

Stratégies en synthèse organique ; équilibre chimique

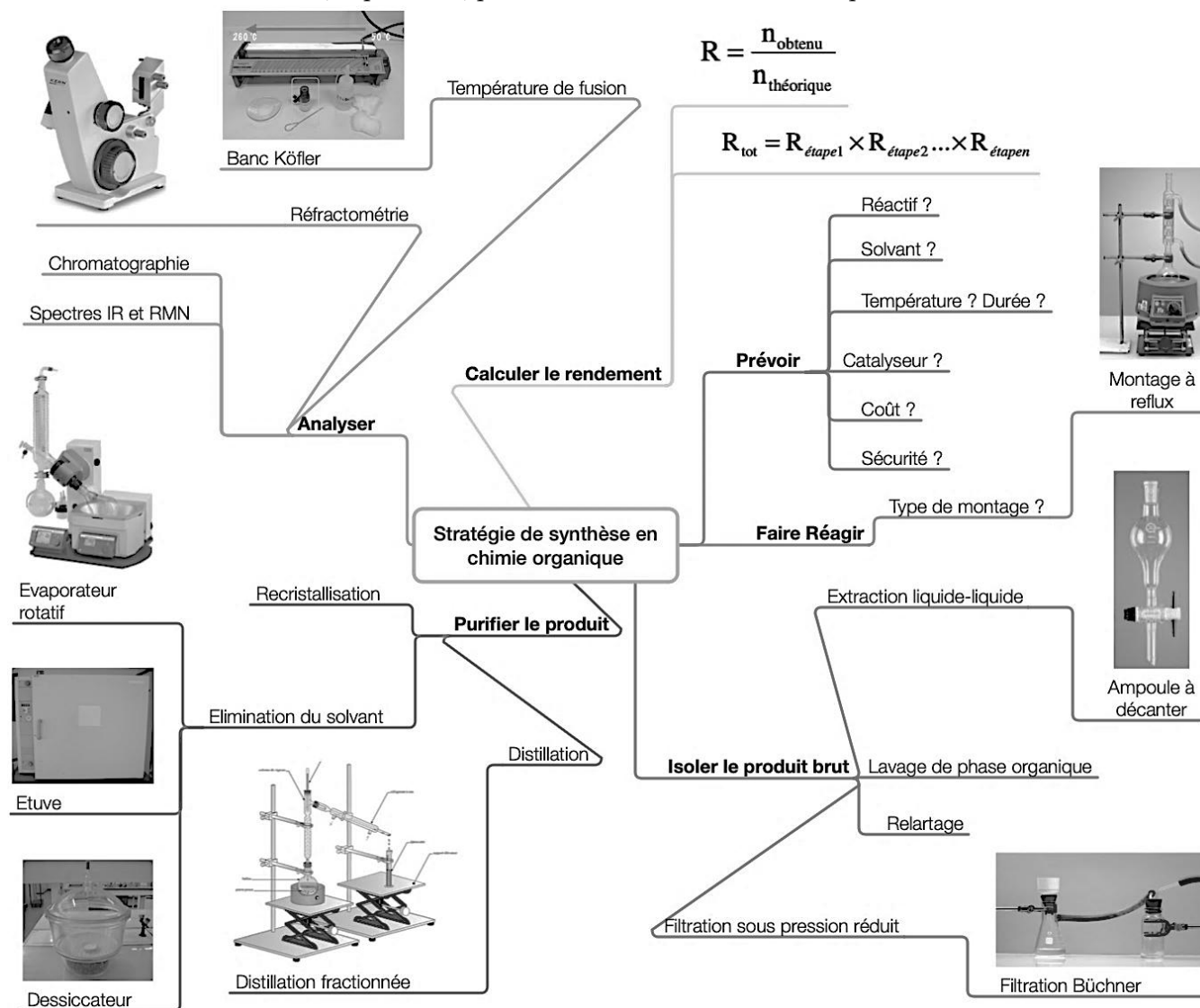
« La chimie crée son objet. » Marcellin Berthelot

Pour les règles de nomenclature, les différentes représentations des molécules ainsi que les familles chimiques et les groupes caractéristiques associés, se reporter à la fiche « Nomenclature et représentations ».

PARTIE A : REALISER UNE SYNTHÈSE

1 **Techniques de synthèse organique (résumé sous forme carte mentale)**

La synthèse organique vise à produire, en laboratoire, des molécules d'intérêt présentes dans la nature ou entièrement nouvelles. Elle joue un rôle central en chimie, notamment dans les domaines de la santé, des matériaux et de l'industrie. Une synthèse efficace repose sur une stratégie rigoureuse : choix des réactifs, contrôle de la transformation, séparation, purification et identification du produit.

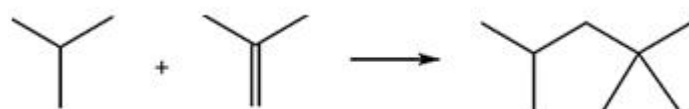


Application 1 Synthèse organique

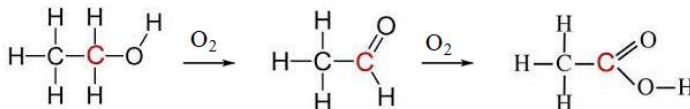
1. Définir ce qu'est une espèce synthétique et une espèce artificielle.

Deux exemples de synthèse organique :

① synthèse d'un alcane :



② oxydation d'un alcool :



(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

2. Donner le nom des molécules numérotées de (1) à (5).

2 Étapes d'une synthèse organique

Toute synthèse organique comporte plusieurs étapes, présentées ci-dessous dans l'ordre chronologique. Chaque étape fait appel à des montages expérimentaux spécifiques.

Étapes d'une synthèse organique

- **Transformation** : Synthèse de la molécule cible à partir des réactifs
- **Séparation** : extraction du produit cible du mélange réactionnel
 - o par une filtration (produit solide)
 - o par une extraction liquide-liquide
- **Purification** : élimination des impuretés présentes
 - o par la recristallisation à froid
 - o par distillation fractionnée
- **Identification** : Vérification de la nature de l'espèce synthétisée
 - o par chromatographie sur couche mince (CCM)
 - o par la spectroscopie infrarouge
 - o par la mesure de la température de fusion avec le banc Köfler (produit solide)

2.1 Stratégies de l'étape de transformation

Lors de l'étape de transformation, l'expérimentateur choisit plusieurs paramètres expérimentaux (température, solvant...). Il sélectionne également le montage expérimental adapté.

Le **solvant** doit être choisi de manière à **dissoudre les réactifs** ; en pratique, solvant et réactifs doivent présenter une **polarité comparable**.

L'augmentation de la température permet d'accélérer la réaction chimique mais une température trop élevée peut dégrader certaines espèces chimiques et entraîner une évaporation du solvant ou des espèces volatiles.

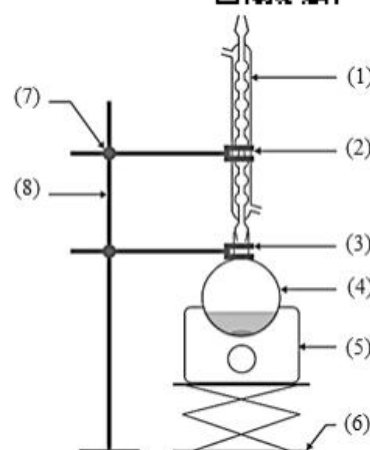
Le choix de montage expérimental dépend donc de la volatilité du solvant et de la température nécessaire à la réaction.

Pour ne pas perdre de solvant ou d'espèces volatiles tout en travaillant à température élevée nécessaire à la réaction, la transformation est réalisée avec un montage de chauffage à reflux. Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.



Application 2 Montage de chauffage à reflux, principe et intérêt

1. Compléter la légende du schéma représentant le montage de chauffage à reflux
2. Expliquer le principe du montage de chauffage à reflux.
3. Indiquer le sens de circulation de l'eau dans l'élément (1) et expliquer à quoi il sert.
4. À quoi sert l'élément (6) dans le montage précédent ?
5. On ajoute souvent des pierres ponce dans le milieu réactionnel. Quel est l'intérêt de cet ajout ?



2.2 Stratégies de l'étape de séparation

Dans certains cas, l'extraction du produit recherché est réalisée

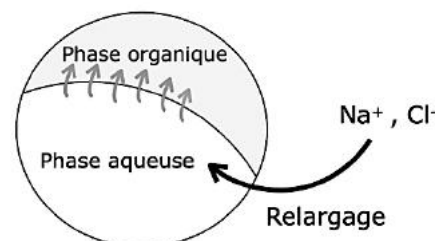
- à l'aide d'un **montage de filtration sous vide**. Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.
- ou par **extraction liquide-liquide**. Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.



Le **relargage** est une **technique de séparation** utilisée en synthèse organique.

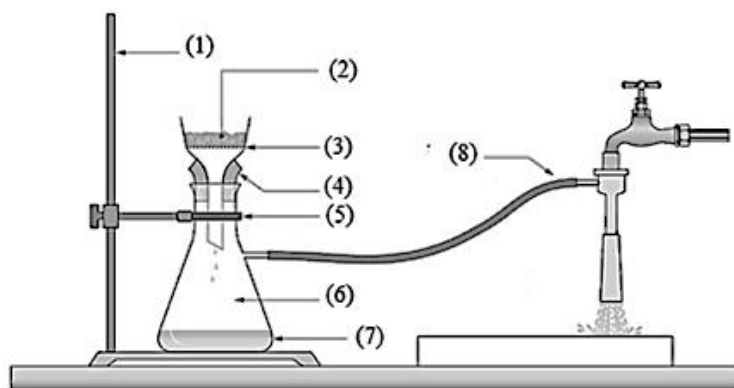
Il consiste à ajouter un sel (souvent NaCl) très soluble dans l'eau afin de **diminuer la solubilité** d'une espèce organique dans la phase aqueuse. Le produit est alors **forcé à passer dans la phase organique** ou à **précipiter**, ce qui facilite sa séparation.

👉 On l'emploie typiquement **avant ou pendant une extraction liquide-liquide**, pour améliorer l'efficacité de la séparation des phases.



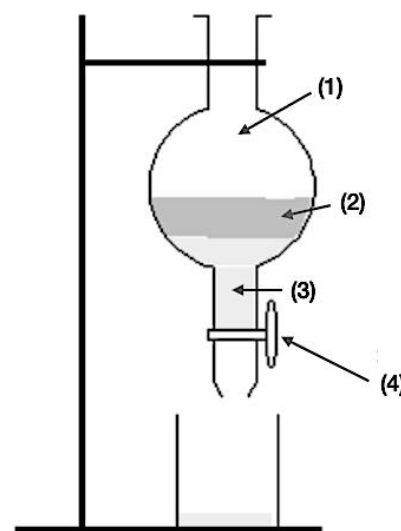
Application 3 Filtration sous vide

1. Compléter la légende du schéma du montage de filtration sous vide ci-contre.
2. Pour quel type de mélange la filtration sous vide est-elle adaptée ? (Préciser la nature des phases mises en jeu.)
3. Quels sont les avantages de la filtration sous vide par rapport à une filtration classique (entonnoir + filtre) ?

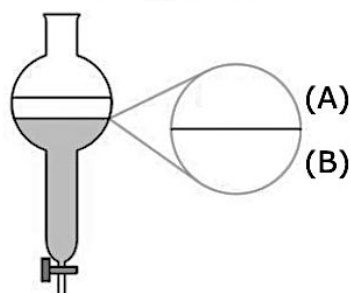


Application 4 Extraction liquide-liquide

1. Compléter la légende du schéma du montage d'extraction liquide-liquide ci-contre.
2. Pour quel type de mélange peut-on réaliser une extraction liquide-liquide ? (Préciser la nature des phases mises en jeu.)
3. Selon quels critères doit-on choisir le solvant extracteur ?
4. En supposant que le **solvant extracteur** a une **densité inférieure** à celle du mélange initial (solvant initial + espèce à extraire), compléter le schéma ci-dessous :
au niveau de (A), (B), (C) et (D), indiquer (par un dessin ou des symboles, selon la légende) les **espèces présentes** dans la **phase supérieure** et dans la **phase inférieure**. (Voir la légende.)

