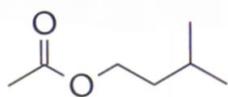




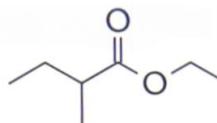
Chapitre G1. Stratégies en synthèse organique

Activité 1 : Savoir lire...

1. Lorsque les pommes mûrissent, il se forme deux espèces A et B dont les formules topologiques sont données ci-dessous :



Espèce A



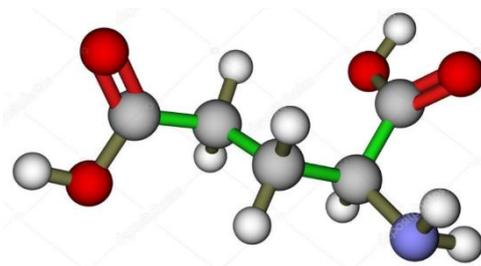
Espèce B

- Écrire les formules semi-développées, entourer le groupe caractéristique et nommer la fonction.
- Nommer ces deux espèces A et B.
- Justifier que ces deux espèces sont isomères de constitution.
- Proposer la formule topologique d'un acide carboxylique à chaîne linéaire, isomère de constitution de A et B. Le nommer.

2. L'acide glutamique est un acide aminé non essentiel, il est produit par l'organisme mais est souvent sécrété en quantité insuffisante, il est donc important de l'apporter également par l'alimentation.

Le glutamate est également un des neurotransmetteurs les plus actifs du cerveau.

On donne ci-contre le modèle moléculaire de l'acide glutamique.



- Écrire la formule topologique, entourer les groupes caractéristiques puis nommer les fonctions organiques.
- Justifier l'appellation « acide aminé ».
- Écrire la formule brute.

3. On considère les noms des 3 espèces chimiques suivantes :

A : le fluorure de méthyle (utilisé autrefois comme fluide frigorigène, interdit aujourd'hui pour préserver la couche d'ozone).

B : le 1-chlorobutane (peut être utilisé comme vermifuge par les vétérinaires).

C : le 2-bromo-3-méthylhexane.

On donne les électronégativités de quelques atomes : $\chi_C = 2,55$ $\chi_{Br} = 2,96$ $\chi_{Cl} = 3,16$ $\chi_F = 3,98$

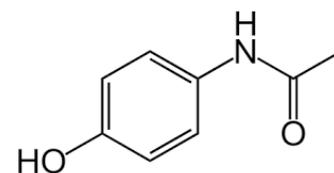
- Écrire les formules topologiques et formules brutes de ces 3 composés.
- Donner la formule topologique de deux isomères de constitution du 1-chlorobutane.
- Ces 3 composés sont des « halogénoalcanes ». Expliquer ce qualificatif.
- A partir des valeurs des électronégativités, montrer que ces molécules présentent une caractéristique au niveau de la liaison C-X entre l'atome de carbone et l'atome d'halogène X.

4. On donne la formule topologique de la molécule de paracétamol (antalgique (anti-douleur) et antipyrétique (anti-fièvre)).

a) Entourer les groupes caractéristiques puis nommer les fonctions organiques.

b) Écrire la formule brute.

c) Les précédentes molécules étudiées en 1,2,3 sont toutes des squelettes carbonés **saturés** alors que la molécule de paracétamol présente un squelette carboné **insaturé**. Cette molécule présente deux types d'insaturation. Proposer une explication de ces deux termes et indiquer les deux types d'insaturations.





Activité 2 : Inventaire des stratégies de synthèse

Lire le paragraphe B du modèle.

1 Identification de la nature d'une réaction : Quelle modification ? Quelle catégorie ?

On considère 7 réactions qui peuvent constituer un extrait d'un catalogue de réactions fondamentales très fréquentes en chimie organique.

a) Compléter si besoin les équations des réactions ci-contre avec des formules (de molécules ou ions) usuelles afin d'équilibrer les équations.

b) Pour chaque réaction, entourer la partie modifiée puis indiquer s'il y a modification de la chaîne carbonée, du groupe caractéristique (ou les deux).

c) Identifier dans chaque cas la catégorie de la réaction.

