylate de méthyle ou PMMA, découvert en 1880, est un polymère transparent obtenu par polyaddition dont le monomère est le méthacrylate de méthyle ou MMA. Ce polymère est plus connu sous son premier nom commercial de Plexiglas®.

Le PMMA peut être recyclé facilement par dépolymérisation : par chauffage, celui-ci redonne son monomère de départ. Il peut être alors réutilisé pour une nouvelle polymérisation.

En 2016, les fabricants français du PMMA ont mis en place une filière de recyclage du « verre acrylique ».



Donnée : formule semi-développée du MMA.



- Repérer l'insaturation présente dans la molécule de MMA.
- Par analogie avec l'équation de polymérisation du propane conduisant au polypropène, écrire l'équation de la réaction de polymérisation qui conduit au PMMA.



- Le PMMA est-il un polyamide ? un polyester ? une polyoléfine telle le polypropène ?
(Une polyoléfine est un polymère de composés comptant une insaturation.)
- Du point de vue d'une chimie durable et responsable, quel intérêt présente le PMMA ?

S'entraîner pour maîtriser

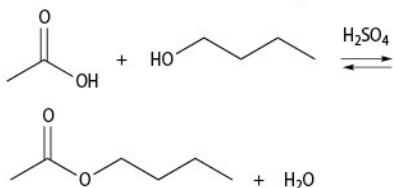
SAVOIR RÉDIGER

26 Proposer une correction de la solution donnée par un élève à l'énoncé.

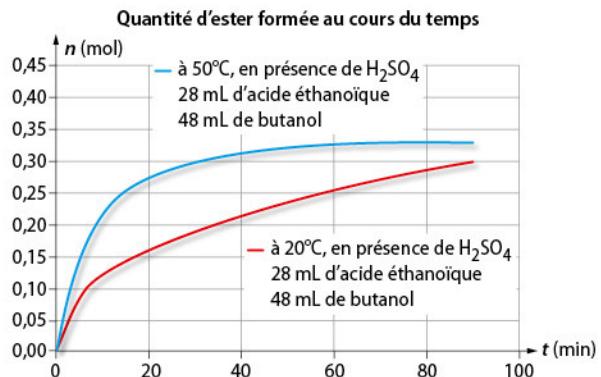
Énoncé

Les esters sont souvent à l'origine de l'arôme naturel des fruits. À côté de leur production naturelle, ils sont synthétisés pour satisfaire les besoins de l'industrie agroalimentaire, de la parfumerie et d'autres secteurs industriels : c'est l'estéification.

On réalise au laboratoire le suivi cinétique de synthèses comparées de l'éthanoate de butyle dont on donne ci-contre les résultats. La réaction de synthèse est :



- À quelle catégorie de réactions l'estéification appartient-elle ?



- De quelle(s) façon(s) procède-t-on pour augmenter la vitesse de réaction ?
- Comment augmenter le rendement de la réaction ?

Solution proposée par un élève

- L'estéification est une addition : avec deux produits on n'en forme qu'un !) L'eau n'est-elle pas un autre produit de cette réaction ?
- La vitesse de réaction est augmentée en chauffant le milieu réactionnel.) S'interroger également sur le rôle de l'acide sulfurique introduit.
- Chauder, comme on peut le voir sur les courbes, permet d'augmenter la quantité d'ester formé, donc le rendement.) Un facteur cinétique influence-t-il l'état final d'une transformation ?

27 Préparation de l'aniline HISTOIRE DES SCIENCES

En 1826, Otto Unverdorben isole une nouvelle espèce chimique, de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, par distillation de l'indigo. Celui-ci étant extrait de la plante *Indigofera anil*, le nom d'aniline sera donné à cette nouvelle molécule. En 1856, William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant, la mauvénine, à partir d'aniline. Dès 1865, l'aniline sera utilisée à l'échelle industrielle pour la production de colorants tels que la fuchsine. Aujourd'hui, elle est principalement employée dans la chimie des polymères.

Au laboratoire, on peut préparer l'aniline par action de l'étain Sn sur le nitrobenzène $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, lui-même obtenu par celle de l'acide nitrique HNO_3 sur le benzène C_6H_6 .

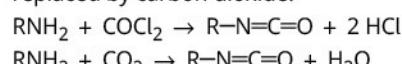
- Dans un ballon, équipé d'une ampoule de coulée, on introduit 22,0 g d'étain en grenaille et 10,0 g de nitrobenzène.
- On ajoute lentement 100 mL d'acide chlorhydrique concentré en agitant régulièrement.
- On adapte un réfrigérant à eau et on chauffe à reflux pendant 30 minutes.
- Lorsque l'addition est terminée, on chauffe à reflux pendant 30 min. Après extraction et purification, on obtient 4,50 g d'aniline.