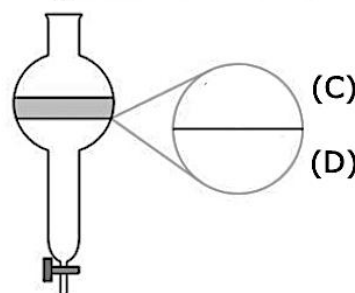


Avant agitation



- △ Solvant initial
 □ Solvant extracteur (ici, moins dense que le solvant initial)
 ● Espèce chimique à extraire

Après agitation et décantation



5. Le relargage permet principalement :

- ☐ d'augmenter la solubilité du produit dans l'eau
- ☐ de forcer le produit à passer dans la phase organique
- ☐ de séparer deux solvants miscibles
- ☐ d'éliminer les impuretés volatiles

2.3 Stratégies de l'étape de purification

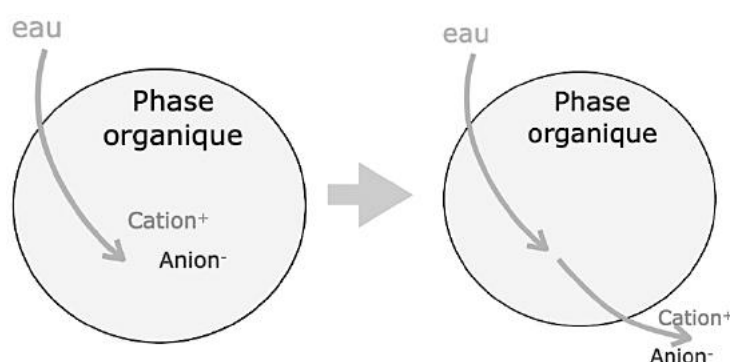
Dans certains cas, la purification du produit recherché est réalisée à l'aide

- d'un **montage de recristallisation**. Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.
- ou par **distillation fractionnée**. Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.



Le **lavage d'une phase organique** avec de l'eau est une technique de purification.

Le lavage à l'eau sert ensuite à **éliminer des impuretés hydrosolubles** (sels, acides, bases, réactifs résiduels) présentes dans la phase organique.

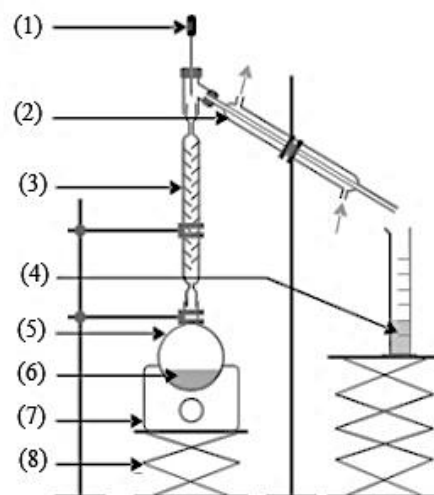


✦ Application 5 Purification

1. Qu'appelle-t-on des **impuretés** en chimie organique ?
2. Les techniques de purification par recristallisation reposent sur des **différences de propriétés** entre le produit d'intérêt qu'on souhaite purifier et les impuretés. Citer **deux exemples** de propriétés exploitées pour purifier un produit.
3. Expliquer le rôle du solvant lors d'une recristallisation.
4. Quelle est l'étape suivante une fois la recristallisation terminée ?
5. Lors d'une extraction liquide-liquide, on lave la **phase organique** avec de l'eau. Quel est l'objectif principal de cette opération ?
 - ☐ Séparer deux solvants non miscibles
 - ☐ Éliminer des impuretés solubles dans l'eau présentes dans la phase organique
 - ☐ Augmenter la solubilité du produit dans la phase organique
 - ☐ Déplacer l'équilibre chimique de la réaction

Application 6 Distillation fractionnée

1. Compléter la légende du schéma du **montage de distillation fractionnée** ci-contre.
2. Quelle **espèce chimique** est recueillie **en premier** dans l'éprouvette graduée (4) ?
3. Quel est le **rôle de l'élément (2)** dans le montage de distillation fractionnée ?
4. Tant que toute l'espèce chimique la **plus volatile** n'a pas été recueillie dans l'éprouvette graduée, que peut-on dire de la **température mesurée** ? **Expliquer** l'origine de ce comportement.



2.4 Identification du produit formé

Plusieurs techniques d'analyse peuvent être mises en œuvre. Au niveau lycée, on peut citer

- le **banc Kofler** pour l'analyse des **produits chimiques solides**. *Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.*
- et la **chromatographie sur couche mince (CCM)**. *Pour plus de détails, se référer à la vidéo accessible via le QR-code.*

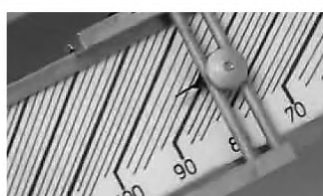


Application 7 Banc Köfler

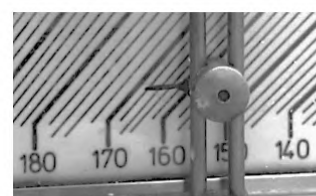
1. Que permet de déterminer le **banc Köfler** ?
2. Pour les exemples suivants, donner la **valeur expérimentale de la température de fusion** mesurée.



T(fusion) =



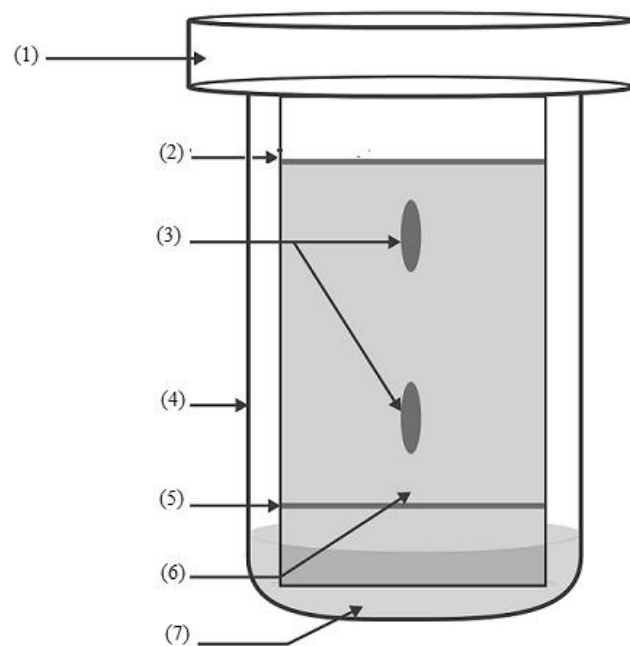
T(fusion) =



T(fusion) =

Application 8 Chromatographie sur couche mince

1. Compléter la légende du schéma du montage de chromatographie sur couche mince (CCM) ci contre.
2. Que peut-on conclure lorsque deux taches migrent à la même hauteur sur la plaque de CCM ?



PARTIE B : EVALUER ET OPTIMISER UNE SYNTHÈSE

3 Rendement

L'optimisation d'une synthèse permet de diminuer son coût et son impact environnemental, par exemple en augmentant la vitesse de réaction et le rendement, ou en diminuant la quantité de réactifs utilisés.

3.1 Le contrôle de la vitesse

Pour augmenter la vitesse de formation d'un produit, on peut agir sur différents facteurs cinétiques (concentrations des réactifs, température) et/ou utiliser un catalyseur

(voir le chapitre « Cinétique chimique »).

3.2 Définition du rendement

Le rendement, noté η (ou R), est une grandeur sans unité qui permet d'évaluer l'efficacité d'un protocole expérimental de synthèse.

$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{max}}} \text{ ou } \eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{max}}}$	m_{exp} : masse de produit effectivement obtenue expérimentalement <i>Unité : g</i>
	m_{max} : masse de produit maximale théorique que l'on pouvait obtenir <i>Unité : g</i>
	n_{exp} : quantité de matière de produit effectivement formée. <i>Unité : mol</i>
	n_{max} : quantité de matière de produit maximale théorique. <i>Unité : mol</i>

3.3 Pourquoi le rendement est-il limité ? → Équilibre chimique

Jusqu'à présent, nous avons souvent supposé que les réactions chimiques étaient totales.

Pourtant, de nombreuses réactions de synthèse organique sont limitées : lorsque l'état final est atteint, il reste simultanément des réactifs et des produits. On parle alors d'**équilibre chimique**.

Pour comprendre comment améliorer le rendement d'une synthèse, il est donc nécessaire d'étudier cette notion.

3.3.a Réaction totale et réaction équilibrée (non totale)

	Réaction totale	Réaction équilibrée
Définition	Une réaction est dite totale lorsque la totalité du réactif limitant est consommé à l'état final.	Une réaction est dite équilibrée (ou non totale) lorsqu'à l'état final il reste à la fois des réactifs et des produits dans le mélange. Dans ce cas, il n'y a pas de réactif limitant.
Équation	Pour une réaction totale, l'équation de réaction s'écrit avec une flèche simple : $aA + bB \rightarrow cC + dD$	Pour une réaction non totale (réaction équilibrée), l'équation de réaction s'écrit avec une double flèche : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$
Avancement	L' avancement atteint sa valeur maximale, notée $x_{\max}$, lorsque tout le réactif limitant est consommé.	L' avancement final de la réaction est inférieur à $x_{\max}$ et s'écrit x_f .
Exemple	- Combustion de méthane : $\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ - Acide fort dans l'eau : $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$	- Synthèse de l'ammoniac : $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NH}_3$ - Acide faible dans l'eau : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$

3.3.b Notion d'équilibre dynamique

Considérons la réaction équilibrée : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

Lorsque l'on met des réactifs A et B en contact, la réaction commence dans le **sens direct** : les réactifs sont consommés et leur vitesse de disparition diminue progressivement.



Analogie de l'équilibre dynamique : le niveau d'eau reste constant car la quantité d'eau qui arrive est exactement compensée par la quantité d'eau qui s'écoule.

En parallèle, les produits C et D se forment puis réagissent à leur tour dans le **sens inverse**, ce qui régénère des espèces A et B.

On atteint alors l'**état d'équilibre dynamique** : les vitesses des réactions directe et inverse sont égales. Les deux transformations continuent d'avoir lieu, mais **les quantités de matière de chaque espèce n'évoluent plus** : on est à l'**état final d'équilibre**.

3.3.c Tableau d'avancement d'une réaction équilibrée

👉 Application 9 : Avancement d'une réaction équilibrée

Prenons la réaction équilibrée : $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

L'avancement de la réaction est notée x_f (f pour final). C'est l'avancement à l'équilibre. Cet avancement x_f est inférieur à l'avancement maximal $x_{\max}$ qu'aurait eu la réaction si la réaction était totale. $x_f < x_{\max}$

Soient $n_0(A)$, $n_0(B)$ les quantités de matières initiales des réactifs, V le volume réactionnel (volume total) et x_f l'avancement de cette réaction équilibrée.

Faire un tableau d'avancement de cette réaction et exprimer les concentrations à l'équilibre des réactifs et des produits en fonction de $n_0(A)$, $n_0(B)$, V et x_f .

3.3.d Taux d'avancement

On définit le **taux d'avancement final** τ (grandeur sans unité) par la relation :

$$\tau = \frac{x_f}{x_{\max}} \quad \text{avec} \quad \begin{cases} \tau \text{ sans unité (et } \leq 1) \\ x_f \text{ et } x_{\max} \text{ en mol} \end{cases}$$

- x_f est l'avancement final de la réaction ;
- $x_{\max}$ l'avancement maximal, correspondant au cas où la réaction **serait totale**

Pour une réaction équilibrée, le taux d'avancement final est strictement inférieur à 1 (ou 100 %).

Pour une réaction totale, il est égal à 1 (ou 100 %).

👉 **Application 10** : Synthèse d'un solvant (*Pondichéry 2014*)

La synthèse de l'éthanoate d'éthyle s'écrit : $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

Protocole

Étape 1 : Dans un ballon, introduire un mélange de 0,10 mol d'acide éthanoïque et 0,10 mol d'éthanol. Ajouter 0,5 mL d'acide sulfurique concentré et des grains de pierre ponce. Chauffer à reflux pendant 30 min.

Étape 2 : Refroidir le mélange réactionnel, le verser dans une ampoule à décanter contenant environ 50 mL d'eau salée. Agiter en dégazant régulièrement puis éliminer la phase aqueuse.

Étape 3 : Recueillir la phase organique dans un bécher. Sécher cette phase avec du chlorure de calcium anhydre puis filtrer. Recueillir le filtrat.