Équation de réaction	Modification de	Catégorie
(1)	<input type="checkbox"/> chaîne <input type="checkbox"/> groupe	
(2)	<input type="checkbox"/> chaîne <input type="checkbox"/> groupe	
(3)	<input type="checkbox"/> chaîne <input type="checkbox"/> groupe	
(4)	<input type="checkbox"/> chaîne <input type="checkbox"/> groupe	
(5)	<input type="checkbox"/> chaîne <input type="checkbox"/> groupe	
(6)	<input type="checkbox"/> chaîne <input type="checkbox"/> groupe	



2 Des molécules géantes : les polymères

Des polymères naturels existent comme l'amidon, la cellulose (tissu végétal mais aussi l'écorce des arbres), caséine (protéine du lait), la soie ... mais on pense surtout aux polymères synthétiques qui ont envahi notre quotidien, ce sont les plastiques.

a) Une molécule de polymère est constituée d'un motif qui se répète un très grand nombre de fois. Entourer ci-contre le motif de chacun des polymères cités.

b) Ces polymères sont obtenus par la réaction de polymérisation d'une molécule insaturée appelée monomère, un très grand nombre de fois.

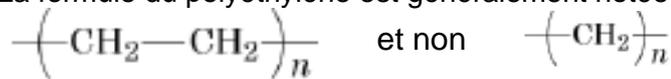
1. On donne ci-contre la formule du monomère du polypropylène : c'est le propène (ancien nom : propylène)

A quelle catégorie de réaction une polymérisation de ce type correspond-elle ?

2. Donner la formule du monomère du polyéthylène et du polystyrène.

c) La formule d'un polymère peut être simplifiée.

La formule du polyéthylène est généralement notée :



Expliquer ce choix puis indiquer ce que représente « n ».

d) Donner les formules du polystyrène et du polypropylène avec cette même notation.

e) Le PVC est un polymère obtenu à partir du monomère chloroéthène (formule topologique donnée ci-contre).

Écrire la formule semi-développée du chloroéthène.

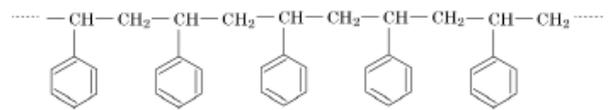
En déduire la formule développée du polymère, entourer le motif puis écrire sa formule simplifiée.

Que signifie selon vous l'acronyme PVC ?

Documents : Exemples de polymères

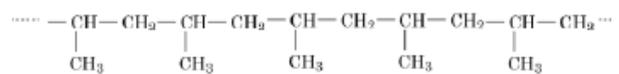
Le polystyrène

Le polystyrène est issu de la pétrochimie. Il est obtenu par polymérisation du styrène.



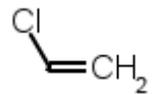
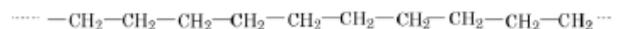
Le polypropylène

Inventé en 1954, le polypropylène est un plastique hydrophobe et facilement recyclable, actuellement utilisé pour la fabrication des bouteilles d'eau.



Le polyéthylène

Le polyéthylène est un polymère de synthèse très employé, il compose notamment la moitié des emballages plastiques et, avant d'être remplacé par le polypropylène, était aussi utilisé pour la fabrication des bouteilles d'eau.



3 Protection / déprotection

Une molécule organique renferme en général de nombreux groupes caractéristiques. Sa synthèse peut nécessiter un enchainement de nombreuses étapes complexes. Il est parfois nécessaire de protéger un groupe en ajoutant 2 étapes : une étape de protection qui permet de bloquer le groupe qui risquerait d'être détruit mais il faut à la fin une étape supplémentaire de déprotection.

On s'intéresse à l'action réductrice d'un composé appelé « hydrure » comme LiAlH_4 ou NaBH_4 .

