

Chapitre 13. Synthèses organiques

Exercice 1 :

QCM 1

1. B
2. A
3. B

QCM 2

1. B
2. C
3. B

QCM 3

1. B
2. B

Exercice 2 :

1. Lors d'une synthèse, une distillation fractionnée peut permettre de purifier le produit de la synthèse.
2. L'état physique de l'espèce chimique formée doit être liquide.

Exercice 3 :

1. La mesure de la température de changement d'état d'un produit de synthèse permet d'identifier ce produit.
2. On peut mesurer une température de fusion à l'aide d'un banc Köfler.

Exercice 4 :

Si le produit obtenu à la fin d'une synthèse est pur, on ne doit voir apparaître qu'une seule tache sur le chromatogramme de ce produit.

Exercice 5 :

- a. Dispositif de filtration sous vide Büchner
 - a. Papier filtre
 - b. Büchner
 - c. Support ou pince
 - d. Fiole à vide
- b. Dispositif de distillation fractionnée
 - a. Thermomètre
 - b. Réfrigérant à eau
 - c. Colonne de Vigreux
 - d. Ballon
 - e. Chauffe-ballon

Exercice 6 :

1. Premier point : étape de transformation des réactifs
Second point : étape d'isolement du produit
Dernier point : étape de purification du produit

- En fin de synthèse, puisque l'étape de purification du produit se fait par distillation fractionnée, cela signifie que le produit (cyclohexanol) est à l'état liquide.

Exercice 7 :

- D'après l'équation de la réaction chimique entre le géraniol et l'acide éthanoïque, on voit que tous les nombres stoechiométriques sont égaux à 1. Comme il est dit dans l'énoncé que l'on introduit $5,0 \times 10^{-2}$ mol de géraniol et $6,0 \times 10^{-2}$ mol d'acide éthanoïque, on en déduit que l'acide éthanoïque est introduit en excès et donc, que le géraniol est le réactif limitant. Par conséquent, la quantité de matière maximale de produit (éthanoate de géranyle et aussi l'eau) qui aurait pu être synthétisée est égale à la quantité de réactif limitant, soit $5,0 \times 10^{-2}$ mol.
- Le rendement de la réaction est donc égal à :

$$\eta = \frac{n_{obtenue}}{n_{maximale}}$$

Avec $n_{obtenue}$ la quantité de matière d'éthanoate de géranyle obtenue expérimentalement et $n_{maximale} = 5,0 \times 10^{-2}$ mol, la quantité de matière obtenue si la transformation de synthèse était totale.

Application numérique :

$$\eta = \frac{6,9}{5,0 \times 10^{-2} \times 196,3}$$

$$\eta \approx 0,7 = 70 \%$$

Exercice 8 :

- D'après l'équation de la réaction entre l'acide salicylique et l'anhydride éthanoïque, tous les nombres stoechiométriques sont égaux à 1. Donc, nous pouvons calculer les quantités de matière des deux réactifs et les comparer. La plus grande d'entre elles sera celle du réactif introduit en excès. Quantité de matière d'acide salicylique :

$$n_{AS} = \frac{m_{AS}}{M_{AS}}$$

Application numérique :

$$n_{AS} = \frac{10,0}{138} \approx 7,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Quantité de matière d'anhydride éthanoïque :

$$n_{AE} = \frac{m_{AE}}{M_{AE}}$$

Or, nous n'avons pas la masse d'anhydride éthanoïque mais son volume. On en déduit, en utilisant la masse volumique de l'anhydride éthanoïque : $m_{AE} = \rho V$ avec ρ et V la masse volumique et le volume de l'anhydride éthanoïque. Donc :

$$n_{AE} = \frac{\rho V}{M_{AE}}$$

Application numérique :

$$n_{AE} = \frac{14,0 \times 1,082}{102} \approx 1,49 \times 10^{-1} \text{ mol}$$

Comme : $n_{AE} > n_{AS}$, on en déduit que le réactif introduit en excès est l'anhydride éthanoïque.