Cette synthèse réalisée au laboratoire a permis d'obtenir un volume de filtrat égal à 5,9 mL

Données	Acide éthanoïque	Éthanol	Éthanoate d'éthyle
Masse molaire (en g·mol ⁻¹)	60,0	46,1	88,1
Masse volumique (en g·mL ⁻¹)	1,05	0,789	0,925
Solubilité dans l'eau	Très grande	Très grande	87 g·L ⁻¹ à 20 °C
Solubilité dans l'eau salée	Très grande	Très grande	Presque nulle

- Identifier les groupes caractéristiques et les familles fonctionnelles des molécules organiques.
- Nommer les trois étapes du protocole.
- Justifier le choix dans ce protocole des conditions opératoires suivantes : chauffage à reflux, ajout d'acide sulfurique concentré et lavage de l'eau salée.
- Déterminer le taux d'avancement final de la réaction. Conclure quant au caractère total ou non de cette transformation.

4 Évolution spontanée d'un système

4.1 Rappel : réaction chimique équilibrée

On a vu que certaines réactions ne vont pas “jusqu'au bout”, c'est-à-dire qu'à l'état final **réactifs et produits coexistent**. On parle alors d'**équilibre chimique**. Exemple la synthèse d'éthaznote d'éthyle $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$

4.2 Quotient de réaction Q_r

Pour une réaction générale : $a \text{A}_{(\text{aq})} + b \text{B}_{(\text{aq})} + c \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightleftharpoons d \text{D}_{(\text{aq})} + e \text{E}_{(\text{aq})} + f \text{F}_{(\text{s})}$

On définit le quotient de la réaction à un instant t : $Q_r(t) = \frac{[\text{D}]^d \times [\text{E}]^e}{[\text{A}]^a \times [\text{B}]^b}$

💡 Remarques :

- $Q_r(t)$ est une grandeur sans unité : dans l'expression de $Q_r(t)$, chaque concentration doit être normalement divisée par la concentration standard $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
Comme $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$, ces divisions ne changent pas la valeur numérique de $Q_r(t)$, et pour alléger les notations, nous ne les écrivons pas dans l'expression de $Q_r(t)$.

Pour le bac : écrire clairement dans votre copie : « on considère $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ pour simplifier les notations. ».

- Toutes les concentrations doivent être exprimées en mol.L^{-1} .
- L'espèce solide $\text{F}_{(\text{s})}$ qui précipite n'apparaît pas le quotient de la réaction.
- Dans une solution aqueuse, le solvant $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ n'apparaît pas dans le quotient de la réaction
- $Q_r(t)$ associé à une réaction chimique est calculé à partir des **concentrations des espèces réactives** présentes **à un instant t** . Il **caractérise l'état du système** à cet instant et **permet de prévoir l'évolution du système** en le comparant à la **constante d'équilibre K** (voir ci-dessous).

4.3 Constante d'équilibre K

À l'état d'équilibre (état final stable), le quotient prend une **valeur fixe**, propre à la réaction d'équilibre et à la température : $K = (Q_r)_{\text{eq}}$

💡 Remarques :

- K est **indépendante de la composition initiale** du système : quel que soit l'état de départ, l'évolution chimique se poursuit **jusqu'à atteindre** un état d'équilibre où $(Q_r)_{\text{eq}} = K$.
- K est aussi une grandeur sans unité. Pour simplifier les notations, nous n'écrivons pas explicitement les concentrations standard $C^0 = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'expression de K .

↳ Q_r se calcule **à tout instant** → il décrit **l'état du système**.

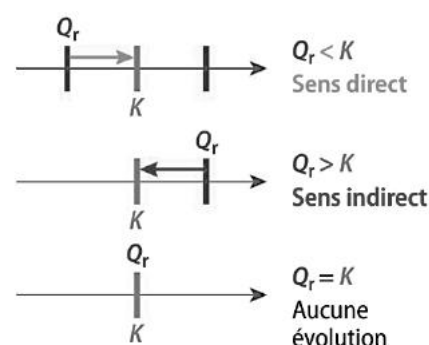
↳ K est la valeur **que prend** Q_r lorsque le système est **à l'équilibre**.

↳ La comparaison Q_r par rapport à K permet de **prévoir le sens d'évolution** :

$$\begin{cases} Q_r < K & \Rightarrow \text{sens direct (formation de produits)} \\ Q_r > K & \Rightarrow \text{sens inverse (formation de réactifs)} \\ Q_r = K & \Rightarrow \text{équilibre} \end{cases}$$

À retenir :

$$\boxed{Q_r < K \Rightarrow \text{sens direct et } Q_r > K \Rightarrow \text{sens inverse}}$$



Si K est très faible, l'équilibre est fortement **déplacé vers les réactifs** : la réaction **se produit très peu**.
Si K est très grand, l'équilibre est fortement **déplacé vers les produits** : la réaction est **pratiquement totale**.

Application 11 : Constante d'équilibre et quotient

1. Donner le quotient de réaction pour : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{S}(\text{s}) + \text{SO}_2(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

La réaction $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CO}_2^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ a pour constante d'équilibre $K(25^\circ\text{C}) = 1,7 \times 10^{-5}$.

La composition initiale du mélange est $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2^-]_0 = 3,1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}]_0 = 6,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Calculer le quotient initial de la réaction et en déduire le sens d'évolution de la réaction.

4.4 Dédution de l'avancement final d'une réaction à partir des conditions initiales et de K

Soient la réaction équilibrée : $a\text{A}(\text{aq}) + b\text{B}(\text{aq}) \rightleftharpoons c\text{C}(\text{aq}) + d\text{D}(\text{aq})$ de constante d'équilibre K.

On note $C_0(\text{A})$ et $C_0(\text{B})$ les concentrations initiales des réactifs, x_f l'avancement final de la réaction et V le volume de la solution réactionnelle.

À l'aide d'un tableau d'avancement, les concentrations à l'état d'équilibre s'écrivent :

$$[\text{A}]_{\text{eq}} = C_0(\text{A}) - a \times \frac{x_f}{V}, [\text{B}]_{\text{eq}} = C_0(\text{B}) - b \times \frac{x_f}{V}, [\text{C}]_{\text{eq}} = c \times \frac{x_f}{V} \text{ et } [\text{D}]_{\text{eq}} = d \times \frac{x_f}{V}$$

La constante d'équilibre s'exprime alors en fonction de x_f :

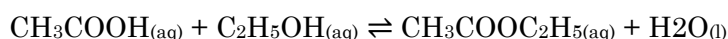
$$K = \frac{([\text{D}]_{\text{eq}})^d \times ([\text{C}]_{\text{eq}})^c}{([\text{A}]_{\text{eq}})^a \times ([\text{B}]_{\text{eq}})^b} = \frac{(d \times \frac{x_f}{V})^d \times (c \times \frac{x_f}{V})^c}{(C_0(\text{A}) - a \times \frac{x_f}{V})^a \times (C_0(\text{B}) - b \times \frac{x_f}{V})^b}$$

En connaissant K et les conditions initiales $C_0(\text{A})$ et $C_0(\text{B})$, on peut dans certain cas déterminer x_f en résolvant cette équation.

Lorsque les coefficients stoechiométriques sont tous égaux à 1, l'équation obtenue est généralement du second degré.

Application 12 : Détermination de x_f à partir de K

La synthèse de l'éthanoate d'éthyle peut être modélisée par la réaction équilibrée :



On introduit dans un ballon 0,1 mole d'acide éthanoïque et 0,1 mole d'éthanol.

La **constante d'équilibre** à 25°C est : $K = 4$

1. Déterminer l'avancement finale x_f de la réaction.
2. Calculer le taux d'avancement final
3. La transformation est-elle totale ? Justifier

4.5 L'optimisation du rendement

Le rendement d'une réaction correspond au rapport entre la quantité de produit effectivement formée et la quantité maximale théorique de produit que l'on aurait pu obtenir compte tenu des quantités de réactifs mises en jeu.

Le rendement est compris entre 0 et 1 (ou entre 0 et 100 % s'il est exprimé en pourcentage). Le rendement peut s'exprimer à partir des masses ou des quantités de matière :

Lorsque la synthèse comporte plusieurs étapes, le rendement global est égal au produit des rendements de chaque étape.

- **Introduire un réactif en excès**

Le rendement d'une synthèse augmente lorsque l'un des réactifs est introduit en excès.

En effet, à température donnée, la constante d'équilibre K est fixée. L'augmentation de la concentration des réactifs entraîne une diminution du quotient de réaction Q_r , ce qui provoque un déplacement de l'équilibre dans le sens direct, conduisant à la formation d'une plus grande quantité de produits afin de retrouver $Q_r = K$.

- **Éliminer un produit au fur et à mesure de sa formation**

L'élimination d'un produit formé déplace également l'équilibre dans le **sens direct**, jusqu'à disparition complète du **réactif limitant**.

En effet, tant que le **quotient de réaction** Q_r est **inférieur** à la constante d'équilibre K , la réaction évolue dans le sens direct. Le fait d'éliminer les produits empêche d'atteindre l'état d'équilibre tant que les réactifs n'ont pas été totalement consommés.

Application 13 Exemple de déplacement d'équilibre

Considérons la synthèse d'une espèce C, modélisée par la réaction : $A_{(aq)} + B_{(aq)} \rightleftharpoons C_{(aq)} + D_{(aq)}$

La constante d'équilibre de cette réaction vaut $K = 1$.

Cas 1 - Réactifs introduits en quantités égales.

Les réactifs A et B sont introduits en quantités de matière égales n .

1. Montrer que $x_{\max} = n$; que $x_f = \frac{n}{2}$ et $\eta = \frac{1}{2}$

Cas 2 - Réactifs B en excès

Le réactif B est introduit en excès par rapport à A : $n(B) = 2n$ et $n(A) = n$.

2. Montrer que, dans ce cas : $x_f = \frac{2n}{3}$ et $\eta = \frac{2}{3}$.

3. Conclure sur l'évolution du rendement

PARTIE C : COMPRENDRE LES MOLECULES ORGANIQUES

5 Isomérisie de constitution

Des isomères de constitution sont des molécules qui possèdent la même formule brute, mais des enchaînements d'atomes différents. Elles ont donc des formules semi-développées ou topologiques différentes.

On distingue trois grands types d'isomérisie de constitution : **l'isomérisie de squelette, de fonction et de position**.

Isomérisie de squelette

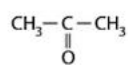
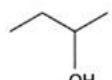
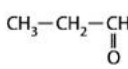
Même formule brute, mais **chaîne carbonée différente** (chaîne linéaire ou ramifiée).

Isomérisie de fonction

Même formule brute, mais **groupe fonctionnel différent** (alcool, aldéhyde, cétone, acide...).

Isomérisie de position

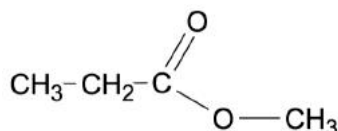
Même formule brute et **même groupe fonctionnel**, mais **position différente de ce groupe** sur la chaîne carbonée.

Isomérisie de chaîne	Isomérisie de position	Isomérisie de fonction
Formule brute : C_4H_{10}	Formule brute : $C_4H_{10}O$	Formule brute : C_3H_6O
 butane	 butan-1-ol	 Propanone
 2-méthylpropane	 butan-2-ol	 Propanal
La chaîne carbonée est différente	La position du groupe fonctionnel (ou de la double liaison) est différente	Les fonctions chimiques sont différentes.

Application 14 : reconnaître les types d'isomérie

Écrire les formules topologiques des molécules suivantes, puis préciser le type d'isomérie de constitution correspondant.

1. Propan-1-ol et propan-2-ol
2. Butane et méthylpropane
3. Propanone et propanal
4. Représenter, sous forme topologique, les trois isomères de position correspondant à la molécule suivante :

**6 Polymères**

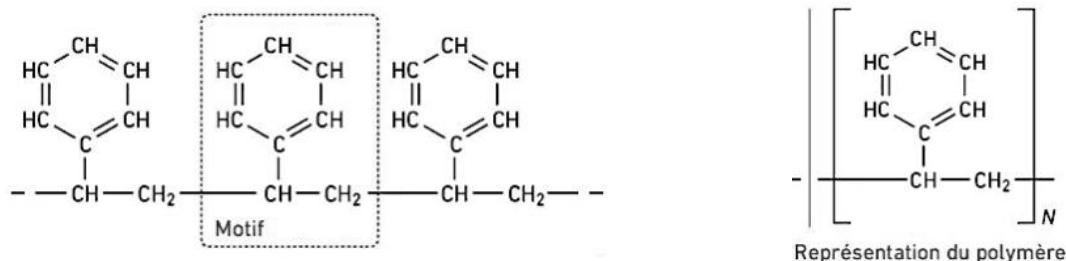
Un **polymère** est une macromolécule formée par l'assemblage d'un grand nombre de motifs chimiques identiques, liés entre eux en chaînes.