1. On donne ci-contre les schémas simplifiés de deux synthèses à partir d'un même composé A.

a) Entourer les groupes présents dans le composé A puis nommer les fonctions.

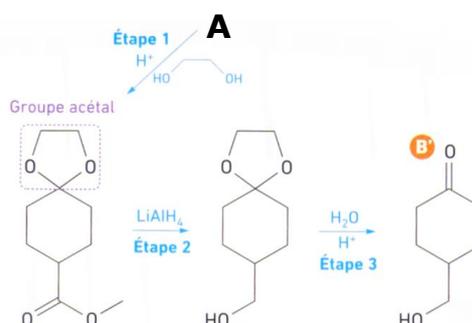
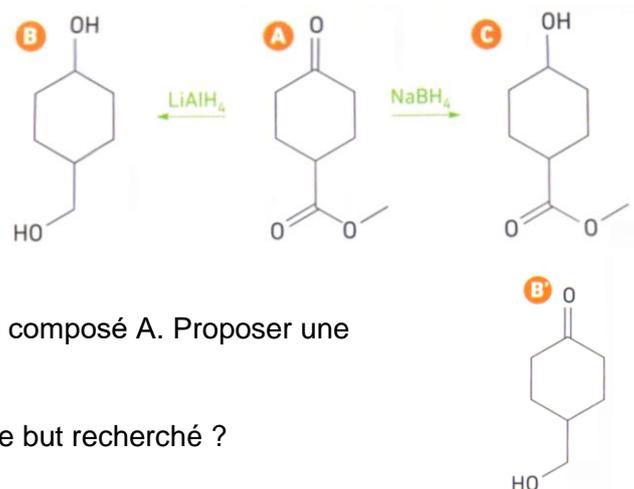
b) Indiquer l'action du composé LiAlH_4 sur le composé A, entourer les groupes de B. Même question avec NaBH_4 .

c) En fait on souhaite fabriquer le composé B' à partir du composé A. Proposer une méthode.

2. On donne ci-dessous un enchainement de 3 étapes.

a) Comment se nomment les étapes 1 et 3 ? Quel est le but recherché ?

b) En quoi l'effet du composé LiAlH_4 est-il modifiée ?





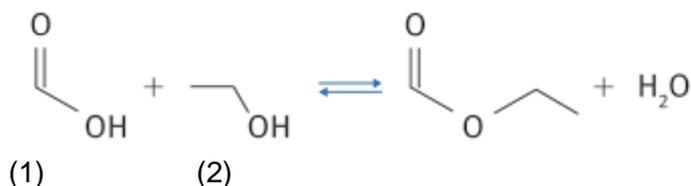
Activité 3 : Identifier les meilleures conditions pour optimiser une synthèse

Le méthanoate d'éthyle est un ester à odeur de rhum, utilisé comme arôme dans l'industrie alimentaire et comme solvant de certaines résines, il est donc produit par l'industrie chimique.

On cherche à identifier les conditions expérimentales les plus favorables en termes de vitesse de formation et rendement afin d'optimiser cette synthèse.

Partie A : analyse préalable

1. On donne l'équation de cette réaction :



Réécrire cette équation avec les formules semi-développées, entourer les groupes fonctionnels et nommer les fonctions puis nommer les différentes espèces chimiques.

2. Compléter de manière littérale le tableau d'avancement de la réaction d'estérification pour un mélange quelconque de n_1 mol d'acide méthanoïque et n_2 mol d'éthanol.

