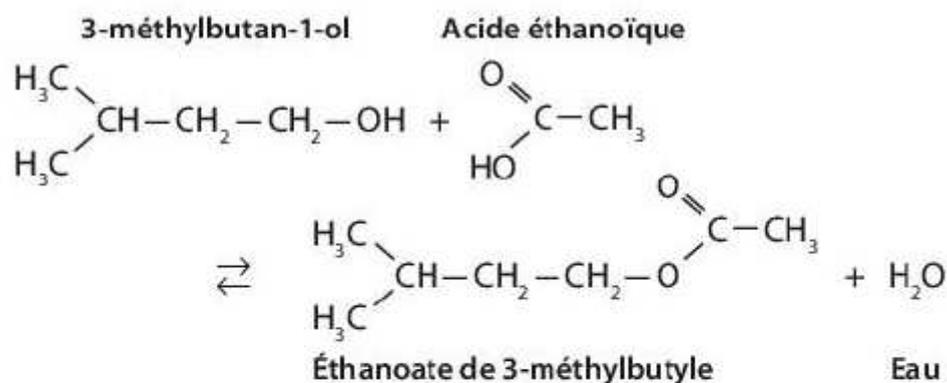


Notions et contenus	Capacités exigibles <i>Activités expérimentales support de la formation</i>
Optimisation d'une étape de synthèse Optimisation de la vitesse de formation d'un produit et du rendement d'une synthèse.	Identifier, dans un protocole, les opérations réalisées pour optimiser la vitesse de formation d'un produit. Justifier l'augmentation du rendement d'une synthèse par introduction d'un excès d'un réactif ou par élimination d'un produit du milieu réactionnel. <i>Mettre en œuvre un protocole de synthèse pour étudier l'influence de la modification des conditions expérimentales sur le rendement ou la vitesse.</i>
Stratégie de synthèse multi-étapes Modification de groupe caractéristique, modification de chaîne carbonée, polymérisation. Protection / déprotection.	Élaborer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce à partir d'une banque de réactions. 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. <i>Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.</i>
Synthèses écoresponsables.	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.

Exercices : p. 264 n° 16, p. 269 n° 37 et p. 270 n° 38.

Exercices : p. 265 n° 22, p. 266 n° 27, p. 267 n° 32, p. 268 n° 33, 35.

16 Conditions expérimentales pour la synthèse d'un arôme de banane



La synthèse de l'éthanoate de 3-méthylbutyle ou acétate d'isoamyle, substance qui est utilisée pour aromatiser les médicaments, yaourts ou bonbons à la banane se fait à chaud, en présence d'acide sulfurique entre 20 mL d'alcool isoamylique et 20 mL d'acide acétique.

1. Quels sont les facteurs cinétiques qui permettent de favoriser la formation du produit de la réaction ?
2. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
3. La transformation étant limitée, comment modifier le protocole expérimental pour augmenter le rendement ?

16 Conditions expérimentales pour la synthèse d'un arôme de banane

1. Facteurs cinétiques qui permettent de favoriser la formation du produit de réaction : la concentration des réactifs et la température. Leur augmentation permet d'obtenir plus rapidement le produit de la réaction.
2. L'acide sulfurique est un catalyseur, il permet d'augmenter la vitesse de la réaction (mais n'intervient pas dans l'équation bilan de la transformation).
3. Un des produits de la réaction peut être éliminé du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation, grâce notamment à un appareil de Dean Stark. Mettre un des deux réactifs en excès.

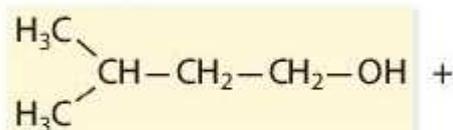
37 Stratégie de synthèse

On cherche à vérifier les conditions expérimentales d'une synthèse par rapport à deux protocoles de réaction.