Ces motifs sont appelés des **monomères**.

La **polymérisation** est le processus par lequel les monomères s'assemblent pour former le polymère.

Un polymère est représenté en plaçant le motif répétitif entre crochets, avec en indice le nombre N de répétitions de ce motif.

Par exemple, le polystyrène est obtenu par polymérisation d'un monomère appelé le styrène.



Il existe de très nombreux polymères dans notre environnement quotidien.

Application 15 Polymère

En vous documentant (Internet, manuels, etc.), citer trois polymères naturels et trois polymères synthétiques présents dans notre environnement quotidien.

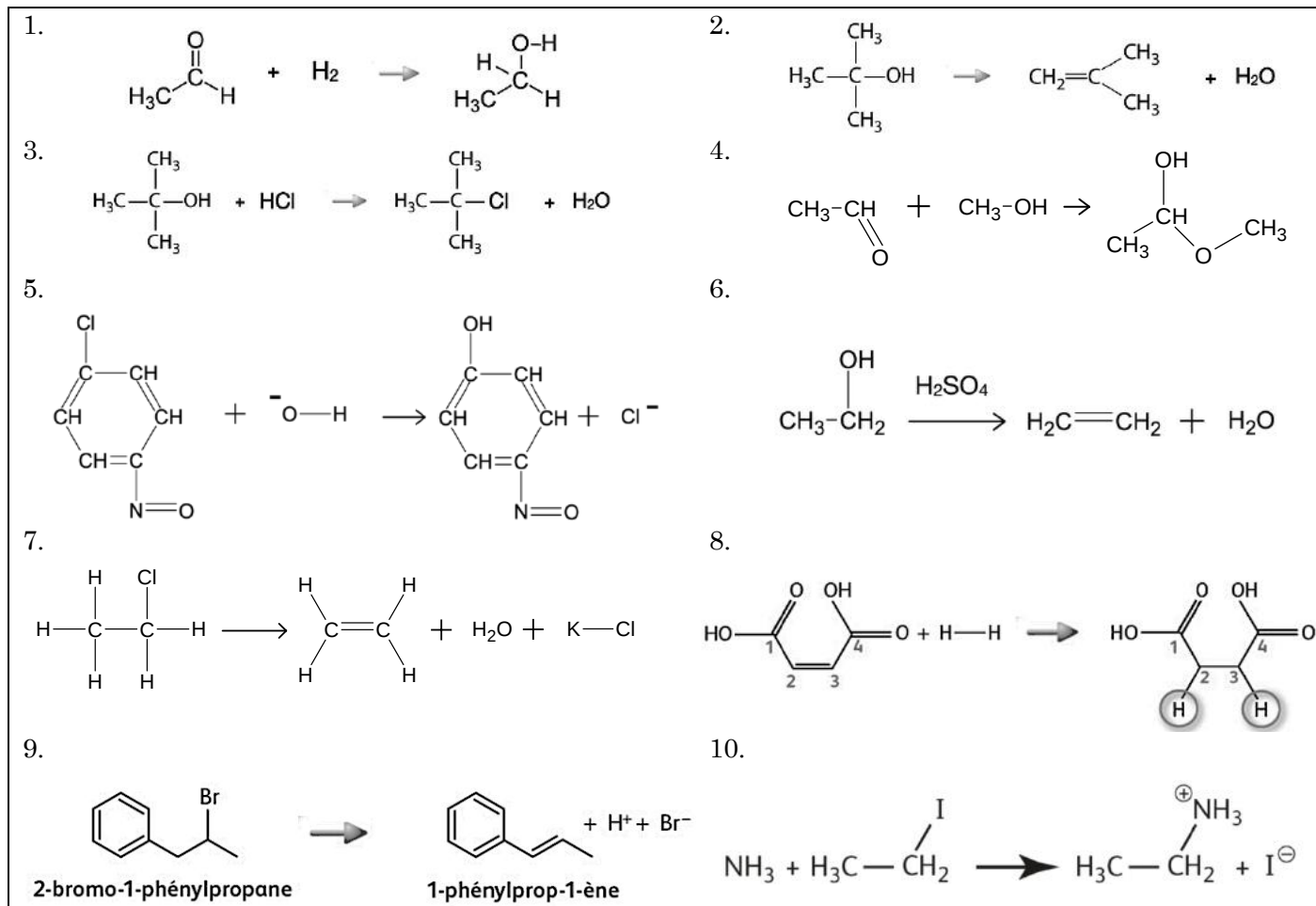
PARTIE D : COMPRENDRE LES TRANSFORMATIONS**7 Familles de réaction chimique**

En chimie, on peut classer une réaction selon différents critères.

1. Selon ce qui est transféré
 - réaction acide-base : transfert d'un proton H^+
 - réaction d'oxydoréduction : transfert d'électrons
2. Selon la transformation de la structure de la molécule (classification très utilisée en chimie organique)
 - substitution : un groupe est remplacé par un autre. Soit, $\text{AB} + \text{C} \rightarrow \text{AC} + \text{B}$
 - addition : deux espèces se combinent pour former une seule molécule. Soit, $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$
 - élimination : une molécule se scinde en plusieurs produits. $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$

Application 16 : reconnaître les transformations des structures des molécules

Préciser pour les réactions suivantes si c'est une substitution, une addition ou une élimination



8 Une interprétation microscopique des réactions chimiques

8.1 Polarisation d'une liaison

L'électronégativité d'un atome traduit sa capacité à attirer vers lui un doublet d'électrons d'une liaison dans laquelle il est engagé.

L'électronégativité est une grandeur sans dimension, notée par la lettre grecque χ (« khi »). Le tableau ci-contre présente quelques valeurs d'électronégativité pour différents atomes.

Dans une liaison A–B, si l'atome B est plus électronégatif que l'atome A et si la différence de l'électronégativité entre les deux atomes $\Delta\chi$ vérifie approximativement $0,5 < \Delta\chi < 1,8$, alors le doublet d'électrons est davantage attiré par l'atome B. Celui-ci porte alors une charge partielle négative δ^- , tandis que l'atome A porte une charge partielle positive δ^+ . La liaison est dite **polarisée**, elle est notée $\text{A}^{\delta+} - \text{B}^{\delta-}$.

Remarque : la charge partielle portée par un atome dépend de l'atome auquel il est lié.

Exemple : un atome de carbone n'a pas toujours la même charge partielle.

- Lorsqu'il est lié à un atome de magnésium, le carbone est plus électronégatif que le magnésium : il porte alors une charge partielle négative (δ^-).
- Lorsqu'il est lié à un atome d'oxygène, qui est plus électronégatif que lui, le carbone porte au contraire une charge partielle positive (δ^+).

Ainsi, la polarisation d'une liaison dépend de la différence d'électronégativité entre les deux atomes engagés dans la liaison.

H 2,20						
Li 0,98	Be 1,57	B 2,04	C 2,55	N 3,04	O 3,44	F 3,98
Na 0,93	Mg 1,31	Al 1,61	Si 1,90	P 2,19	S 2,58	Cl 3,16
K 0,82	Ca 1,00	Ga 1,81	Ge 2,01	As 2,18	Se 2,55	Br 2,96
Rb 0,82	Sr 0,95	In 1,78	Sn 1,96	Sb 2,05	Te 2,10	I 2,66

8.2 Sites donneurs, sites accepteurs

Après avoir étudié la polarité des liaisons et la répartition des charges dans les espèces chimiques, on peut mieux comprendre comment se déroulent les réactions chimiques.

Lors d'une réaction chimique, certaines liaisons covalentes se rompent tandis que de nouvelles liaisons se forment. Or une liaison covalente correspond à un **doublet d'électrons liant**. Ainsi, de nombreuses réactions chimiques peuvent s'interpréter comme des **déplacements de doublets d'électrons**, qu'il s'agisse de doublets liants ou de doublets non liants.

Ces déplacements d'électrons ne se produisent pas au hasard : ils ont lieu entre des zones bien précises des espèces chimiques, appelées **sites donneurs** et **sites accepteurs de doublets d'électrons**.

Dans une entité chimique (molécule ou ion), on distingue en effet des zones où les électrons sont plus ou moins présents.

A) Un **site donneur de doublet d'électrons (nucléophile)** est une zone riche en électrons : il peut fournir un doublet d'électrons lors d'une réaction chimique.

1. Un **doublet non liant** porté par un atome (ex : $\overline{\text{O}}$ dans H_2O ou $\overline{\text{N}}$ dans NH_3 , Cl^-).
2. Une **liaison polarisée** dont les électrons sont attirés vers un atome portant une charge partielle négative (δ^-) ou une charge négative entière ($\ominus$) $\rightarrow$ le doublet est alors plus disponible pour réagir.
3. Une **liaison multiple (liaison π)** comme dans une double liaison $\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}=\text{O}$, où les électrons π sont plus mobiles et peuvent être donnés.

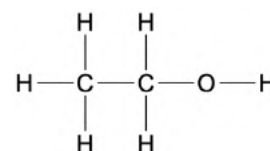
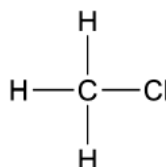
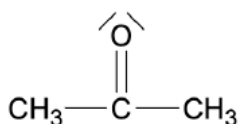
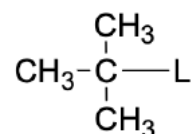
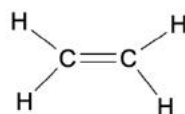
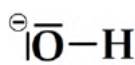
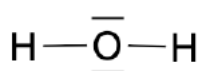
B) Un **site accepteur de doublet d'électrons (électrophile)** est une zone pauvre en électrons : il peut accueillir un doublet d'électrons.

1. un **atome** présentant une **lacune électronique** (orbital vide) (exemple $\square \text{H}^+$)
2. un **atome** portant une **charge positive, entière** ($\oplus$) ou **partielle** (δ^+)

Les réactions chimiques peuvent ainsi être décrites comme le **déplacement d'un doublet d'électrons d'un site donneur vers un site accepteur**, ce qui conduit à la **rupture et à la formation de liaisons covalentes**.

+ - Application 17 : reconnaître les sites donneurs et accepteurs

Entourez les sites donneurs et les sites accepteurs de doublets d'électrons dans les espèces chimiques ci-dessous.



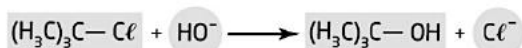
Pour représenter ces déplacements d'électrons, les chimistes utilisent des **flèches courbes** qui indiquent le mouvement des doublets d'électrons au cours de la réaction.

8.3 Représentation du mouvement des doublets électroniques

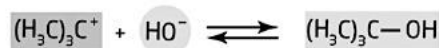
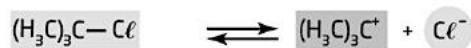
Lors d'une transformation chimique, l'ensemble des réactions qui se produisent au niveau microscopique constitue le **mécanisme réactionnel**. Chacune de ces réactions est une **étape** du mécanisme réactionnel et résulte de l'interaction entre un site donneur et un site accepteur de doublet d'électrons

Exemple

L'expérience a montré que la transformation chimique modélisée par la réaction d'équation :



est décrite à l'échelle microscopique par le mécanisme réactionnel à deux étapes :

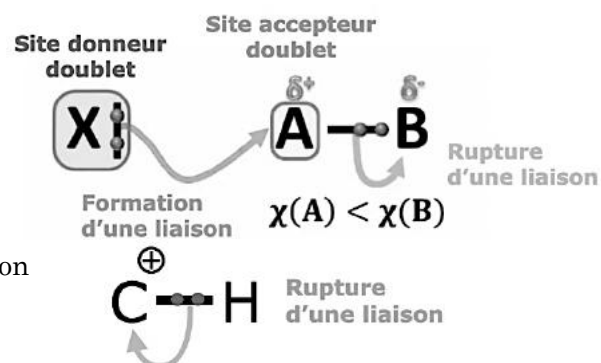


L'ion $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ est un intermédiaire réactionnel.

Au cours de ces étapes, différentes transformations peuvent se produire : modification d'un groupe caractéristique, transformation de la chaîne carbonée (craquage : raccourcissement de la chaîne carbonée ; reformage : allongement de la chaîne carbonée) ou encore polymérisation.