Équation	Avancement (mol)				
État initial					
État final théorique					
État final réel (expérience)					

3. Dans l'hypothèse où la réaction n'est pas totale, quelles sont les espèces chimiques présentes à l'état final ?

4. Proposer une expression pour définir le rendement d'une telle synthèse



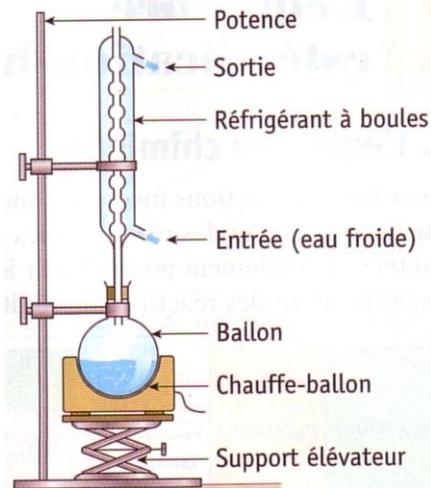
Activité 3- partie 2, expérimentale

On propose de mettre en œuvre différents protocoles afin d'identifier les meilleures conditions possibles en termes de cinétique et de rendement. Chaque groupe réalise un des trois protocoles puis les résultats des différents protocoles seront exposés à l'ensemble de la classe.

PROTOCOLE 1 : MONTAGE DU CHAUFFAGE A REFLUX

1. Première étape : estérification

- Dans le ballon, introduire avec précaution ET sous la hotte : un volume $V_1 = 10,0$ mL d'acide méthanoïque (pipette automatique) et un volume $V_2 = 15,0$ mL d'éthanol (pipette automatique), 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce (spatule).
- Réaliser le montage du chauffage à reflux (voir schéma ci-contre), faire vérifier le montage par le professeur avant de chauffer.
- Maintenir une ébullition douce pendant 30 min environ (thermostat à mi-échelle).
- Commencer à répondre aux questions pendant le temps de chauffage.



2. Deuxième étape : séparation de l'ester, lavage et séchage de la phase organique

a) Refroidissement et rinçage

Arrêter le chauffage, abaisser le chauffe-ballon (vérifier le maintien du ballon) afin de laisser refroidir à température ambiante.

b) Isolement (rinçage puis séparation)

Verser dans le ballon environ 50 mL d'eau salée prélevée dans un bécher.

Verser le contenu du ballon à l'aide d'un entonnoir dans l'ampoule à décanter (dont le robinet est fermé !), en veillant à bien laisser les grains de pierre ponce dans le ballon.

Rincer l'intérieur du ballon avec un peu d'eau distillée puis verser dans l'ampoule à décanter toujours en veillant à laisser les grains de pierre ponce dans le ballon.

Agiter, dégazer puis laisser reposer. Séparer avec soin les deux phases liquides afin d'éliminer la phase aqueuse.

Peser l'éprouvette graduée vide et noter sa masse m_0 .

Récupérer la phase organique dans cette éprouvette graduée. Observer l'aspect de la phase recueillie, odeur.

A l'aide d'une nouvelle pesée, indiquer la masse du liquide, considéré comme le produit brut : $m_{liq} = \dots\dots\dots$

Mesurer le volume de liquide : $V = \dots\dots\dots$

Calculer la masse volumique de ce liquide. Comparer la valeur de ρ_{liq} à celle indiquée dans les données.

Conclure quant à la nature du liquide recueilli.

3 Exploitation

1. À l'aide du tableau des données physico-chimiques, calculer les masses et les quantités de matière de chacun des réactifs. Compléter le tableau d'avancement ci-dessus avec les valeurs numériques en considérant la réaction totale.
2. Le mélange a-t-il été préparé dans les proportions stœchiométriques ou a-t-on choisi de mettre un réactif en excès ?
3. Quelle est la masse théorique maximale d'ester que l'on peut obtenir ? Comparer cette masse théorique et la masse de produit brut obtenue expérimentalement. Commenter.
4. Le rendement η d'une synthèse est défini comme le rapport de la masse expérimentale de produit obtenu par la masse maximale théorique (si les conditions de la synthèse étaient optimales). Exprimer le rendement de cette synthèse puis calculer sa valeur exprimée en pourcentage.
5. En conclusion, indiquer les choix expérimentaux faits dans le protocole 1 pour optimiser cette synthèse. Quels sont les avantages et inconvénients de cette méthode ? Ce sont les réponses à cette question que vous devrez exposer.