- Valeur du rendement de la synthèse :

$$\eta = \frac{n_{obtenue}}{n_{maximale}}$$

Avec $n_{obtenue}$ la quantité de matière d'aspirine obtenue expérimentalement. L'énoncé nous indique que l'on obtient 6,2 g d'aspirine, donc :

$$n_{obtenue} = \frac{m_{obtenue}}{M_{ASP}}$$

Application numérique :

$$n_{obtenue} = \frac{6,2}{180} \approx 3,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

$n_{maximale}$ est la quantité de matière d'aspirine que l'on obtiendrait si la réaction de synthèse était totale, c'est-à-dire si tout l'acide salicylique (le réactif limitant) s'était transformé. A l'état final, la quantité de matière d'aspirine synthétisée serait, comme tous les nombres stoechiométriques sont égaux à 1 :

$$n_{maximale} = n_{AS} = 7,25 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

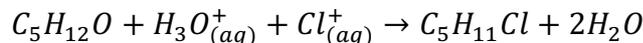
On en déduit la valeur du rendement de la synthèse :

$$\eta = \frac{3,4 \times 10^{-2}}{7,25 \times 10^{-2}} \approx 0,47 = 47\%$$

3. Cette synthèse est d'une efficacité moyenne, son rendement étant de 47% environ.

Exercice 9 :

1. La formule brute du 2-méthylbutan-2-ol est : $C_5H_{12}O$. Il réagit avec l'acide chlorhydrique ($H_3O^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}$) selon l'équation :



Car le 2-méthylbutan-2-ol voit son groupe hydroxyle OH remplacé par un atome de chlore Cl.

2. Le produit obtenu est sous forme liquide puisqu'on en obtient $V = 24,1 \text{ mL}$. Une méthode permettant de vérifier la pureté du produit obtenu est par exemple la chromatographie sur couche mince (CCM).
3. Quantité de matière de produit pur obtenu :

$$n = \frac{m}{M}$$

Or, nous n'avons pas la masse du produit obtenu, mais son volume, donc : $m = \rho V = d\rho_{eau} V$

On en déduit :

$$n = \frac{d\rho_{eau} V}{M}$$

Application numérique :

$$n = \frac{0,865 \times 1,00 \times 24,1}{106,6} \approx 0,196 \text{ mol}$$

4. Comme l'acide chlorhydrique est introduit en excès, cela signifie que le 2-méthylbutan-2-ol est le réactif limitant. Comme tous les nombres stoechiométriques sont égaux à 1 dans l'équation de la réaction, cela signifie que, si cette réaction est totale, l'intégralité du 2-méthylbutan-2-ol sera transformée en 2-chloro-2-méthylbutane et donc :

$$n_{maximale} = n_{2chloro2m\acute{e}thylbutane} = n_{2m\acute{e}thylbutan2ol}$$

Calculons $n_{2m\acute{e}thylbutan2ol}$:

$$n_{2m\acute{e}thylbutan2ol} = \frac{m}{M} = \frac{d\rho_{eau} V}{M}$$

Car le méthylbutan-2-ol est sous forme liquide.

Application numérique :

$$n_{2m\acute{e}thylbutan2ol} = \frac{0,805 \times 1,00 \times 25}{88,1} \approx 0,23 \text{ mol}$$