Un **intermédiaire réactionnel** est une espèce chimique :

- formée au cours d'une étape du mécanisme réactionnel ;
- consommée lors d'une étape ultérieure ;
- absente de l'équation-bilan de la réaction.
- Lors de la **formation d'une liaison covalente**, les électrons vont du site donneur vers le site accepteur de doublet d'électrons. Ce mouvement se représente à l'aide d'une **flèche courbe** allant du site donneur vers le site accepteur.
- Lorsqu'une liaison covalente se rompt, le doublet d'électrons de la liaison se déplace vers la zone qui attire le plus les électrons : soit vers l'atome le plus électronégatif dans une liaison polarisée, soit vers un atome chargé positivement, comme un carbocation C^+ ou un oxygène chargé positivement O^+ .



Remarque : Une flèche courbe part **toujours** d'un doublet d'électrons (liant ou non liant)

Exemple : synthèse de propan-2-ol dans un milieu aqueux

Étape ①	Le doublet d'électrons de la liaison double $\text{C}=\text{C}$ (site donneur) de la molécule de propène permet à l'atome de carbone de se lier à l'ion hydrogène H^+ (site accepteur).
Étape ②	Le doublet d'électrons non liant que porte l'atome d'oxygène (site donneur) lui permet de se lier à l'atome de carbone central (site accepteur) de l'entité intermédiaire.
Étape ③	La liaison $\text{O}-\text{H}$ est rompue, son doublet d'électrons liant est capté par l'atome d'oxygène (site accepteur) et il devient un doublet non liant.

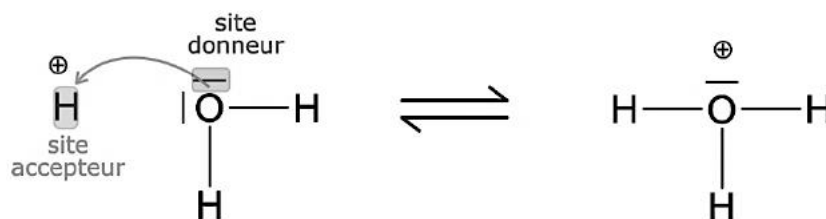
8.4 Apparition des charges $\oplus$ et $\ominus$ sur un atome

1.1.a Apparition des charges $\oplus$

Lorsque la formule de Lewis d'un atome montre qu'il est entouré de moins d'électrons sur sa couche externe que prévu, alors il est porteur d'une charge positive.

Exemple : cation oxonium

L'atome O possède 6 électrons sur sa couche externe (6^e colonne de tableau périodique : $1s^2 2s^2 2p^4$). Or la formule de Lewis du cation oxonium, montre qu'il possède un doublet non liant (= 2 électrons) et trois doublets liants (= 3 électrons). Il lui manque donc un 1 électron ce qui est indiqué par le signe $\oplus$

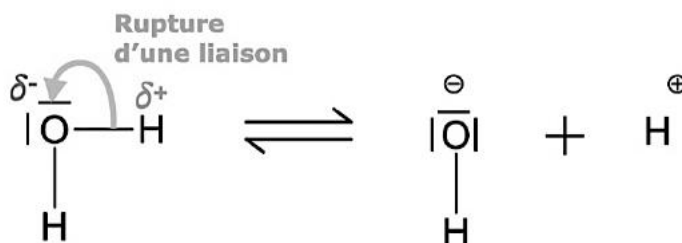


1.1.b Apparition de charges $\ominus$

Lorsque la formule de Lewis d'un atome montre qu'il est entouré de plus d'électrons sur sa couche externe que prévu, alors il est porteur d'une charge négative.

Exemple : anion hydroxyde

L'atome O possède 6 électrons sur sa couche externe (6^e colonne de tableau périodique : $1s^2 2s^2 2p^4$). Or la formule de Lewis de l'anion hydroxyde montre qu'il possède 3 doublets non liants (= 6 électrons) et un doublet liant (= 1 électron). Il a un électron supplémentaire indiqué par le signe $\ominus$.



9 Étapes à suivre pour décrire un mécanisme réactionnel

0. Comparer les réactifs et les produits

Repérer les parties de la molécule qui restent inchangées et celles qui sont modifiées.

1. Écrire les réactifs en représentation de Lewis

Faire apparaître les doublets non liants (notamment sur O, N, les halogènes...).

2. Repérer les liaisons polarisées et indiquer les charges partielles

Identifier les liaisons polarisées et noter les charges partielles δ^+ et δ^- .

Exemples : liaisons O-H, N-H, C-O, C-X (X = halogène).

3. Identifier les sites donneur et accepteur de doublet

Entourer éventuellement le site donneur (riche en électrons) et le site accepteur (déficient en électrons) avec un code couleur (donneur en vert, accepteur en rouge).

4. Représenter le transfert de doublet électronique

Tracer une flèche courbe partant du site donneur vers le site accepteur.

5. Représenter la rupture de la liaison

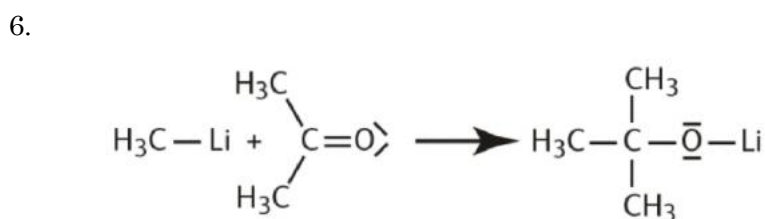
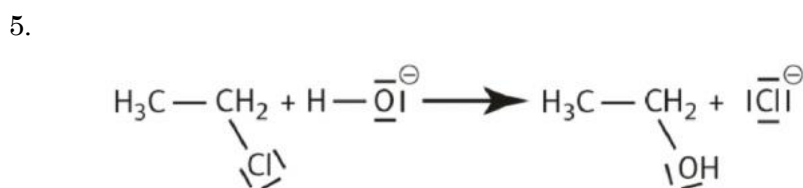
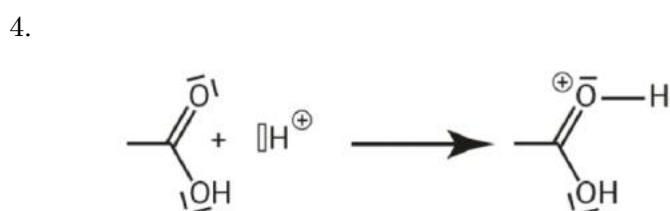
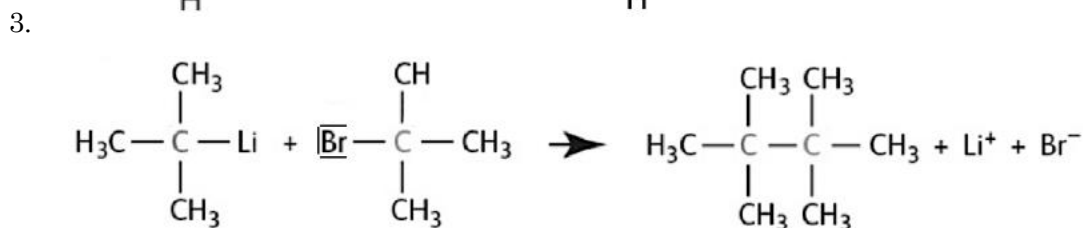
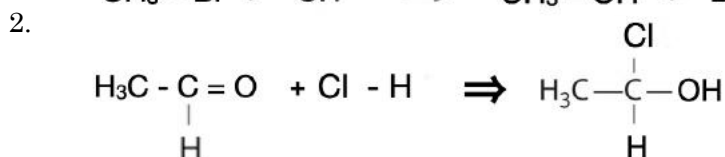
Tracer une flèche courbe partant de la liaison rompue vers l'atome qui récupère le doublet d'électrons.

6. Vérifier et faire apparaître les charges finales

Après déplacement des doublets, ajouter les charges éventuelles ($\oplus$, $\ominus$) en vérifiant le bilan électronique autour de chaque atome.

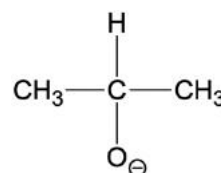
Application 18 : décrire un mécanisme réactionnel

Expliquez le mécanisme réactionnel des réactions suivantes : identifiez les sites donneurs et accepteurs de doublets d'électrons puis représentez, à l'aide de flèches courbes, les déplacements des doublets d'électrons à l'origine des ruptures et des formations de liaisons.



7. La réaction entre la propanone et l'ion hydrure H^- produit l'ion propan-2-olate :

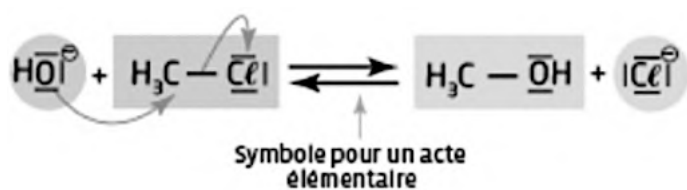
Identifiez les sites donneurs et accepteurs de doublets d'électrons puis représentez, à l'aide de flèches courbes, les déplacements des doublets d'électrons à l'origine de la formation de l'ion propan-2-olate.



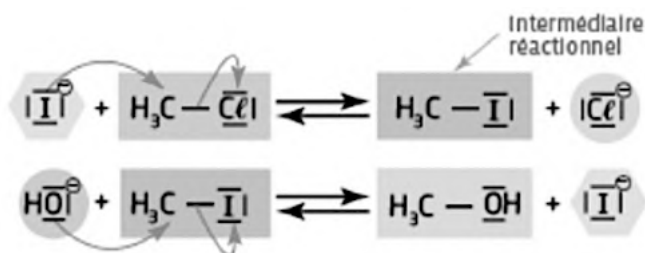
10 Effet de Catalyseur

En présence d'un catalyseur, l'équation-bilan de la réaction reste la même, mais le mécanisme réactionnel est modifié : la réaction se déroule alors par une succession d'étapes différentes.

Mécanisme réactionnel sans catalyseur



Mécanisme réactionnel avec catalyseur



Le catalyseur modifie le mécanisme réactionnel

11 Protection et déprotection

11.1 Présentation

Lors d'une réaction chimique mettant en jeu des composés polyfonctionnels, tous les groupes caractéristiques sont susceptibles de réagir.

Il peut être nécessaire dans certains cas de protéger un groupe pour l'empêcher de réagir.

11.2 Principe de la protection

La protection d'un groupe consiste à la transformer pour qu'il ne réagisse pas.

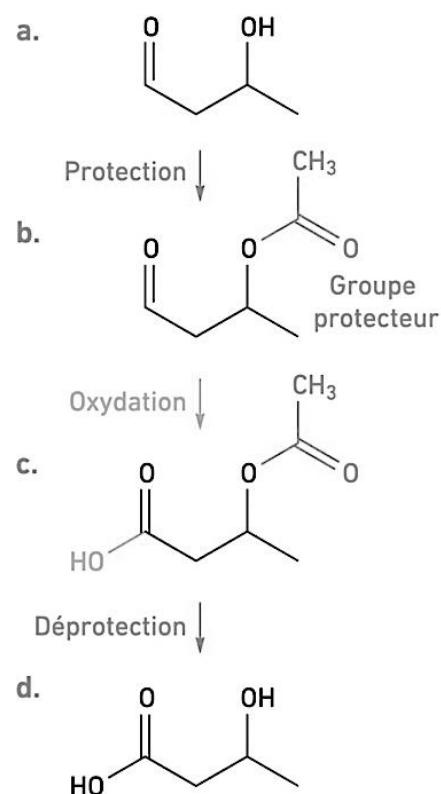
En fin de synthèse, il est nécessaire d'enlever les groupes protecteurs (ou de déprotéger).

Exemple ci-contre :

étape **b.** protection du groupe hydroxyle pour qu'il ne s'oxyde pas.

étape **c.** oxydation uniquement du groupe carbonyle

étape **d.** déprotection du groupe hydroxyle



12 Synthèse écoresponsable



La réalisation de synthèses écoresponsables de composés organiques consiste à concevoir des réactions chimiques limitant leur impact sur l'environnement.

Cela implique de choisir des réactifs, des solvants, des catalyseurs et des protocoles expérimentaux qui réduisent la consommation d'énergie, limitent la production de déchets et améliorent l'efficacité des réactions.

L'objectif est notamment d'augmenter la vitesse de réaction, la sélectivité et le rendement tout en diminuant les substances dangereuses et les sous-produits.

Cette démarche s'inscrit dans les principes de la « chimie verte ».