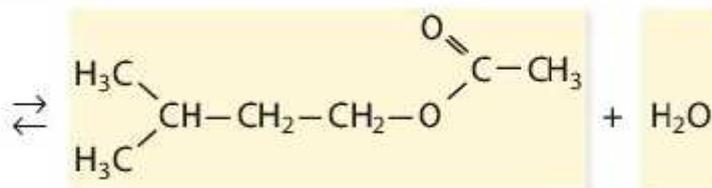
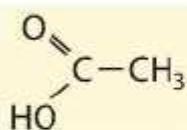
On possède les informations suivantes :

Équation de la réaction

3-méthylbutan-1-ol



Acide éthanoïque



Éthanoate de 3-méthylbutyle

Eau

Protocole	Quantité d'acide acétique (mL)	Quantité d'alcool isomamylique (mL)
1	10	20
2	25	20

Données:	Acide éthanoïque	3-méthylbutan-1-ol
Masse volumique (g · cm ⁻³)	1,05	0,81
Masse molaire (g · mol ⁻¹)	60	88
Température d'ébullition (°C)	118	128,5
Solubilité dans l'eau	Très grande	Faible
Solubilité dans l'eau salée	Grande	Très très faible
Pictogramme		

1. Calculer les quantités de matière d'alcool isomamylique et d'acide éthanoïque dans chaque protocole.
2. Indiquer si la stœchiométrie a été respectée.
3. Sachant que la valeur de la constante de cet équilibre vaut 3,76, indiquer si un mélange réactionnel contenant respectivement 0,8 mol de chaque réactif et 0,2 mol d'ester et d'eau est à l'équilibre.
4. Le montage à reflux est remplacé par un appareil de Dean-Stark. Expliquer l'utilité de cet appareil.
5. Grâce à celui-ci, le milieu réactionnel se trouve au bout de 30 minutes composé d'une mole d'éthanoate de 3-méthylbutyle, et de 0 mole d'eau et de réactif. Indiquer si le système atteint l'équilibre.
6. Justifier que si l'on mélange l'ester et l'eau, mole à mole, il se formera de l'acide et de l'alcool.

37 Stratégie de synthèse

1. Calculons les quantités de matière en acide éthanoïque (ou acide acétique) :

$$n(\text{acide})_{\text{protocole 1}} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{1,05 \times 10}{60} = 1,8 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

$$n(\text{acide})_{\text{protocole 2}} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{1,05 \times 25}{60} = 4,4 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

Calculons les quantités de matière en alcool isoamylique :

$$n(\text{alcool})_{\text{protocoles 1 et 2}} = \frac{\rho \times V}{M} = \frac{0,81 \times 20}{88} = 1,8 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

2. On doit avoir $n(\text{alcool}) = n(\text{acide})$ si la stœchiométrie est respectée. C'est le cas pour le protocole n° 1.

3. On calcule à volume constant :

$$Q_{r,f} = \frac{[\text{H}_2\text{O}]_f \times [\text{ester}]_f}{[\text{alcool}]_f \times [\text{acide}]_f} = \frac{0,2^2}{0,8^2} = 6,3 \times 10^{-2} < 3,76$$

La réaction n'est pas à l'équilibre.

4. Le Dean Stark permet d'enlever l'eau au fur et à mesure de sa formation. Cela permet de favoriser la formation du produit et améliore le rendement.

5. Le système n'est pas à l'équilibre car on a pas $Q_{r,f} = K$.
On a $Q_{r,f} = 0$.

6. La réaction étudiée est une réaction limitée (équilibrée).
D'après le cours : un mélange équimolaire d'acide et d'alcool ou d'ester et d'eau conduit au même état d'équilibre.

38 Formation de l'éthanal



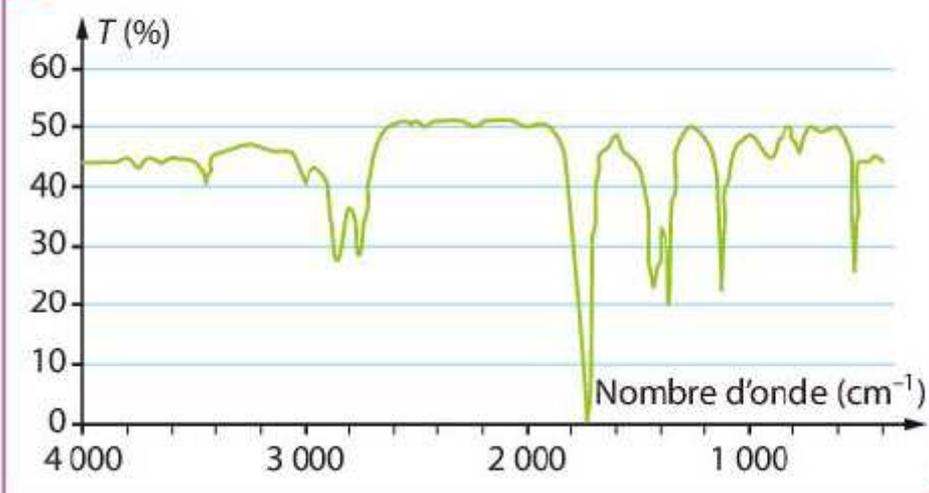
Cet aldéhyde de formule CH_3CHO se trouve naturellement dans certaines plantes, comme les fleurs de coton, le romarin ou les jonquilles. Comme son extraction est coûteuse et difficile, il est envisagé de le synthétiser au laboratoire. La synthèse est réalisée à partir de 10 mL d'éthanol ($d = 0,789$) avec un rendement de 86 %.