Calculons le rendement de cette synthèse :

$$\eta = \frac{n_{obtenue}}{n_{maximale}}$$

D'où :

$$\eta = \frac{n}{n_{maximale}}$$

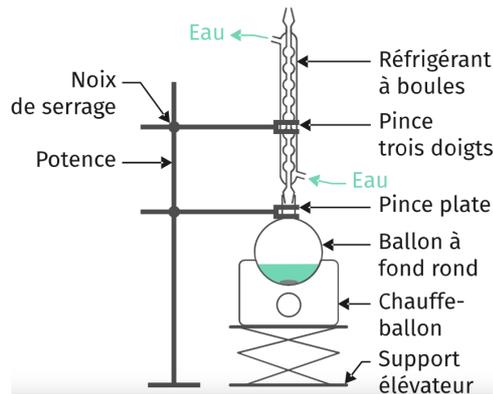
Application numérique :

$$\eta = \frac{0,196}{0,23} \approx 0,85 = 85\%$$

Exercice 10 :

1. D'après les données en fin d'exercice, le solvant qui conviendrait le mieux pour que les deux réactifs de la synthèse (l'oléine et l'hydroxyde de sodium) puissent se mélanger est l'éthanol, car les deux réactifs sont solubles dedans.

Schéma du montage à reflux utilisé :



2. Comme l'acide dans l'éthanol dans l'eau, c'est un faisant une filtration

carboxylique obtenu est insoluble (puisqu'il a précipité dedans) et précipité que l'on peut isoler en sous vide avec Büchner.

Protocole :

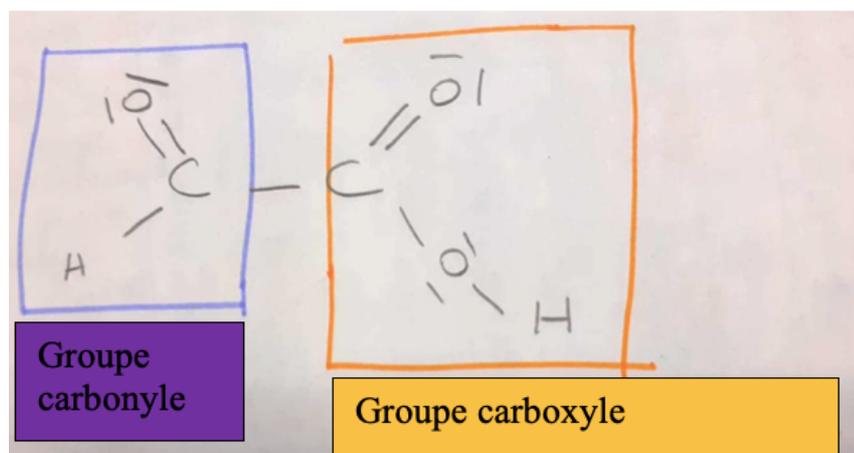
- Préparer un dispositif de filtration Büchner.
- Ouvrir le robinet d'eau avec un débit fort.
- Connecter la trompe à vide sur la fiole à vide, bien maintenue par une pince reliée à un support.
- Placer un papier filtre au centre du Büchner et l'humidifier avec un peu d'eau distillée.
- Verser délicatement l'acide carboxylique contenu dans un béccher le long d'une tige en verre placée au centre du papier filtre.
- Avec la tige en verre, essorer le précipité et le rincer avec de l'eau distillée.
- Essorer à nouveau le précipité et répéter l'opération de rinçage/essorage plusieurs fois.

On peut rincer l'acide carboxylique avec de l'eau car il est insoluble dedans.

3. Le savon synthétisé n'est pas utilisable en l'état, car il contient encore de l'hydroxyde de sodium et du glycérol. Il faudrait bien le rincer à l'eau distillée afin d'éliminer en particulier l'hydroxyde de sodium qui est un produit corrosif.

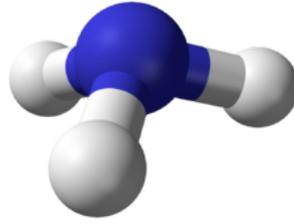
Exercice 11 :

- 1- Molécule d'acide glyoxylique :



- 2- Voir ci-dessus.
- 3- La géométrie de cette molécule autour de l'un ou l'autre des atomes de carbone est triangulaire plane.
- 4- Configuration électronique de l'azote N ($Z = 7$) : $1s^2 2s^2 2p^4$
D'après la configuration électronique, on peut dire que l'atome d'azote forme 3 DL et 1 DNL.
Configuration électronique de l'hydrogène H ($Z = 1$) : $1s^2$

D'après la configuration électronique, on peut dire que l'atome d'hydrogène forme 1 DL.
La géométrie de la molécule d'ammoniac est pyramidale.