Données : $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2) = 123 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{Sn}} = 118,7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) = 93,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Écrire la formule topologique de l'aniline. Quelle fonction organique porte-t-elle ?
- a. Écrire l'équation de la réaction de synthèse du nitrobenzène dont l'autre produit est l'eau.
b. À quelle catégorie cette réaction appartient-elle ?
- Dans le ballon, avant les étapes d'extraction et de purification, on obtient l'ion anilinium $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$.
a. Écrire les demi-équations d'oxydoréduction associées aux couples $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ (aq) / $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ (aq) et Sn^{2+} (aq) / Sn (aq).
b. En déduire l'équation de réaction associée à la transformation dans le ballon.
- Avant extraction et purification, on ajoute une solution d'hydroxyde de sodium (Na^+ (aq), HO^- (aq)) dans le ballon : on obtient alors l'aniline. Écrire l'équation de la réaction associée. À quelle catégorie appartient-elle ?
- Calculer le rendement de la synthèse.

28 Recovery of a greenhouse gas UK

Polyurethanes are very wide-spread polymers. Urethanes are their corresponding monomers. They were historically prepared from isocyanates, traditionally synthesised through the phosgenation of an amine. Later, a new synthesising process was developed where the phosgene was replaced by carbon dioxide.



- What are the reagents at the source of the historic synthesis of polyurethanes?



- What is the major problem when using one of them?

- By what other reagent was it later replaced?

- What is the interest of the second synthesising process in relation to the principles of green chemistry, also known as sustainable chemistry involving the implementation of principles to reduce and eliminate the use or generation of environmentally harmful substances?

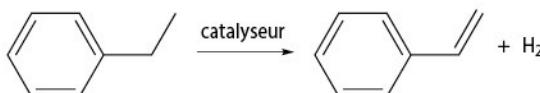
29 Obtention industrielle du styrène

PARTIE 1

Le styrène, monomère du polystyrène, fut célébré par R. Queneau dans un poème intitulé *Le chant du styrène* dont un extrait est reproduit ci-dessous :

*Le styrène est produit en grande quantité
À partir de l'éthylbenzène surchauffé
Faut un catalyseur comme cela se nomme
Oxyde ou bien de zinc ou bien de magnésium*

La voie de synthèse évoquée dans ce poème peut être modélisée par la réaction suivante :

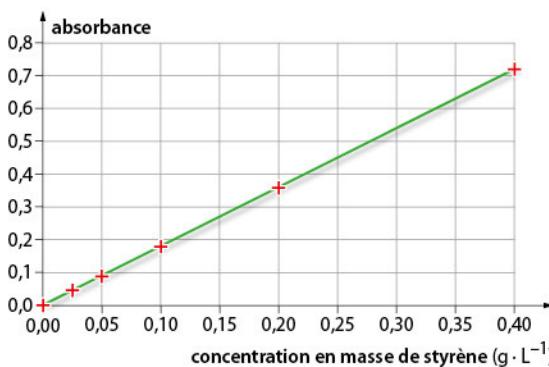


- Cette réaction correspond-elle à une modification de chaîne ou à une modification de groupe caractéristique ?
- À quelle catégorie cette réaction appartient-elle ?
- Dans le cas de la synthèse du styrène, déterminer si la catalyse est homogène, hétérogène ou enzymatique.

PARTIE 2 DÉMARCHES DIFFÉRENCIÉES

Le styrène est disponible sous la forme d'un liquide dilué dans un solvant. Le produit commercial indique que le pourcentage massique de styrène est de 42 %. Celui-ci, sensible à la lumière et aux températures élevées, peut se polymériser dans la bouteille : il convient donc de vérifier sa concentration avant tout usage.

On préleve une masse $m = 10 \text{ mg}$ du produit commercial étudié que l'on dissout dans un solvant pour former une solution de volume $50,0 \text{ mL}$. La mesure de l'absorbance de l'échantillon obtenu conduit à une valeur de 0,15.



DÉMARCHE EXPERTE

Déterminer si le styrène s'est bien conservé.