Plan de travail

QCM hatier :

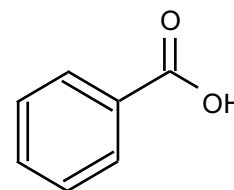
<http://www.hatier-clic.fr/pct271><http://www.hatier-clic.fr/pct129> question 9 à 12<http://www.hatier-clic.fr/pct271> question 8 à 11

Exigences et capacités exigibles du Chapitre 4 : Stratégies en synthèse organique	Applications et Exercices	Exercices Hatier
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	FM Nomenclature Applications 14 , 15 Exercices 6, 8	20 p.272 24, 26 et 30 p.276 Exercice 8
Savoir différencier une réaction totale et une réaction non-totale et la modéliser. Déterminer un taux d'avancement final et le relier au caractère total ou non d'une réaction.	Applications 9, 10	34 p.194 ; 44 p.195 ; 49 p.196 ; 62 p.198
Savoir déterminer un quotient de réaction. Prévoir le sens d'évolution spontanée d'une réaction. Définir un état d'équilibre dynamique et le relier à une constante d'équilibre. Montrer son indépendance vis-à-vis de la composition initiale du mélange. Déplacer un équilibre chimique	Applications 11, 12 et 13	30, 32 et 33 p.194 ; 41, 44 p.195 ; 59 p.198 34 p.194 ; 44 p.195 ; 49 p.196 ; 59, 62 p.198 ; 68 p.202
Identifier des réactions d'oxydo-réduction, acide-base, de substitution, d'addition, d'élimination. Identifier des étapes de protection / déprotection et justifier leur intérêt, à partir d'une banque de réactions. Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée. Discuter l'impact environnemental d'une synthèse et proposer des améliorations à l'aide de données fournies, par exemple en termes d'énergie, de formation et valorisation de sous-produits et de choix des réactifs et solvants.	Applications 1 à 8 Application 16 TP Exercices 1 et 2	22 p.274 Exercices 1, 2, 3, 5 et 6
À partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique. Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens.	Applications 17 et 18 Exercices 3 à 5 et 7	55, 56 et 57 p.139 Exercice 4, 7

Exercice 1: Synthèse d'un conservateur

Bac. Métropole Septembre 2022

L'acide benzoïque (ci-contre), connu dans l'alimentation sous la dénomination E210, est aussi utilisé en tant que conservateur dans les cosmétiques. Cette molécule qui empêche le développement de bactéries est également autorisée dans les cosmétiques bio.



L'objectif de l'exercice est d'étudier les étapes de la synthèse de l'acide benzoïque en utilisant la réaction de Cannizzaro

Données :

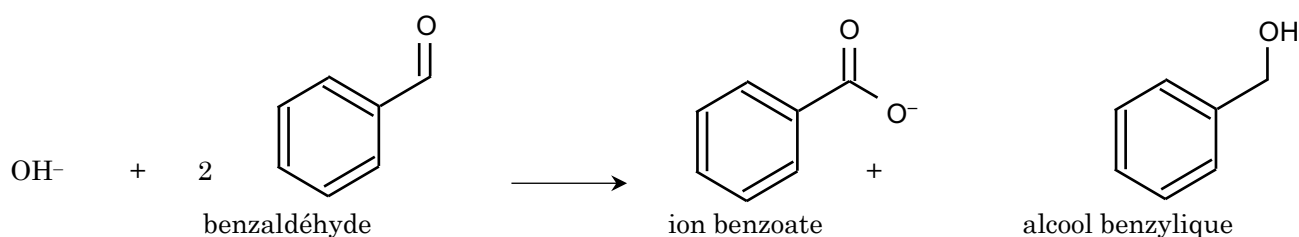
Espèce chimique	Masse molaire en g·mol ⁻¹	Densité	Solubilité dans l'eau	Solubilité dans l'éther diéthylique	Température de fusion en °C
Benzaldéhyde C ₇ H ₆ O	106	1,05	Très faible	Très grande	- 26°C
Acide benzoïque C ₇ H ₆ O ₂	122		Très faible	Faible	122,3
Ion benzoate C ₇ H ₅ O ₂ ⁻	121		Très élevée	Très faible	
Alcool benzylique C ₇ H ₈ O	108	1,04	Faible	Très grande	- 15
Hydroxyde de potassium KOH	56		Très grande	Très faible	360
Eau H ₂ O	18	1,0		Insoluble	0
Éther diéthylique C ₄ H ₁₀ O	74	0,71	Insoluble		- 116,3

Données : pKa à 25°C du couple acide benzoïque C₇H₆O_{2(aq)} / ion benzoate C₇H₅O_{2(aq)}⁻ : 4,2.

La synthèse de l'acide benzoïque à partir du benzaldéhyde met en jeu successivement deux transformations chimiques modélisées par les réactions d'équations indiquées ci-dessous.

La réaction n°1, nommée réaction de Cannizzaro, a lieu en milieu très basique (OH⁻). Elle fait intervenir deux molécules de benzaldéhyde, l'une jouant le rôle d'oxydant et l'autre de réducteur.

• Réaction n°1 (réaction de Cannizzaro) :



• Réaction n°2 :

**1. Étude de la réaction n°1 (réaction de Cannizzaro)**

1. Représenter la formule semi-développée de l'acide benzoïque, entourer le groupe caractéristique et identifier la famille fonctionnelle correspondante.

2. Justifier, à l'aide d'un diagramme de prédominance, l'obtention de l'ion benzoate lors de transformation chimique modélisée par la réaction n°1.
3. Écrire la demi-équation électronique modélisant le transfert d'électrons entre le benzaldéhyde C_7H_6O (aq) et l'alcool benzylique C_7H_8O (aq) puis identifier l'espèce oxydante et l'espèce réductrice du couple associé.

2. Étude du protocole expérimental

On donne ci-dessous un protocole expérimental permettant d'obtenir l'acide benzoïque par la réaction de Cannizzaro.

- ① {
 - a) Dans un erlenmeyer, dissoudre une masse de 10 g d'hydroxyde de potassium dans 40 mL d'eau distillée.
 - b) Ajouter 5,0 mL de benzaldéhyde. Agiter vigoureusement, puis laisser sous agitation température ambiante pendant 48 h.
- ② {
 - c) Ajouter 20 mL d'éther diéthylique dans le milieu réactionnel, agiter, puis transvaser dans une ampoule à décanter.
 - d) Séparer la phase aqueuse de la phase organique.
 - e) Récupérer la phase aqueuse dans un erlenmeyer et la placer dans un bain d'eau glacé.
- ③ {
 - f) Sous la hotte, ajouter lentement dans la phase aqueuse, en agitant, une solution d'acide chlorhydrique (H^+ ; Cl^-) jusqu'à pH = 2 : un solide blanc précipite.
- ④ {
 - g) Filtrer sur Büchner.
- ⑤ {
 - h) Introduire le produit obtenu dans un bécher avec 10 mL d'eau. Chauffer et ajouter la quantité d'eau juste nécessaire pour dissoudre le produit.
 - i) Laisser refroidir lentement puis filtrer sur un entonnoir Büchner pour récupérer le produit recristallisé.
 - j) Placer le produit à l'étude puis peser le produit sec.
- ⑥ {
 - k) Réaliser la chromatographie sur couche mince du produit obtenu.

On obtient une masse $m = 1,1$ g de produit synthétisé.

On donne sur la figure ci-contre le résultat de la chromatographie sur couche mince (CCM) obtenue.

Les produits déposés sont en solution dans de l'éther diéthylique :

Dépôt A : benzaldéhyde commercial

Dépôt B : acide benzoïque commercial

Dépôt C : produit synthétisé.

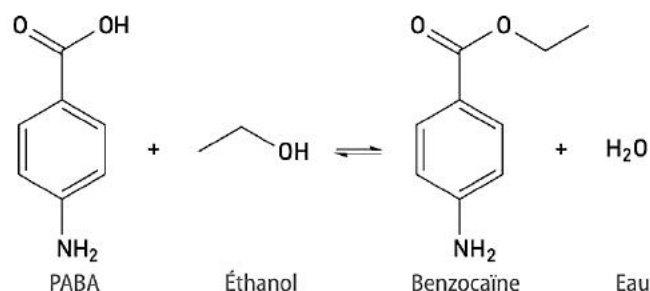
La révélation se fait sous lampe UV.

4. Pour chaque étape du protocole numérotée de ① à ⑥ indiquer, sans justifier, si cette étape correspond à une transformation chimique de réactifs, à une analyse du produit synthétisé, à une purification ou à une séparation.
5. Proposer, en justifiant, un dispositif expérimental permettant d'optimiser la vitesse de formation du produit de synthèse.
6. Schématiser l'ampoule à décanter et son contenu en justifiant la position relative des deux phases. Indiquer, en justifiant, les phases dans lesquelles se situent l'ion benzoate et l'alcool benzylique produits lors de l'étape 1.
7. À l'étape f du protocole expérimental, justifier à l'aide des données l'apparition d'un solide.
8. Interpréter le résultat de la chromatographie sur couche mince obtenu.
9. Déterminer la valeur du rendement de la synthèse de l'acide benzoïque. Commenter.



Exercice 2 : Synthèse d'un antalgique, la benzocaïne

La benzocaïne (ou 4-aminobenzoate d'éthyle) peut être préparée à partir d'acide paraaminobenzoïque (nommé PABA dans la nomenclature des constituants cosmétiques) et d'éthanol suivant la réaction suivante.

Données :

$$M_{\text{PABA}} = 137 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{éthanol}} = 0,79 \text{ g mL}^{-1}$$

$$M_{\text{benzocaïne}} = 165 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\theta_{\text{fusion}} (\text{PABA}) = 189 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$M_{\text{éthanol}} = 46 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\theta_{\text{fusion}} (\text{benzocaïne}) = 89 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

La benzocaïne est très peu soluble dans l'eau tiède ou chaude, insoluble dans l'eau froide ou glacée.

Protocole :**Étape 1**

- Dans un ballon, introduire 0,70 g de PABA, 10 mL d'éthanol et des grains de pierre ponce.
- Agiter doucement dans un bain de glace et ajouter goutte à goutte 1 mL d'acide sulfurique.
- Chauffer ensuite à reflux pendant une heure puis laisser refroidir le mélange réactionnel à température ambiante.

Étape 2

- Verser le contenu du ballon dans un bécher de 250 mL contenant 10 mL d'eau distillée glacée.
- Ajouter, par petites fractions, une solution saturée de carbonate de sodium en agitant jusqu'à obtenir une solution à pH = 9.
- Un dégagement gazeux se produit et un précipité de sulfate de sodium $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$, apparaît.
- Filtrer le mélange sur Büchner, récupérer et verser le filtrat dans une ampoule à décanter.
- Agiter et laisser décanter. Récupérer la phase organique.
- Ajouter du sulfate de magnésium anhydre dans la phase organique puis filtrer de nouveau.
- Récupérer le filtrat puis évaporer le solvant à l'aide d'une distillation sous pression réduite à l'évaporateur rotatif. Une huile apparaît.
- La verser dans un erlenmeyer et le déposer dans un cristallisateur contenant un mélange eau-glace-sel. L'huile se solidifie.
- Filtrer sur Büchner les cristaux du solide obtenu, les rincer avec de l'eau froide et les placer à sécher dans une étuve.
- Garder une très petite quantité de produit brut.

Étape 3

- Recristalliser le produit brut dans environ 20 mL d'éthanol :
 - Placer le produit brut dans un bécher placé sur une plaque chauffante.
 - Dès que le solide est dissout dans l'éthanol chaud, retirer le bécher de la plaque et ajouter 10 mL d'eau.
 - Attendre qu'un trouble apparaisse et refroidir le bécher dans un cristallisateur contenant un mélange eau-glace-sel.
 - Récupérer le solide par filtration sur Büchner, laver à l'eau froide, sécher à l'étuve et peser.

Garder une très petite quantité de produit cristallisé.

Étape 4

Une laborantine obtient ainsi une masse $m = 0,26 \text{ g}$ de produit recristallisé.

- Elle mesure les températures de fusion :
 - $\theta_{\text{fusion}}(\text{produit brut}) = 91 \text{ }^{\circ}\text{C}$;
 - $\theta_{\text{fusion}}(\text{produit recristallisé}) = 89 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Elle réalise une chromatographie sur couche mince (CCM) sur une plaque de silice en faisant trois dépôts de solutions A, B et C dans l'éthanol. La plaque est révélée sous une lampe ultraviolette.

Solution	Produit dissous
A	PABA
B	Benzocaïne commerciale
C	Produit recristallisé



1. Identifier les groupes caractéristiques dans le PABA, l'éthanol et la benzocaïne.
2. Nommer chacune des quatre étapes du protocole.
3. Quel est le rôle de l'acide sulfurique dans l'étape 1 ?