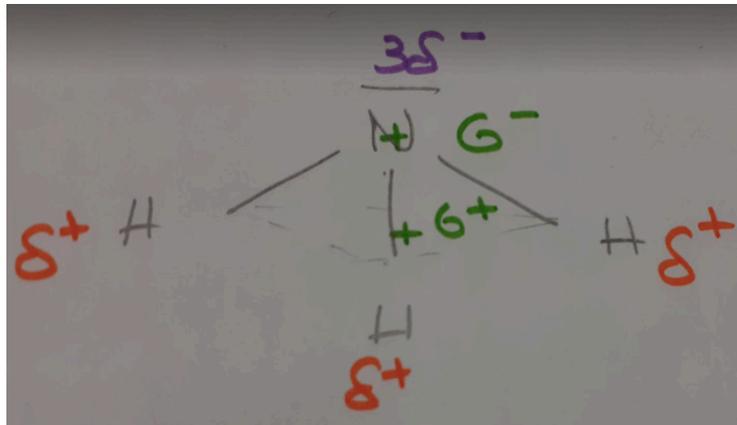


5- Justifions le caractère polaire de la molécule d'ammoniac :

Les liaisons N-H sont polarisées du fait de la différence d'électronégativité entre les atomes d'hydrogène et l'atome d'azote.

L'atome d'azote est plus électronégatif. Il va donc apparaître une charge partielle négative sur cet atome $3\delta^-$. Chacun des atomes d'hydrogène aura une charge partielle positive δ^+ .

Comme la géométrie de la molécule est pyramidale, les barycentres des charges partielles positives et négatives ne sont pas confondus donc la molécule est polaire.



6- La grandeur qui figure en abscisse du spectre Infrarouge est le nombre d'onde.

7- La bande double forte la plus à gauche du spectre confirme la présence d'au moins une liaison C-NH₂.

8- La bande du spectre qui confirme la présence d'une liaison C = O peut être attribuée sans ambiguïté à la liaison C=O de l'urée car l'urée ne contient qu'une seule liaison C = O dans sa structure.

9- a : transformation

b : transformation

c : séparation

d : purification

e : analyse

10- L'apparition progressive du précipité blanchâtre correspond à la formation de l'allantoïne, qui apparaît sous forme d'un précipité car elle est peu soluble dans l'eau.

11- L'utilisation de la glace dans l'étape c permet d'amplifier la précipitation de l'allantoïne, qui est encore moins soluble dans l'eau à froid qu'à chaud.

12- L'étape d du protocole, permet de faire précipiter l'allantoïne qui est peu soluble dans l'eau à froid et de laver des impuretés c'est-à-dire les restes éventuels d'urée, d'acide glyoxylique et d'acide sulfurique qui sont très solubles dans l'eau.

13- Déterminons le rendement de la synthèse ainsi effectuée, sachant que la masse d'allantoïne sèche obtenue vaut $m = 8,60$ g :

Le rendement η d'une synthèse est le quotient de la quantité de matière n_p de produit effectivement obtenue par la quantité de matière maximale n_{max} attendue.