DÉMARCHE AVANCÉE

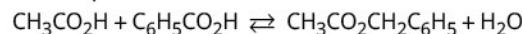
- Calculer le coefficient directeur de la droite $A = f(c_m)$.
- En déduire la concentration en masse de styrène dans la solution utilisée.
- Calculer la masse de styrène présente dans la solution.
- En déduire le pourcentage massique en styrène de l'échantillon.

30 Ester et cosmétique

On souhaite synthétiser au laboratoire l'éthanoate de benzyle, un additif de nombre de produits cosmétiques.

- On introduit dans un ballon 28,4 mL d'alcool benzyllique et 11,4 mL d'acide éthanoïque par une ampoule de coulée.
- On ajoute 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.
- On réalise un montage à reflux et on maintient une ébullition douce pendant une heure. Après extraction de ce dernier, on obtient un volume de 18,9 mL d'ester.

La synthèse de l'éthanoate de benzyle est modélisée par la réaction d'équation :



Données :

- Température d'ébullition d'un mélange eau/toluène : 84 °C.

Composé	acide éthanoïque	alcool benzyllique	ester
Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	60,0	108	150
Masse volumique (en $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	1,05	1,04	1,06
Température d'ébullition (en °C)	11	205	215

- Parmi les montages suivants, quel est celui qui est utilisé lors de la synthèse ?



- Justifier le choix dans ce protocole des conditions opératoires suivantes : ajout d'acide sulfurique concentré, chauffage à reflux.
- Calculer le rendement de la synthèse.
- Lequel (ou lesquels) des montages présenté(s) ci-dessus permettrait(aient) d'améliorer le rendement de cette synthèse ? Justifier en utilisant les données du tableau.

EXERCICES

JE VÉRIFIQUE QUE J'AI...

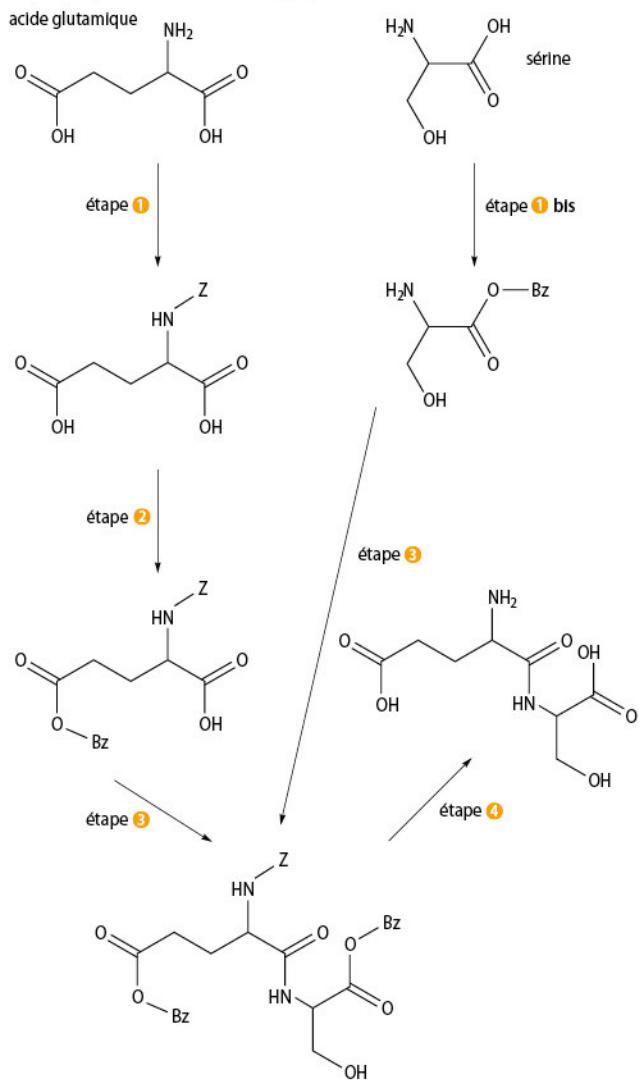
- traduit en termes de quantités de matière les volumes introduits ;
- tenu compte de la stœchiométrie de la réaction.

31 Umami : la cinquième saveur



En 1973, le biochimiste japonais S. Arai a synthétisé plusieurs dipeptides « umami », dont le dipeptide Glu-Ser. Celui-ci se forme par réaction de l'une des fonctions carboxyle de l'acide glutamique avec la fonction amine de la sérine. Certains groupes d'atomes des deux réactifs doivent donc être momentanément protégés

avant de procéder à cette réaction « de couplage ». Une fois le produit de ce couplage réalisé, le chimiste procède alors à la déprotection de ce dipeptide.