4. Quel double rôle joue l'éthanol dans l'étape 1 ?

5. Quel est l'intérêt de rajouter du sulfate de magnésium anhydre dans la phase organique dans l'étape 2 ?

6. Quel est l'intérêt de refroidir le bécher dans un cristallisateur contenant un mélange eau-glace-sel dans l'étape 3 ?

7. Pourquoi lave-t-on les cristaux de produit recristallisé à l'eau froide dans l'étape 3 ?

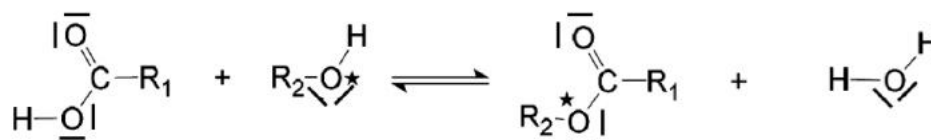
8. Quel est le réactif limitant ?

9. En déduire le rendement de la synthèse.

10. Interpréter les résultats de la chromatographie sur couche mince CCM.

11. Comparer les températures de fusions obtenues et conclure. La recristallisation était-elle nécessaire ?

Exercice 3 Synthèse de l'éthanoate de butyle



L'oxygène marqué O* de l'alcool est celui qu'on retrouve généralement dans l'ester.

Cet exercice aborde l'étude du mécanisme de la synthèse de l'éthanoate de butyle.

Aspect macroscopique

1. Nommer et donner la formule semi-développée des deux réactifs de la réaction ci-dessus, conduisant à la formation de l'éthanoate de butyle.
2. Indiquer si la réaction d'estérification est une réaction de substitution, d'addition ou d'élimination. Justifier.

Aspect microscopique

Données : L'atome d'oxygène O est beaucoup plus électronégatif que l'atome de carbone C. Les électronégativités du carbone et de l'hydrogène H sont en revanche voisines.

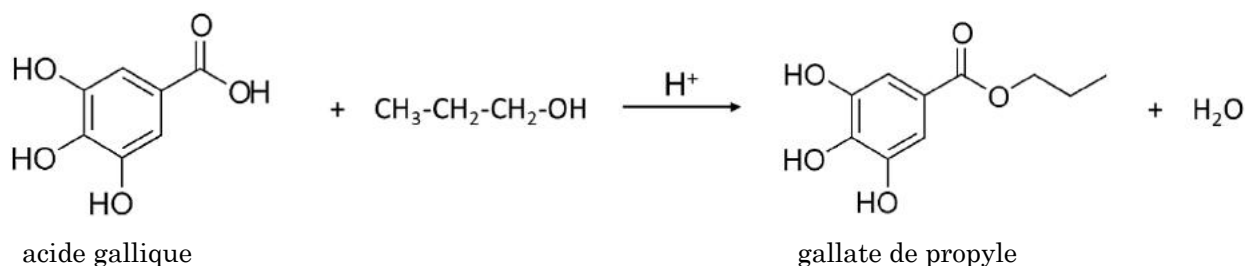
3. Identifier pour chacun des réactifs un site donneur ou un site accepteur de doublet d'électrons puis proposer une première étape pour le mécanisme de formation de l'ester.

Exercice 4 le gallate de propyle

Amérique du Nord Jour 1 2024

Le gallate de propyle (E310) est un antioxydant. Il permet de prolonger la durée de conservation des denrées alimentaires en les protégeant des altérations causées par l'oxydation, telles que le rancissement des matières grasses et les modifications de couleur. On en trouve notamment dans les chewing-gums ou les céréales du petit-déjeuner.

Le gallate de propyle (E310) peut être synthétisé à partir d'acide gallique et de propan-1-ol, en présence d'ions H⁺, selon une transformation chimique modélisée par la réaction dont l'équation est donnée ci-dessous :



D'après la réglementation NGAA (Norme Générale pour les Additifs Alimentaires), la teneur maximale autorisée de ce conservateur est de 200 mg par kilogramme d'aliment.

1. Recopier sur la copie les formules de l'acide gallique et du gallate de propyle. Entourer les groupes caractéristiques modifiés lors de la transformation de l'acide gallique en gallate de propyle et nommer les familles fonctionnelles correspondantes.

Le mécanisme réactionnel de la synthèse comporte cinq étapes, dont les étapes 3 et 4 sont représentées sur le document fourni en **Annexe à rendre avec la copie**.

2. Représenter sur l'**Annexe à rendre avec la copie** les flèches courbes de l'acte élémentaire correspondant à l'étape 3 du mécanisme, en justifiant leur sens.

3. Représenter le schéma de Lewis de l'espèce chimique A obtenue lors de l'étape 4. Justifier le qualificatif d'intermédiaire réactionnel donné à cette entité.

4. Indiquer le rôle joué par les ions hydrogène H^+ lors de cette transformation.

Données :

- masse molaire de l'acide gallique : $M_1 = 170,1 \text{ g mol}^{-1}$;
- masse molaire du gallate de propyle : $M_2 = 212,2 \text{ g mol}^{-1}$;
- masse volumique de l'huile d'olive : $\rho_{\text{huile}} = 0,910 \text{ kg L}^{-1}$.

On utilise le gallate de propyle comme conservateur dans de l'huile d'olive alimentaire. On le synthétise en faisant réagir l'acide gallique avec un excès de propan-1-ol dans des conditions expérimentales où le rendement de la synthèse est de 60 %.

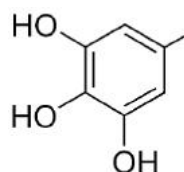
5. Indiquer l'intérêt d'introduire en excès le propan-1-ol.

6. Déterminer la masse d'acide gallique nécessaire pour obtenir 500 litres d'huile possédant la teneur maximale en conservateur autorisée par la réglementation. Commenter le résultat.

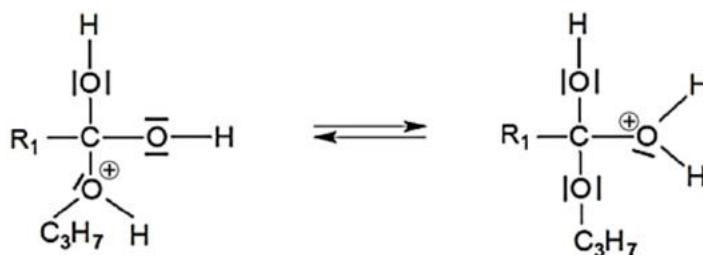
Annexe

Étapes 3 et 4 du mécanisme de la synthèse du gallate de propyle

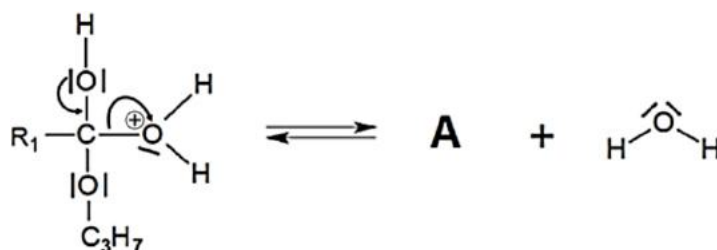
Pour simplifier l'écriture, on note R_1 le groupe suivant :



Étape 3



Étape 4



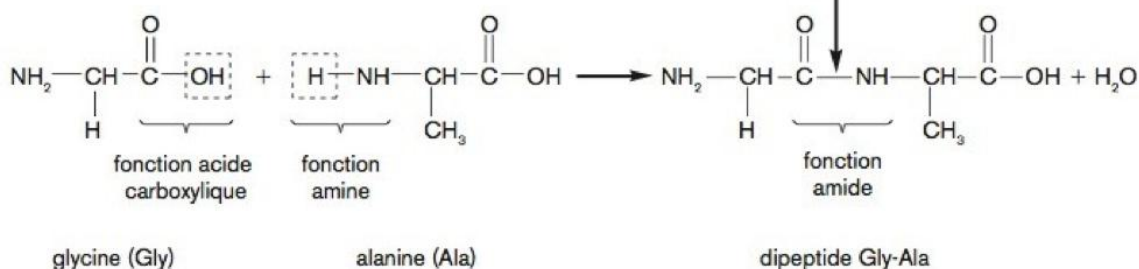
Exercice 5 Synthèse sélective de dipeptidiques

Document : polypeptide, protéine et liaison peptidique

Les **polypeptides** et les **protéines** sont des **macromolécules** résultant de l'association d'un grand nombre d'acides aminés par formation de liaisons peptidiques.

La **liaison peptidique** entre deux acides aminés se forme par élimination d'eau au cours de la réaction entre le groupe --COOH d'un acide aminé et le groupe --NH_2 d'un autre acide aminé. On a donc l'équation de la réaction :

La glycine, symbolisée « Gly », et l'alanine, symbolisée « Ala », sont deux acides aminés impliqués dans la fabrication des protéines.

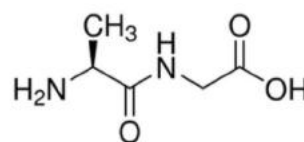
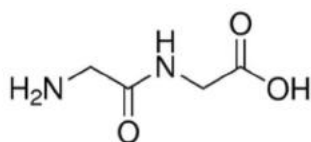
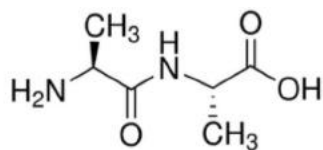


Un dipeptide est nommé par les abréviations à trois lettres des acides aminés à partir desquels ils sont construits. Pour construire le nom du dipeptide, on commence par l'acide aminé qui a gardé son groupement --NH_2 libre.

1. Représenter la formule topologique de la glycine puis celle de l'alanine et entourer puis identifier, en les nommant, les groupements fonctionnels présents sur les deux acides aminés.
2. Relier par une flèche les sites donneurs et accepteurs pouvant expliquer la formation de la liaison dipeptide Gly-Ala

On mélange de la glycine et de l'alanine dans le but de fabriquer le dipeptide Gly-Ala. En fin de réaction, on analyse le milieu réactionnel en couplant plusieurs techniques d'analyses comme l'IR, l'électrophorèse et la chromatographie sur couche mince. Ces analyses révèlent notamment que trois autres dipeptides de nature différente sont formés en plus de Gly-Ala initialement souhaité. Essayons de comprendre pourquoi.

3. Nommer les autres dipeptides formés :



Il est possible de « bloquer » certains groupes fonctionnels d'une molécule et ainsi les empêcher d'intervenir dans la réaction : le chimiste organicien appelle cette étape la protection. Il faut également activer les groupes laissés libres. Les molécules protégées réagissent alors ensemble et en fin de réaction, il faut déprotéger les groupes fonctionnels pour obtenir le dipeptide désiré.

A partir d'un mélange de glycine et d'alanine, on souhaite obtenir **sélectivement** le dipeptide Gly-Ala.

4. Quels sont les groupes fonctionnels qu'il faut bloquer sur les deux acides aminés de départ ?
5. Proposer un schéma bilan exposant la stratégie à mettre œuvre pour obtenir sélectivement le dipeptide Gly-Ala.

Utiliser les formules topologiques, faire apparaître les termes suivants : protection de --NH_2 , protection de --COOH , réaction et déprotection des groupes fonctionnels.

On peut, par exemple, représenter ou entourer les groupes bloqués par des couleurs.

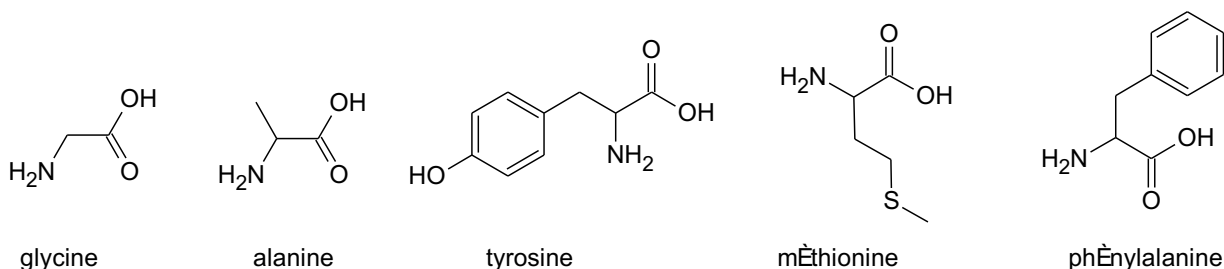
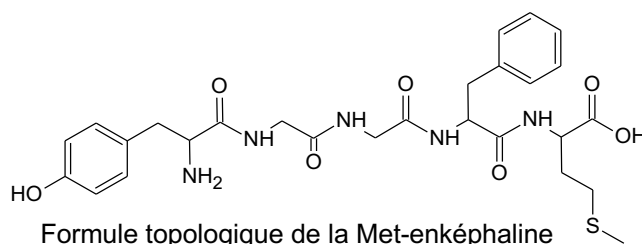
Exercice 6 Synthèse de polypeptide

Bac 2014 Nouvelle Calédonie Session remplacement

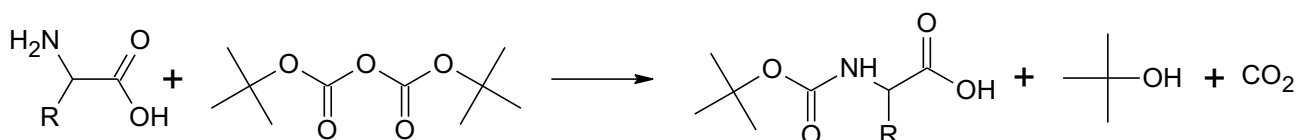
La Met-enképhaline (aussi appelée Tyr-Gly-Gly-Phe-Met) est un petit polypeptide, c'est-à-dire une molécule construite à partir de cinq acides α -aminés. Elle appartient à la famille des enképhalines, molécules ayant une action au niveau des neurones nociceptifs.