1. Donner le nom de la réaction qui peut transformer l'éthanol en éthanal?
2. Pourrait-on réduire l'acide éthanoïque pour l'obtenir ?
3. Calculer la quantité d'éthanol utilisée.
4. En déduire la masse d'éthanal formée.
5. Après purification, le produit obtenu est passé en spectrophotométrie infrarouge. Indiquer si le produit est pur.
6. Citer plusieurs techniques permettant de vérifier la pureté d'un produit.
7. Proposer un moyen d'augmenter le rendement.
8. La synthèse envisagée au laboratoire peut-elle être considérée comme éco-responsable ?

1 Réactiothèque

Réactif n° 1	Pictogrammes	Réactif n° 2	Pictogrammes	Produit principal de la réaction
$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$	 	CrO_3 / Pyridine	   	RCHO
$\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$	 	KMnO_4	 	RCOOH
$\text{R}-\text{COOH}$		LiAlH_4		RCH_2OH

2 Spectre IR du produit obtenu après purification



38 Formation de l'éthanal

1. Réaction d'oxydation (voir réactionthèque).
2. La réduction ne s'arrête pas à l'aldéhyde, elle se poursuit jusqu'à l'alcool qu'il faudrait oxyder.

$$3. n(\text{éthanol}) = \frac{d \times \rho_{\text{eau}} \times V}{M} = \frac{0,789 \times 1\,000 \times 10 \times 10^{-3}}{46} = 0,17 \text{ mol}$$

$$4. \text{Rendement} : r = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{théo}}} = 86 \%$$

Or $n_{\text{théo}} = 0,17 \text{ mol}$ (éthanol réactif limitant et nombre stœchiométrique de 1 devant éthanol et éthanal).

On a donc :

$$n_{\text{exp}} = 0,86 \times n_{\text{théo}} = 0,86 \times 0,17 = 0,15 \text{ mol}$$

La masse d'éthanal obtenue expérimentalement :

$$m_{\text{exp}} = M(\text{éthanal}) \times n_{\text{exp}} = 0,15 \times 44,0 = 6,5 \text{ g}$$

5. On observe vers $1\,700 \text{ cm}^{-1}$ une bande fine et intense, correspondant à la vibration de la liaison $\text{C}=\text{O}$ de l'aldéhyde. On retrouve également la double bande vers $2\,800 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la liaison $\text{C}-\text{H}$ aldéhydique.

On ne voit pas de bande vers $3\,300 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à la présence d'une liaison OH , on en déduit que le produit obtenu est pur, il ne reste plus d'éthanol dans le milieu.

6. On peut réaliser une CCM avec dépôt d'un produit témoin et du réactif.

Deux mêmes espèces chimiques migrent à la même hauteur. On aurait aussi pu prendre l'indice de réfraction de l'éthanal et le comparer à la référence.

7. Pour augmenter le rendement on peut enlever un produit au fur et à mesure de sa formation ou se placer en excès d'un des deux réactifs (généralement le moins cher).

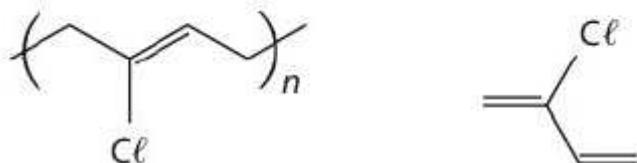
8. La synthèse utilise des produits dangereux pour l'homme et pour l'environnement, elle n'est pas écoresponsable (voir les pictogrammes de sécurité, notamment « cancérigène/mutagène/reprotoxique » et « dangereux pour l'environnement »).