1. Recopier la formule chimique du dipeptide Glu-Ser obtenu, entourer et nommer les groupes caractéristiques qu'il contient.

2. Le document fourni présente la succession simplifiée des étapes de la synthèse de ce dipeptide.

a. Recopier les formules de l'acide glutamique et de la sérine, puis entourer sur chacune d'elles la (ou les) fonction(s) chimique(s) nécessitant une protection.

b. Identifier l'étape (ou les étapes) de la synthèse du dipeptide Glu-Ser correspondant à des étapes de protection. Dans chaque cas, préciser quel acide α-aminé est concerné.

c. Identifier l'étape (ou les étapes) de la synthèse du dipeptide Glu-Ser correspondant à des étapes de déprotection.

d. Combien de dipeptides différents aurait-on pu obtenir à partir de l'acide glutamique et de la sérine si l'on n'avait pas eu recours à la protection des groupes caractéristiques ?

Coup de pouce

- Identifier les fonctions chimiques amine et carboxyle des réactifs engagés dans la synthèse.

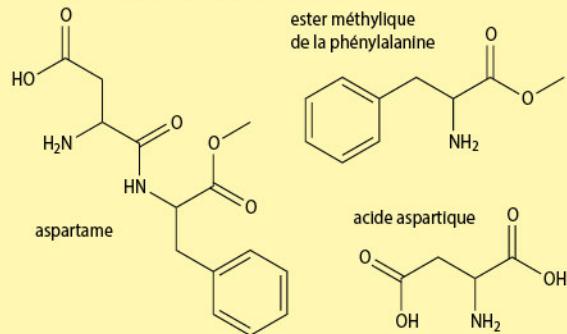
À L'ORAL

32 Quelle voie de synthèse pour l'aspartame ?

L'aspartame est un édulcorant artificiel découvert en 1965. Il a un pouvoir sucrant environ 200 fois supérieur à celui du saccharose.

Ninon et Cléo, chimistes, synthétisent l'aspartame au laboratoire à partir de l'acide aspartique et d'un dérivé de la phénylalanine.

L'analyse du produit obtenu montre en sus de l'aspartame, la présence d'un grand nombre d'espèces chimiques contenant la fonction amide.



Préparer un exposé oral proposant une suite d'étapes réactionnelles pour réussir la synthèse exclusive de l'aspartame.

Ce court exposé devra pouvoir être réalisé sans note écrite.

Les mots-clés à utiliser

- protection de fonction
- déprotection de fonction
- dipeptide

33 RETOUR SUR LA PAGE D'OUVERTURE

En amont de toute synthèse chimique, il convient de s'interroger sur les conditions qui permettent de l'optimiser à tous points de vue.

Préparer un exposé oral rendant compte des divers facteurs sur lesquels le chimiste peut agir.



Développer ses compétences

34 La synthèse du méthacrylate de méthyle

ANALYSE ET SYNTHÈSE DE DOCUMENTS

40 min

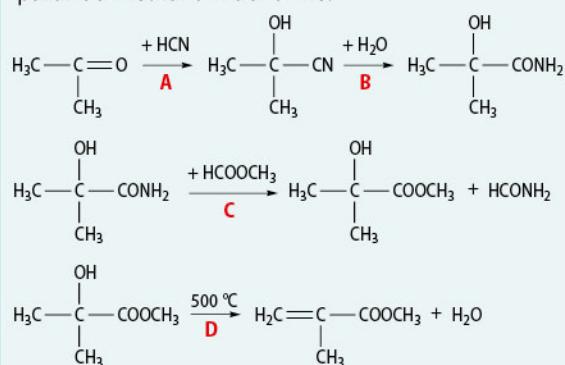
APP Rechercher et organiser l'information

Le méthacrylate de méthyle, noté MAM, est une espèce chimique employée pour produire le polyméthacrylate de méthyle dont les marques commerciales les plus connues sont l'altuglas™ et le plexiglas™. La plupart des procédés de fabrication du MAM génèrent des inconvénients, les laboratoires recherchent alors des voies alternatives.

Le but de l'exercice est de comparer certains procédés de la synthèse du MAM.

DOC 1 Synthèse du MAM par le procédé MGC

Le procédé de synthèse MGC (Mitsubishi Gas Chemicals) comporte quatre réactions successives et une réaction de régénération du cyanure d'hydrogène à partir du méthanimide formé.