Ces neurones interviennent dans le mécanisme de déclenchement de la douleur ; la capacité des enképhalines à inhiber ces neurones, c'est-à-dire à diminuer leur activité, leur confère une activité analgésique.

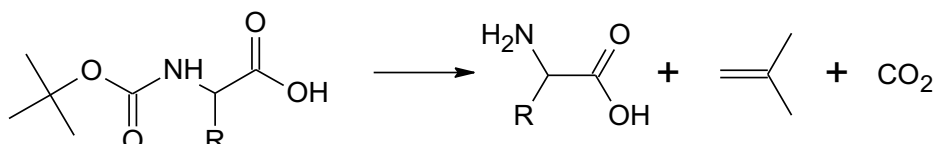
Le but de cet exercice est de montrer la complexité de la synthèse d'un polypeptide, même court, et de mettre en place une stratégie pour la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline.

**Document 1 – Exemples d'acides α -aminés présents dans l'organisme.****Document 2 – Exemple de séquence de protection/déprotection d'une fonction amine**

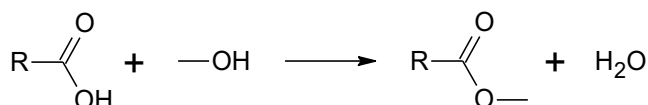
Protection d'une fonction amine par le tert-butylcarbamate :



La déprotection qui permet de retrouver la fonction amine est assurée par la décomposition du produit obtenu en milieu acide à 25°C.

**Document 3 – Exemple de séquence de protection/déprotection d'une fonction acide carboxylique**

Protection d'une fonction acide carboxylique par estérification :



Cette réaction est équilibrée. Afin d'obtenir un bon rendement, et pour que la réaction puisse être considérée comme totale, il est nécessaire d'éliminer l'eau au fur et à mesure de sa formation.

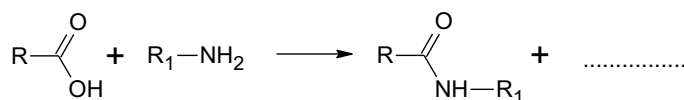
La déprotection de la fonction est assurée par la réaction inverse, appelée hydrolyse, à l'aide d'un catalyseur acide. Celle-ci est également équilibrée, et on utilise un grand excès d'eau afin de la réaliser avec un bon rendement.

1. Mise en évidence de la difficulté de la synthèse peptidique

1.1. À quoi reconnaît-on que les molécules du document 1 sont bien des acides aminés ?

1.2. Identifier les 4 acides α -aminés différents nécessaires à la synthèse de la Met-enképhaline.

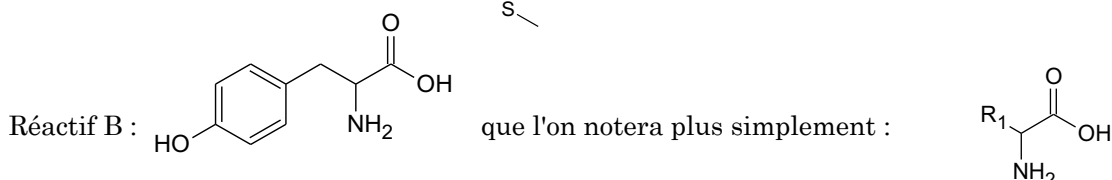
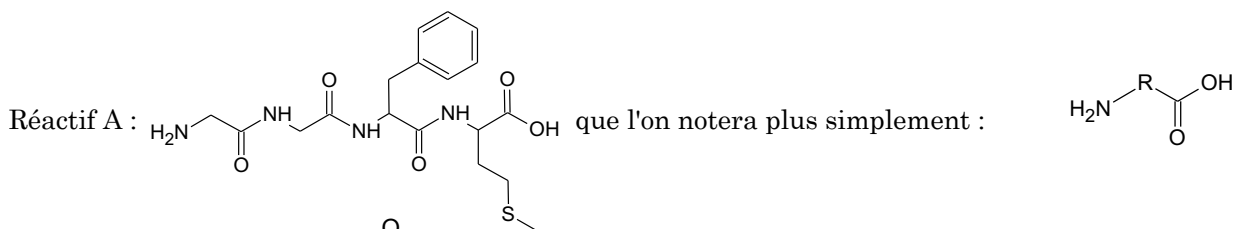
1.3. Sur la copie, recopier et compléter l'équation de réaction ci-dessous entre un acide carboxylique et une amine. Entourer et nommer le nouveau groupe fonctionnel.



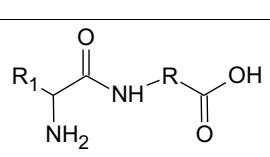
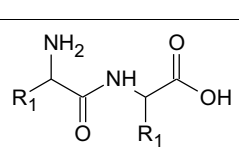
1.4. En déduire s'il est possible d'obtenir un seul dipeptide en faisant réagir deux acides α -aminés différents ensemble sans précaution particulière. Justifier simplement.

2. Dernière étape de synthèse de la Met-enképhaline

On envisage la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline à partir des deux réactifs suivants :



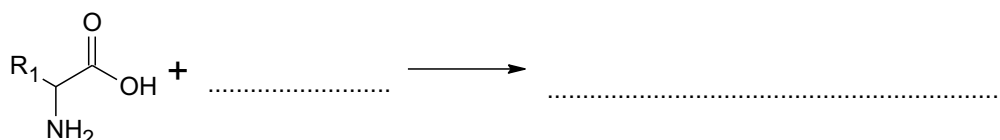
2.1. Il est possible d'obtenir 4 polypeptides à partir de ces deux réactifs. Les formules topologiques de deux d'entre eux sont données ci-dessous. Donner celles des deux autres.

Polypeptide 1 (Met-enképhaline)	Polypeptide 2
	

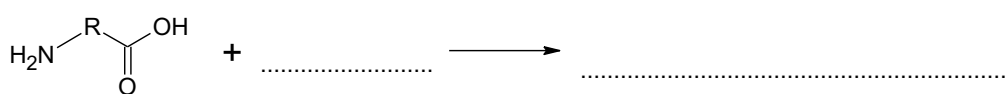
2.2. Déduire de la question précédente quelle fonction de chacun des réactifs A et B doit être protégée afin d'obtenir uniquement la Met-enképhaline.

2.3. Compléter la dernière étape de la synthèse de la Met-enképhaline.

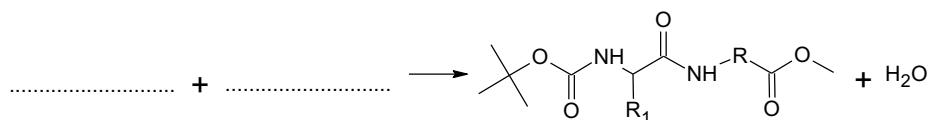
1- Protection du réactif B :



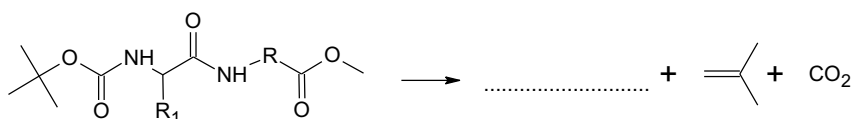
2- Protection du réactif A :



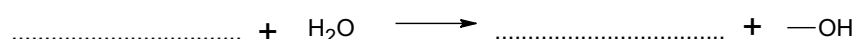
3- Réaction entre le réactif A protégé et le réactif B protégé :



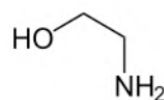
4- Déprotection de la fonction amine :



5- Déprotection de la fonction acide carboxylique :



La formule topologique de la molécule d'éthanolamine est :



1. Entourer les groupes caractéristiques de la molécule d'éthanolamine, puis nommer les familles fonctionnelles associées.

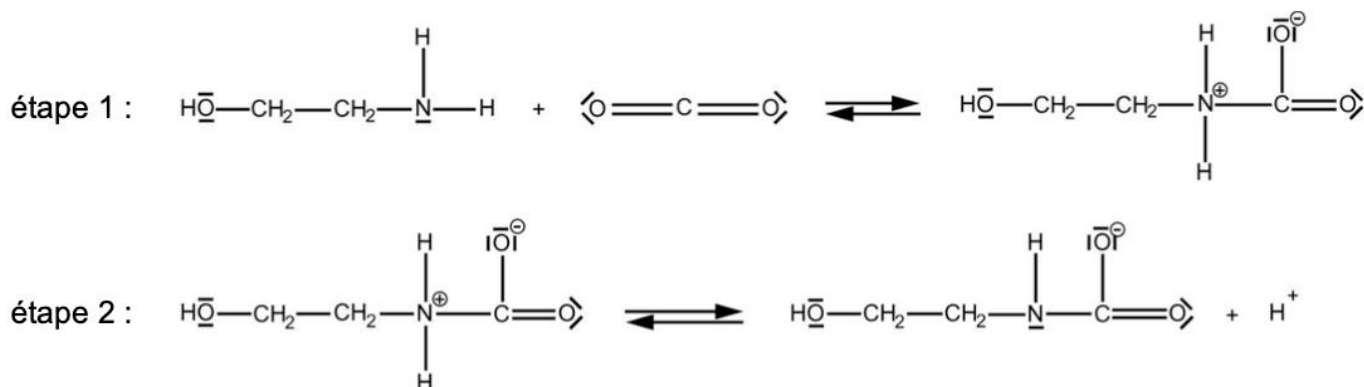
On considère un volume $V = 1,0 \text{ L}$ d'une solution d'éthanolamine à 20 % en masse.

2. Vérifier que la valeur de la concentration en quantité de matière C de la solution aqueuse d'éthanolamine à 20 % est de $3,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Données :

- o Masse molaire de l'éthanolamine : $M(\text{C}_2\text{H}_7\text{NO}) = 61,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- o Densité des solutions aqueuses d'éthanolamine : $d = 1,0$
- o Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$

On s'intéresse à une partie du mécanisme réactionnel de la réaction de captage du dioxyde de carbone par l'éthanolamine dont les premières étapes sont données ci-dessous :



3. Identifier un intermédiaire réactionnel en justifiant la réponse.
4. Représenter par des flèches courbes le déplacement d'électrons dans l'étape 1. Justifier leur sens.

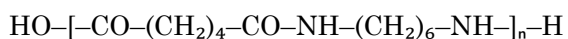
Exercice 8 : Nylon

Polynésie Septembre 2008

En 1937, le chimiste américain W. H. Carothers, de la société Dupont de Nemours, déposa le brevet du nylon.

Le nylon-6,6 est un polymère produit par réaction entre l'hexane-1,6-diamine et l'acide hexanedioïque.

Le polymère a pour formule :



- a. Recopier la formule du nylon-6,6 et entourer le groupe amide.
- b. Quel est le motif du polymère ?
- c. Exprimer sa masse molaire $M(\text{Poly})$ en fonction de n sachant que $M(\text{C}) = 12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{H}) = 1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M(\text{O}) = 16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(\text{N}) = 14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- d. Dans la formule du polymère, n est appelé degré de polymérisation, c'est-à-dire le nombre de fois où le motif se répète dans la macromolécule (n très grand). L'un des premiers polymères obtenus avait pour masse molaire $M = 1,2 \times 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer la valeur n du degré de polymérisation.