Données physico-chimiques :

	masse molaire M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Masse volumique en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Température d'ébullition en $^{\circ}\text{C}$	Solubilité dans l'eau
Acide méthanoïque	46,0	1,22	100,7	totale
éthanol	46,0	0,79	78,5	totale
méthanoate d'éthyle	74,0	0,91	54,3	faible



Activité 3- partie 2, expérimentale

On propose de mettre en œuvre différents protocoles afin d'identifier les meilleures conditions possibles en termes de cinétique et de rendement. Chaque groupe réalise un des trois protocoles puis les résultats des différents protocoles seront exposés à l'ensemble de la classe.

PROTOCOLE 2 : MONTAGE À DISTILLATION

1. Étude expérimentale

Peser l'éprouvette graduée vide et noter sa masse m_0 avant de commencer la distillation.

- Dans le ballon, introduire avec précaution ET sous la hotte : un volume $V_1 = 10,0$ mL d'acide méthanoïque (pipette automatique) et un volume $V_2 = 15,0$ mL d'éthanol (pipette automatique), 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce (spatule).

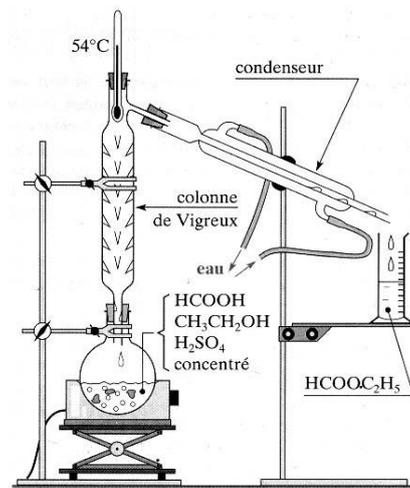
- Réaliser le montage de distillation fractionnée (voir schéma ci-contre), faire vérifier le montage par le professeur avant de chauffer.
- Placer le thermostat à mi-course en surveillant, de temps en temps, la température en haut de la colonne.
- Lorsque la distillation commence, vérifier que la température se stabilise vers 54°C en haut de la colonne.

La distillation est terminée quand la température en haut de la colonne varie. Si elle semble dépasser 54°C , arrêter le chauffage et descendre le chauffe ballon.

Mesurer le volume de liquide recueilli : $V_{\text{liq}} = \dots\dots\dots$ mL

A l'aide d'une nouvelle pesée, indiquer la masse du liquide $m_{\text{liq}} = \dots\dots\dots$ g

Calculer l'ordre de grandeur de la masse volumique de ce liquide. Comparer la valeur de la masse volumique ρ_{liq} aux données. Conclure quant à la nature du liquide recueilli.



2. Exploitation

1. À l'aide du tableau des données physico-chimiques, calculer les masses et les quantités de matière de chacun des réactifs. Compléter le tableau d'avancement ci-dessus avec les valeurs numériques en considérant la réaction totale.

2. Le mélange a-t-il été préparé dans les proportions stœchiométriques ou a-t-on choisi de mettre un réactif en excès ?

3. Quelle est la masse théorique maximale d'ester que l'on peut obtenir ? Comparer cette masse théorique et la masse de produit brut obtenue expérimentalement. Commenter.

4. **En conclusion, indiquer les choix expérimentaux faits dans le protocole 2 pour optimiser cette synthèse. Quels sont les avantages et inconvénients de cette méthode ? Ce sont les réponses à cette question que vous devrez exposer.**

Données physico-chimiques :

	masse molaire M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Masse volumique en $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Température d'ébullition en $^\circ\text{C}$	Solubilité dans l'eau
Acide méthanoïque	46,0	1,22	100,7	totale
éthanol	46,0	0,79	78,5	totale
méthanoate d'éthyle	74,0	0,91	54,3	faible



Activité 3- partie 2, expérimentale

On propose de mettre en œuvre différents protocoles afin d'identifier les meilleures conditions possibles en termes de cinétique et de rendement. Chaque groupe réalise un des trois protocoles puis les résultats des différents protocoles seront exposés à l'ensemble de la classe.