D'après la thèse de Leïla ZAIR, Lille 1, 2003

DOC 3 Économie d'atomes et facteur E

■ Lors d'une synthèse organique, l'économie d'atomes E_A quantifie la proportion d'atomes de réactifs incorporés dans le produit désiré par rapport à ceux qui se retrouvent dans des sous-produits indésirables.

Plus sa valeur se rapproche de 100 %, plus le procédé est efficace en termes d'économie d'atomes, donc moins il génère de déchets.

■ Le facteur E est défini comme le rapport masse déchet / produit désiré. Il est relié à l'économie d'atomes E_A par la relation ci-contre.

Un procédé est d'autant plus efficace que son facteur E est proche de 0.

$$E = \frac{1 - E_A}{E_A}$$

ANALYSE

- Les économies d'atomes E_A des procédés MGC, ACH et isobutène sont respectivement égales à 69,0 %, 46,5 % et 73,5 %. Calculer le facteur E pour chacun de ces trois procédés de synthèse.
- À quelle catégorie de réaction appartiennent les réactions **A**, **C** et **D** du procédé MGC ?
- Discuter de la catégorie de réaction relativement à l'économie d'atomes réalisée.

SYNTHÈSE

Comparer les trois procédés (ACH, MGC, isobutène) et conclure si l'un d'eux peut être privilégié quant au respect des principes de la chimie verte.

DOC 2 Principes de la chimie verte

■ **Prévention** : produire moins de déchets plutôt qu'investir dans leur retraitement.

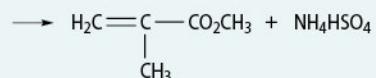
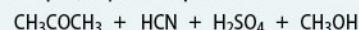
■ **Économie d'atomes** : concevoir les synthèses dans le but de maximiser l'inclusion des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.

■ **Concevoir des méthodes** pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquences sur l'environnement.

■ **Minimiser les besoins énergétiques** des procédés chimiques.

DOC 4 Synthèse du MAM par le procédé ACH

La réaction chimique modélisant le bilan de la synthèse du MAM par le procédé ACH (acétone cyanhydrique) a pour équation :



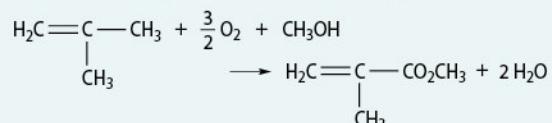
Ce procédé dont le rendement est de l'ordre de 90 % induit, pour chaque tonne de MAM produit, la production de 2,2 t d'hydrogénosulfate d'ammonium.

D'autre part, de nouvelles réglementations imposent aux industriels de bâtir in-situ leurs unités de production de cyanure d'hydrogène éminemment toxique.

D'après la thèse de Leïla ZAIR, Lille 1, 2003.

DOC 5 Synthèse du MAM via l'isobutène

La réaction chimique correspondant au bilan de la synthèse du MAM par la voie isobutène a pour équation :



Cette synthèse est réalisée en deux étapes.

■ L'isobutène est d'abord oxydé en acide carboxylique à une température comprise entre 290 °C et 365 °C avec un rendement de l'ordre de 90 %.

■ L'estérification a lieu dans un deuxième temps, entre 280 °C et 306 °C, avec un rendement de 76 % à 80 %.

D'après la thèse d'Hélène Degrand, Lille 1, 2005.

35 Synthèse et titrage de l'acide adipique

RÉSOLUTION DE PROBLÈME



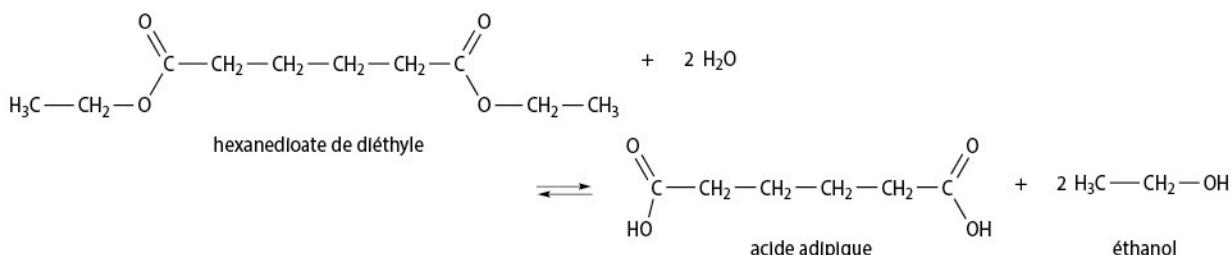
(APP) Rechercher et organiser l'information

(AN/RAI) Proposer une stratégie de résolution

L'**acide adipique ou acide hexane-1,6-dioïque** est un diacide appartenant à la famille des acides carboxyliques. Il est utilisé principalement pour la fabrication du nylon et, plus généralement, pour la synthèse des polyamides.