22 Identifier le motif d'un polymère à partir de sa formule

En 1931, la firme DuPont de Nemours commercialise un nouveau matériau polymère, le Néoprène®, que l'on retrouve dans les combinaisons de plongée.



On donne les deux formules ci-dessous :

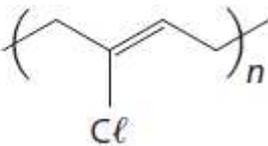


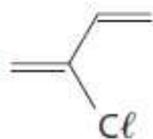
Le monomère est le chloroprène ou 2-chlorobuta-1,3-diène.

1. Identifier le monomère et le motif qui interviennent dans l'écriture de l'équation de la polymérisation.

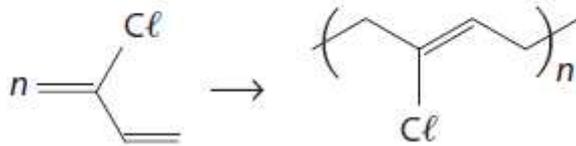
2. En déduire l'écriture de l'équation de polymérisation.

22 Identifier le motif d'un polymère à partir de sa formule

1. Le motif est entre les parenthèses : 

le monomère est : 

2. Équation de polymérisation :



27 Synthèse d'un antiadhésif : le Teflon

Identifier le motif d'un polymère à partir de sa formule

En 1945, la compagnie américaine DuPont commercialise le Teflon®, un matériau polymère avec lequel on peut faire des revêtements pour casseroles ou des rubans.

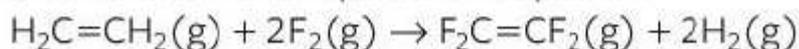


1. De la description de la molécule à l'aide du modèle moléculaire ou de la formule semi-développée, en déduire le motif de ce polymère que l'on nomme aussi polytétrafluoroéthylène.

2. En déduire la formule du monomère dont on donnera le nom.

3. Écrire l'équation de la réaction de polymérisation.

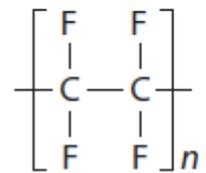
Le monomère étant fabriqué selon l'équation :



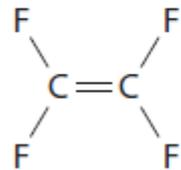
4. Indiquer la nature de cette réaction.

27 Synthèse d'un antiadhésif : le Teflon

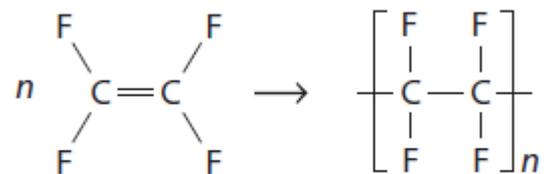
1. Le motif du polymère est celui entre les crochets :



2. Monomère : tétrafluoroéthylène :



3. Équation de la polymérisation :

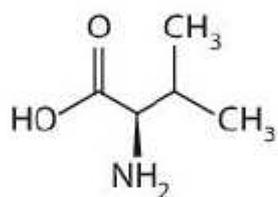


4. Il s'agit d'une substitution car 4 hydrogènes sont remplacés par 4 fluors.

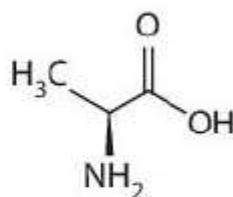
32 Synthèse de deux acides aminés différents

Élaborer une séquence réactionnelle d'une espèce à partir d'une banque de réactions

Vous devez réaliser la synthèse d'un acide aminé à une liaison peptidique à partir des deux acides aminés ci-dessous, la valine et l'alanine.



Valine, VAL



Alanine, ALA

Dans cet exercice, l'élève n° 1, réalise l'acide aminé VAL-ALA et l'élève n° 2, fait le même exercice en réalisant l'acide aminé ALA-VAL.

Élève du binôme	N° 1	N° 2
Acide aminé à synthétiser	VAL-ALA	ALA-VAL

Réactiothèque	
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONHCH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{Pam} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH-Pam}$
$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Pac} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOPac}$	LEU-ALA : la leucine réagit à l'aide de sa fonction acide carboxylique et l'alanine avec sa fonction amine

1. Identifier les groupes caractéristiques susceptibles de réagir à l'aide de la réactiothèque.
2. Indiquer le groupe fonctionnel formé par la réaction chimique souhaitée.
3. Choisir une stratégie de synthèse pour former l'acide aminé de chaque binôme.
4. Proposer une technique d'identification de l'acide aminé formé sachant que la spectroscopie infrarouge sera inefficace.