PROTOCOLE 3 : Analyse d'échantillons dans des conditions expérimentales différentes.

Afin de comparer l'évolution de différents systèmes, on analyse l'état final en dosant la quantité d'acide méthanoïque restant en présence de phénolphtaléine, par de la soude à $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

1 Prélèvement des mélanges pour l'étude de la réaction d'estérification

Binôme 1 et 2 : Un mélange ① équimolaire **acide méthanoïque-éthanol** préparé et maintenu dans de la glace est mis à votre disposition.

Prélever dans chacun des deux tubes disponibles 2,0 mL de ce mélange à l'aide d'une pipette jaugée et placer les tubes dans un mélange réfrigérant. Numéroté les tubes 1 et 2.

Binôme 3 : Un mélange ② équimolaire **acide méthanoïque-éthanol et 1 mL d'acide sulfurique concentré** préparé et maintenu dans de la glace est mis à votre disposition.

Prélever dans chacun des deux tubes disponibles 2,0 mL de ce mélange à l'aide d'une pipette jaugée et les placer dans un mélange réfrigérant. Numéroté les tubes 3 et 4.

Binôme 4 : Vous disposez du mélange ② et d'un mélange ③ comportant un **mélange acide méthanoïque-excès d'éthanol et 1 mL d'acide sulfurique concentré** préparé et maintenu dans de la glace est mis à votre disposition. Prélever dans un tube 2,0 mL du mélange ② à l'aide d'une pipette jaugée et les placer dans un mélange réfrigérant. Numéroté le tube 5.

Prélever dans un tube 2,0 mL du mélange ③ à l'aide d'une pipette jaugée et les placer dans un mélange réfrigérant. Numéroté le tube 6.

2 Démarrage des transformations chimiques

Adapter un condenseur à air sur le tube 1 (ou 3 ou 5) et le placer dans le bain-marie réglé à $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

Laisser le tube 2 (ou 4 ou 6) à température ambiante. Déclencher le chronomètre et attendre 30 min.

3 Titrage de la quantité d'acide méthanoïque restant

a) Préparer une burette avec la solution de soude $C_B = 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.  **Solution concentrée.**

b) Prélever 2,0 mL du mélange ① et les introduire dans un petit bécher numéroté 0. Ajouter 3 ou 4 gouttes de phénolphtaléine puis doser l'acide méthanoïque présent à $t = 0$ dans l'échantillon. Noter V_0 .

Commencer à répondre aux questions de la partie 3.4

c) A $t = 30 \text{ min}$, placer vos 2 tubes dans le bain réfrigérant quelques minutes. Successivement, pour chacun des tube, verser le contenu du tube dans le bécher et rincer le tube avec 10 mL d'eau distillée (froide si possible) en introduisant l'eau de rinçage dans le bécher. Ajouter 3 ou 4 gouttes de phénolphtaléine dans le bécher puis procéder au dosage de l'acide méthanoïque restant. Noter la valeur de V_{Ei} dans le tableau.

d) Procéder de la même manière avec l'autre tube.

4 Interprétation des résultats expérimentaux

1. Écrire l'équation de la réaction de dosage.

Calculer la quantité de matière d'acide méthanoïque présente initialement dans l'échantillon 0 soit $n_i(\text{acide})$

2. Donner l'expression du taux d'avancement de la réaction d'estérification.

3. Donner l'expression de la quantité d'ester finale soit $n_f(\text{ester})$ en fonction de $n_i(\text{acide})$, C_B et V_E .

4. Mutualiser les résultats afin de compléter le tableau suivant et classer les expériences de la plus à la moins favorable (au sens d'une production importante en une durée donnée).

Numéro du tube	Conditions expérimentales de la réaction d'estérification	V_E (mL)	n_f (ester) (mol)	τ	Classement
1					
2					
3 et 5					
4					
6					

5. En conclusion, indiquer les choix expérimentaux faits dans le protocole 3 pour optimiser cette synthèse. Ce sont les réponses à cette question que vous devrez exposer.