Ce diacide peut être obtenu par hydrolyse du diester, l'**hexanedioate de diéthyle**, en présence d'un catalyseur, l'**acide paratoluènesulfonique, noté APTS**.

On s'intéresse au rendement de la transformation dont l'équation de réaction est représentée ci-dessous.



DOC 1 Protocole expérimental

- ▷ Dans un ballon de 250 mL, introduire 2,0 mL d'hexanedioate de diéthyle à l'aide d'une pipette jaugée.
- ▷ Ajouter 40 mL d'eau distillée mesurée à l'éprouvette graduée et quelques grains de pierre ponce.
- ▷ Introduire 1,72 g d'APTS.
- ▷ Adapter un réfrigérant vertical sur le ballon et chauffer à reflux quarante minutes.
- ▷ Laisser refroidir le milieu réactionnel à l'air libre, puis sous un filet d'eau.
- ▷ Transvaser le contenu du ballon dans un bêcher de 250 mL.
- ▷ Titrer l'intégralité du milieu réactionnel par de la soude de concentration en quantité de matière en ions hydroxyde HO^- égale à $1,50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

DOC 3 Titrage d'un mélange d'acides

L'acide paratoluènesulfonique est un acide fort.

L'acide adipique est un diacide faible.

Ses deux acidités seront titrées simultanément par une base forte.

Lors du titrage d'une solution d'un acide fort et d'un acide faible par une base forte telle la soude, la courbe de suivi pH-métrique laisse apparaître deux sauts de pH.

La première équivalence correspond au titrage de l'acide fort dans la solution, la seconde, à celle de l'acide faible.

DOC 2 Courbe de titrage pH-métrique



DOC 4 Données

- Masses molaires : $M(\text{diester}) = 202 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{APTS}) = 172 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse volumique du diester : $\rho = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$

LE PROBLÈME À RÉSOUTRE

Quel est le rendement de la réaction de synthèse de l'acide adipique ?

Il est attendu une prise d'initiatives et une présentation de la démarche suivie même si elle n'a pas abouti, et de justifier toute réponse.

QUESTIONS PRÉLIMINAIRES

1. Calculer l'avancement maximal de la réaction d'hydrolyse de l'hexanedioate de diéthyle.
2. Écrire l'équation de la réaction entre la soude et l'acide adipique.

**36** Synthèse de l'isoprène

RÉSOLUTION DE PROBLÈME

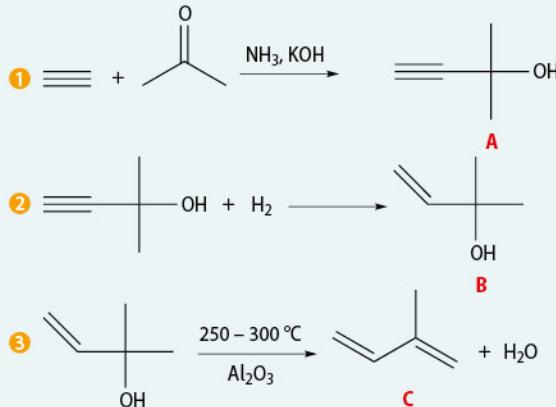
APP Rechercher et organiser l'information **(AN/RA)** Proposer une stratégie de résolution

L'isoprène a été découvert en 1860 et isolé à partir de la décomposition thermique du caoutchouc naturel. Il est produit et émis dans l'atmosphère par beaucoup d'espèces d'arbres telles que les chênes, peupliers... La production d'isoprène semblerait être un des mécanismes développés par les forêts pour surmonter la surchauffe des feuilles ou une irradiation excessive par le rayonnement ultra-violet.

DOC 1 Étapes de la synthèse de l'isoprène

Le chimiste italien Snamprogetti a développé un processus de synthèse de l'isoprène en trois étapes à partir de propanone et d'éthyne C_2H_2 .

- La première étape se déroule sous une pression de 20 bars entre 10 °C et 40 °C dans de l'ammoniac liquide avec comme catalyseur de la potasse, de formule chimique KOH.
- Le produit A est ensuite hydrogéné sélectivement pour obtenir B.
- Cette espèce chimique B est déshydratée à 250-300 °C en présence d'alumine Al_2O_3 sous une pression de 1 bar pour donner de l'isoprène, noté C.