32 Synthèse de deux acides aminés différents

1. Peuvent réagir :

le groupe amino ($R-NH_2$) ou carboxyle ($R-COOH$).

2. On forme une fonction amide (liaison peptidique entre deux acides aminés).

3. Pour le binôme n° 1 : VAL-ALA

Étape 1 : on protège la fonction amine de la Valine, ainsi que la fonction acide carboxylique de l'Alanine.

Étape 2 : on fait réagir ensemble ces deux molécules protégées pour former la liaison peptidique.

Étape 3 : on déprotège les deux fonctions.

Pour le binôme n° 2 : ALA-VAL

Étape 1 : on protège la fonction amine de ALA, ainsi que la fonction acide carboxylique de VAL.

Étape 2 : on fait réagir ensemble ces deux molécules protégées pour former la liaison peptidique.

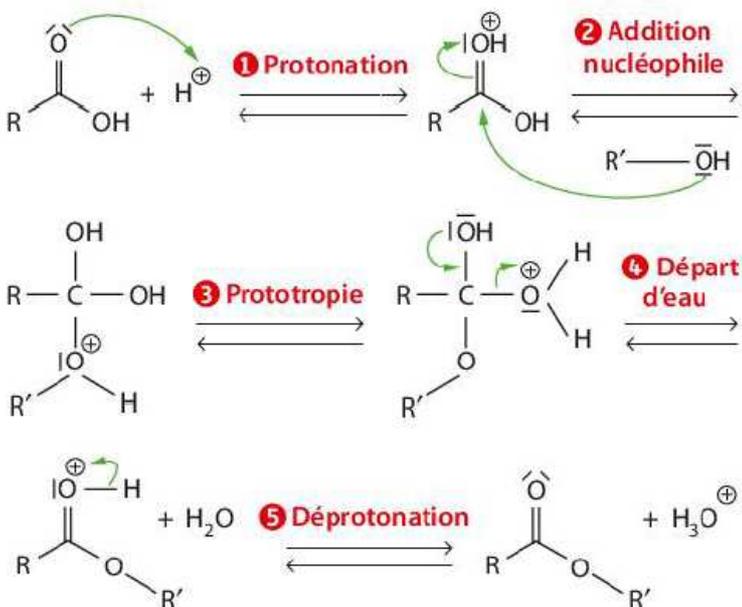
Étape 3 : on déprotège les deux fonctions.

4. Les propriétés physiques n'étant pas les mêmes, on peut utiliser les températures de changement d'état (température de fusion/d'ébullition), ou l'indice de réfraction si ce sont des produits liquides.

33 Aide p. 268 Synthèse d'un ester : estérification

Identifier une réaction. Identifier les opérations réalisées pour optimiser la vitesse de formation d'un produit

La synthèse d'un ester peut être décomposée en cinq étapes représentées à l'aide du schéma réactionnel ci-dessous :



1. Identifier la nature des étapes 1, 2, 4 et 5.

2. Établir la polarité de la liaison chimique $C=O$ de $RCOOH$ et $RCOOH_2^+$ dans les étapes 1 et 2.

3. Valider le formalisme de la flèche courbe et son orientation dans les étapes 1 et 2.

4. La synthèse donnant lieu à un équilibre, proposer deux modifications de protocole afin d'en améliorer le rendement.

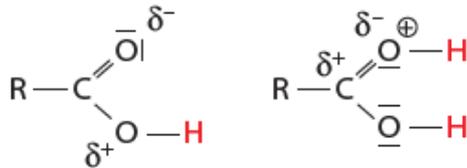
33 Synthèse d'un ester : estérification

1. Étape 1 : protonation ; étape 2 : addition ;
étape 4 : élimination ; étape 5 : déprotonation.

2. La liaison C=O est polarisée : le O porte une charge partielle δ^- et le C une charge partielle δ^+ .

Le carbone électrophile (site accepteur d'électron) va se faire attaquer par un nucléophile, un site donneur d'électrons.

Après addition d'un ion H^+ sur l'oxygène, le carbone de la C=O, est encore plus accepteur car l'oxygène chargé + va chercher à récupérer un doublet d'électron.