Elle peut s'exprimer en pourcent :

$$\eta = \frac{n_{\text{allantoïne produite}}}{n_{\text{allantoïne max}}} \times 100$$

Déterminons $n_{\text{allantoïne produite}}$:

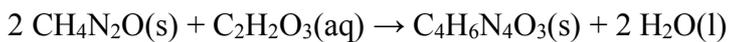
$$n_{\text{allantoïne produite}} = \frac{m_{\text{allantoïne produite}}}{M_{\text{allantoïne}}}$$

Ici $m_{\text{allantoïne produite}} = 8,60 \text{ g}$
 $M_{\text{allantoïne}} = 158 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$n_{\text{allantoïne produite}} = \frac{m_{\text{allantoïne produite}}}{M_{\text{allantoïne}}} = \frac{8,60}{158} = 5,44 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Déterminons n_{max} :

Voici l'équation de la réaction :



Équation de la réaction	2 CH ₄ N ₂ O(s) + C ₂ H ₂ O ₃ (aq) → C ₄ H ₆ N ₄ O ₃ (s) + 2 H ₂ O(l)				
État du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
État initial	$x = 0$	n_1	n_2	0	Excès
En cours de réaction	x	$n_1 - 2x$	$n_2 - x$	x	Excès
État final	x_{max}	$n_1 - 2x_{max}$	$n_2 - x_{max}$	x_{max}	Excès

Hypothèse 1 : si L'urée CH₄N₂O est le réactif limitant, alors, à l'état final :

$$n_1 - 2x_{max} = 0$$

On isole x_{max} :

$$2x_{max} = n_1$$

$$x_{max} = \frac{n_1}{2}$$

Or : $n_1 = \frac{m_{\text{urée}}}{M_{\text{urée}}}$

$M_{\text{urée}} = 60,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$m_{\text{urée}} = 13,6 \text{ g}$

$n_1 = \frac{13,6}{60,0} = 0,227 \text{ mol}$

$x_{max} = \frac{n_1}{2} = \frac{0,226}{2} = 0,113 \text{ mol} = 1,13 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$

Hypothèse 2 : si l'acide glyoxylique C₂H₂O₃(aq) est le réactif limitant, alors, à l'état final :

$$n_2 - x_{max} = 0$$

Masse molaire atomique (g/mol)

H Hydrogène 1							He Hélium 4
Li Lithium 6,9	Be Béryllium 9	B Bore 10,8	C Carbone 12	N Azote 14	O Oxygène 16	F Fluor 19	Ne Néon 20,2
Na Sodium 23	Mg Magnésium 24,3	Al Aluminium 27	Si Silicium 28,1	P Phosphore 31	S Soufre 32,1	Cl Chlore 35,5	Ar Argon 39,9
K Potassium 39,1	Ca Calcium 40,1						

On isole x_{max} :

$$x_{max} = n_2$$

Or:

$$n_2 = ?$$

$$n_2 = \frac{m_{\text{acide glyoxylique}}}{M_{\text{acide glyoxylique}}} = \frac{\rho_{\text{acide glyoxylique}} \times V_{\text{acide glyoxylique}}}{2 \times M_{\text{acide glyoxylique}}}$$

*Car l'acide est à 50 % en masse

$$M_{\text{acide glyoxylique}} = 74 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\rho_{\text{acide glyoxylique}} = 1,3 \text{ g/mL}$$

$$V_{\text{acide glyoxylique}} = 10,0 \text{ mL}$$

$$n_2 = \frac{\rho_{\text{acide glyoxylique}} \times V_{\text{acide glyoxylique}}}{2M_{\text{acide glyoxylique}}} = \frac{1,3 \times 10,0}{2 \times 74,0} = 8,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$x_{max} = n_2 = 8,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

La plus petite valeur de x_{max} permet de déterminer le réactif limitant : l'acide glyoxylique est le réactif limitant de cette transformation chimique.

Donc,

$$x_{max} = 8,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\text{Et à l'état final, } n_{\text{max allantoïne}} = x_{max} = 8,78 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$\eta = \frac{n_{\text{allantoïne produite}}}{n_{\text{allantoïne max}}} \times 100 = \frac{5,44 \cdot 10^{-2}}{8,78 \cdot 10^{-2}} \times 100 = 62,0 \%$$