**DOC 2** Données

- Masses molaires atomiques : $M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_H = 1,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_O = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- Masse volumique de la propanone : $\rho = 790 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

QUESTIONS PRÉLIMINAIRES

1. Indiquer pour les étapes 2 et 3 la catégorie de la réaction.
2. Déduire de l'ensemble des étapes l'équation de la réaction de synthèse de l'isoprène.

LE PROBLÈME À RÉSOUVRIR

Ce processus de synthèse a permis de produire, jusqu'en 1982, 30 000 tonnes d'isoprène par an avec un rendement de 85%. Quel est le volume minimal de propanone nécessaire à cette production annuelle ?

Il est attendu une prise d'initiatives et une présentation de la démarche suivie même si elle n'a pas abouti, et de justifier toute réponse.

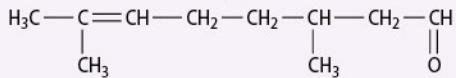
VERS LE SUP'

37 Réflexion autour du citronellal

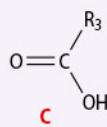
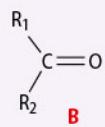
Le citronellal est l'un des arômes de la verveine des Indes ou citronnelle, utilisée comme plante médicinale pour lutter contre la grippe et les maladies pulmonaires. Elle permet également d'éloigner les moustiques.

Le citronellal est un intermédiaire réactionnel de la synthèse du menthol.

Voici la formule semi-développée du citronellal :



1. Le citronellal subit une coupure oxydante par le permanganate de potassium en milieu acide. On obtient deux produits B et C.



- a. Donner le nom et la formule semi-développée du produit B.

- b. Donner la formule semi-développée du produit C.

2. La molécule C réagit avec l'hexane-1,6-diamine de formule chimique $NH_2-(CH_2)_6-NH_2$ pour conduire, après élimination d'eau, à une molécule D.

Écrire la réaction de synthèse de la molécule D.

3. Une suite de la réaction précédente permet d'obtenir un polymère P.

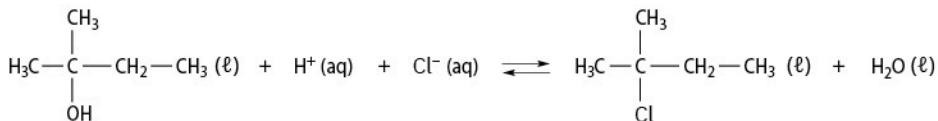
- a. Donner la formule semi-développée du motif élémentaire du polymère P.

- b. Indiquer le nom de la fonction chimique présente dans le polymère P.

Substitution ou élimination

Contexte

On obtient les dérivés halogénés par réaction de substitution à partir d'alcools, ainsi le 2-méthylbutan-2-ol réagit avec l'acide chlorhydrique concentré pour produire du 2-chloro-2-méthylbutane selon l'équation :



Un technicien affirme qu'avec le protocole fourni, on n'obtiendra pas seulement le dérivé monochloré, mais un mélange de trois produits organiques. Le but de l'épreuve est de vérifier son affirmation.

Documents mis à disposition

DOC 1 Protocole de synthèse

Dans un erlenmeyer de 250 mL, introduire 25,0 mL de 2-méthylbutan-2-ol, puis progressivement 40,0 mL d'acide chlorhydrique concentré.

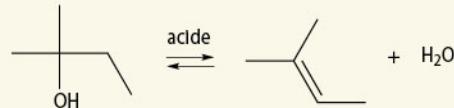
- Adapter un réfrigérant à air et agiter 20 min à l'aide d'un agitateur magnétique.
- Transvaser le milieu réactionnel dans une ampoule à décanter et éliminer la phase aqueuse.
- Ajouter 20 mL de solution concentrée d'hydrogénocarbonate de sodium (ampoule ouverte).
- Évacuer la phase aqueuse, puis recueillir la phase organique dans un bêcher sec et la sécher à l'aide de $\text{MgSO}_4 \text{ (s)}$ anhydre.
- Filtrer et recueillir le filtrat dans un bêcher sec.

Matériel mis à disposition

- Le matériel et les solutions nécessaires à la mise en œuvre du protocole décrit ci-dessus
- Un flacon étiqueté de nitrate d'argent alcoolique ainsi qu'un flacon étiqueté d'eau de brome

DOC 2 Quelle réaction ?