3. Les flèches représentent le mouvement des doublets d'électrons, elles partent d'un site donneur d'électrons (porte généralement un doublet non liant) vers un site accepteur d'électrons.

Ce qui est le cas dans les étapes étudiées.

4. Pour améliorer le rendement, on peut enlever un des produits au fur et à mesure de sa formation.

On peut aussi se placer en excès de l'un des réactifs.

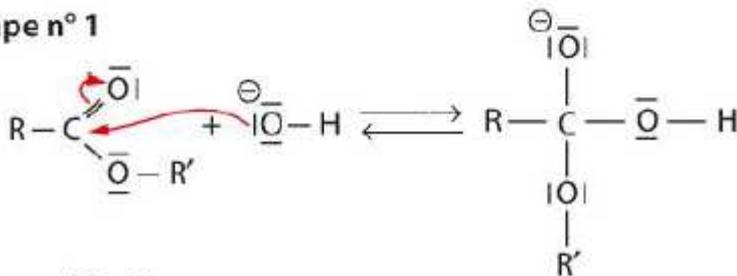
35 Hydrolyse basique d'un ester : saponification

La saponification, étudiée notamment par Chevreul, est une transformation qui se déroule à chaud, en présence d'un excès d'ions hydroxyde et le mélange réactionnel est placé dans un montage à reflux.

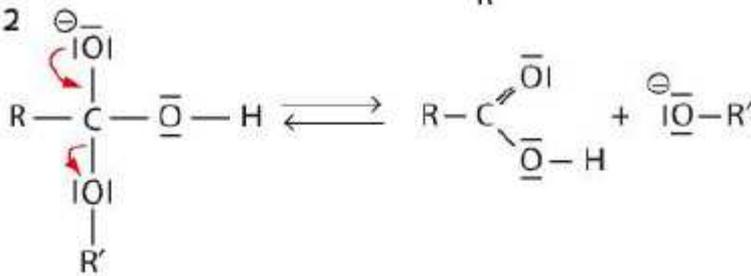


Cette transformation est modélisable par deux réactions successives dont les équations sont les suivantes :

Étape n° 1



Étape n° 2



1. Justifier le fait que l'étape n° 1 soit un acte élémentaire.
2. Identifier la nature de l'étape n° 1.
3. Identifier la nature de l'étape n° 2.
4. Identifier les conditions de l'expérience qui permettent de favoriser la vitesse de formation du produit de la transformation.
5. Écrire l'équation de la réaction qui modélise la transformation et identifier la nature de la transformation chimique.
6. Il se produit en fait une dernière étape avec une réaction acide-base. Écrire l'équation de cette réaction.
7. En déduire l'écriture de l'équation de la réaction modélisant la saponification en tenant compte des trois étapes.

8. Comment modifier les conditions de l'expérience pour améliorer le rendement ?

9. Cette synthèse présente-t-elle un risque en termes d'impact environnemental ?

Couple acide/base	pK _A	Pictogrammes de sécurité
RCOOH/RCOO ⁻	4,8	
ROH/RO ⁻	17	

35 Hydrolyse basique d'un ester : saponification

1. La première étape fait intervenir moins de trois formations/ruptures de liaisons et deux entités chimiques, elle peut être un acte élémentaire (on a une rupture et une formation de liaison).

2. L'étape 1 est une réaction d'addition.

3. L'étape 2 est une réaction d'élimination.

4. La vitesse de formation du produit est favorisée car on chauffe. La température est un facteur cinétique.

5. La réaction globale est équivalente à une réaction de substitution :



6. $\text{R}'\text{O}^- + \text{RCOOH} \rightarrow \text{R}'\text{O}^- + \text{RCOO}^-$

7. $\text{RCOOH} + \text{RO}^- \rightarrow \text{RCOO}^- + \text{R}'\text{OH}$

8. Mettre un réactif en excès. S'assurer que les ions hydroxyde HO⁻ sont bien en large excès.

9. Les produits utilisés sont dangereux pour l'homme (corrosif, inflammable, nocif-irritant), mais ne possèdent pas le pictogramme réservé pour la protection de la faune et la flore. Cependant il ne faut pas jeter les déchets à l'évier mais dans des bidons de récupération car par exemple l'acide corrosif peut détruire le milieu aquatique en changeant le pH.