Les réactions de substitution peuvent être concurrencées par des réactions d'élimination. Ainsi, en présence d'un acide fort, le 2-méthylbutan-2-ol peut former majoritairement le 2-méthylbut-2-ène selon une réaction d'équation :



DOC 3 Données

Dérivé halogéné	Densité	Test au nitrate d'argent alcoolique	Test à l'eau de brome (orangée)
2-méthylbutan-2-ol	0,81	négatif	négatif
2-méthylbut-2-ène	0,66	négatif	décoloration
2-chloro-2-méthylbutane	0,87	précipité blanc	négatif

Travail à effectuer

1. (REA) Mise en œuvre du protocole expérimental proposé (30 min conseillées)

- Mettre en œuvre le protocole proposé



Être en mesure de présenter le filtrat obtenu

2. (VAL) Exploitation du résultat obtenu (20 min conseillées)

- Quelles espèces sont susceptibles d'être présentes à la fin de la synthèse dans la phase organique ?
- À partir des documents et du matériel disponible, proposer un protocole expérimental permettant de déterminer si l'affirmation du technicien est avérée.



Être en mesure de présenter le protocole

3. (AN/RAD) Mise en œuvre du protocole expérimental (10 min conseillées)

- Mettre en œuvre le protocole proposé. Exploiter le résultat, puis conclure quant à l'affirmation du technicien.



Être en mesure de présenter les résultats expérimentaux

Défaire le montage et ranger la paillasse.

UNE QUESTION

Les bioplastiques le sont-ils vraiment ?**Enjeu de la question**

Depuis janvier 2017, la loi française interdit les sacs en plastique dits « sacs de fruits et légumes », sauf si elles sont biosourcées et compostables.

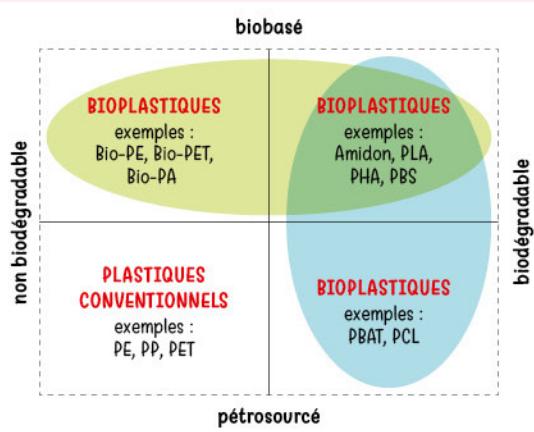
Nombre de bioplastiques sont alors disqualifiés.

Proposition de plan de présentation

1. Un bioplastique, qu'est-ce que c'est ?
2. Un petit historique des bioplastiques
3. Quelles sont les sources des plastiques biosourcés ?
4. Quelles sont les voies de production des bioplastiques ?

Les mots-clés

biosourcés ➤ développement durable ➤ compostable
biodegradable ➤ biopolymères

Exemple de support de présentation**QUESTIONS D'APPROFONDISSEMENT POSSIBLES**

L'usage des bioplastiques n'est-il pas un frein au recyclage ?

En quoi la formule type des films bioplastiques utilisés aujourd'hui dans les grandes surfaces est-elle une limite à leur caractère durable ?

À propos des bioplastiques...

Les agroressources nécessaires à l'obtention de plastiques biosourcés ne concurrencent-elles pas les cultures vivrières ?

Que dire de l'impact environnemental de la synthèse des bioplastiques ?

UN EXEMPLE DE PROJET PROFESSIONNEL

Dès les années 1970, le designer V. Papanek dénonçait un design manipulateur de notre vie quotidienne et invitait le designer à se questionner sur nos « besoins réels » et à prendre nos responsabilités.

Dans cette optique, l'**éco-designer** adopte une démarche de conception qui vise à minimiser les impacts sur l'environnement d'un produit tout au long de son cycle de vie.

Après le bac : Bac + 3, Licence professionnelle d'éco-design pour les titulaires d'un BTS Arts appliqués ou encore d'un DUT Génie Mécanique et Productique, Sciences et Génie des Matériaux.
Autres métiers : ingénieur(e) chimiste, architecte et décorateur(rice) d'intérieur éco-responsable, responsable atelier titulaire d'un BTS Industries plastiques...

L'éco-conception est une approche multiple qui intègre une réflexion sur les matières premières utilisées et leur économie, sur les modalités de production par l'utilisation de technologie propre et non écotoxique, par l'usage d'énergies renouvelables, sur la durée de vie des objets et sur leur cycle de vie.

