Etapes d'une synthèse

Exo 1

Isoler l'éthanoate d'éthyle

Extraire et exploiter des informations ; élaborer un protocole ; faire un schéma.

L'éthanoate d'éthyle est utilisé comme solvant pour les vernis à ongles et certaines colles. Pour réaliser sa synthèse, on chauffe à reflux pendant 30 minutes un mélange d'acide éthanoïque, d'éthanol et d'acide sulfurique concentré.

- Élaborer un protocole expérimental permettant d'isoler l'éthanoate d'éthyle $C_4H_8O_2(\ell)$ du milieu réactionnel à la fin de la synthèse. Schématiser et légender le dispositif expérimental.

Données

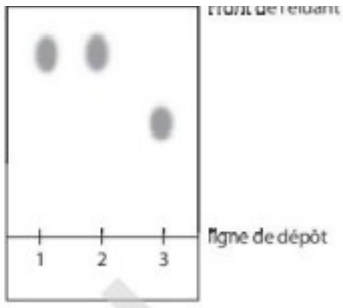
Espèce chimique	Acide éthanoïque	Éthanol	Acide sulfurique	Éthanoate d'éthyle
Masse volumique ($g \cdot mL^{-1}$)	1,05	0,79	1,84	0,93
Solubilité dans l'eau salée ($d = 1,1$)	Très grande	Très grande	Très grande	Très faible
Solubilité dans l'étanoate d'éthyle	Plus soluble dans l'eau que dans l'éthanoate d'éthyle			–

Exo 2

Analyse d'un solide par chromatographie

Exploiter des résultats.

On synthétise la 3-carbetoxycoumarine à partir d'aldéhyde salicylique et de propanedioate d'éthyle. Pour analyser le produit obtenu, on réalise une chromatographie sur couche mince en déposant une solution :
– de 3-carbetoxycoumarine en 1 ;
– du produit obtenu en 2 ;
– d'aldéhyde salicylique en 3.



- Interpréter le chromatogramme obtenu.

Exo 3

- Indiquer les précautions à prendre lors de la manipulation de l'éthanoate d'éthyle.

ÉTHANOATE D'ÉTHYLE

H225 : Liquide et vapeurs très inflammables.
H319 : Provoque une sévère irritation des yeux.
H336 : Les vapeurs peuvent provoquer somnolence ou vertiges.

Exo 4

Lors d'une synthèse, on doit prélever 0,10 mol d'anhydride éthanoïque noté A.

- Décrire le prélèvement de cette espèce liquide en précisant le matériel utilisé.

Données relative à l'anhydride étanoïque

- $\rho(A) : 1,08\ g \cdot mL^{-1}$
- $M(A) : 102,1\ g \cdot mol^{-1}$

Exo 5

• Calculer les quantités des réactifs introduits dans le ballon schématisé ci-contre.

Données

• Bromobenzène :
$M_1 = 157{,}0\ g \cdot mol^{-1}$
$\rho_1 = 1{,}49\ g \cdot mL^{-1}$
• Magnésium : $M_2 = 24{,}3\ g \cdot mol^{-1}$

Exo 6

• Schématiser et légender le montage de chauffage à reflux photographié ci-contre.

Exo 7

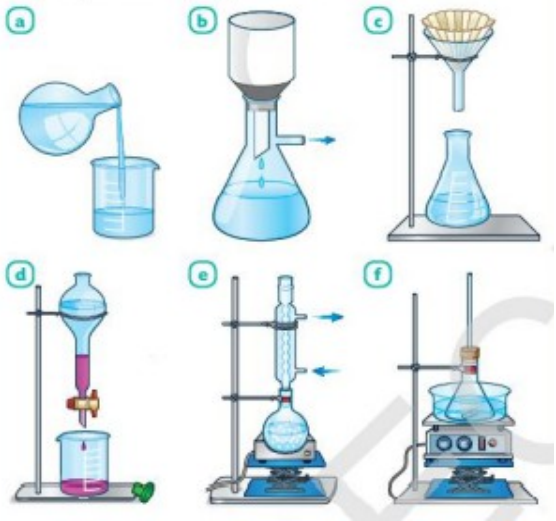
Les étapes de la préparation d'un savon au laboratoire sont présentées ci-dessous :

Étape 1 : Mélanger dans un ballon 18 mL d'huile de soja, 40 mL d'une solution de concentration 50 $g \cdot L^{-1}$ en hydroxyde de sodium et 2 mL d'éthanol. Chauffer à reflux pendant 30 minutes.

Étape 2 : Laisser refroidir le mélange quelques minutes puis transvaser dans un bécher contenant une solution aqueuse de chlorure de sodium.

Étape 3 : Filtrer sous vide le précipité obtenu, rincer à l'eau salée, sécher puis peser. La masse obtenue expérimentalement est $m_{exp} = 10{,}5$ g.

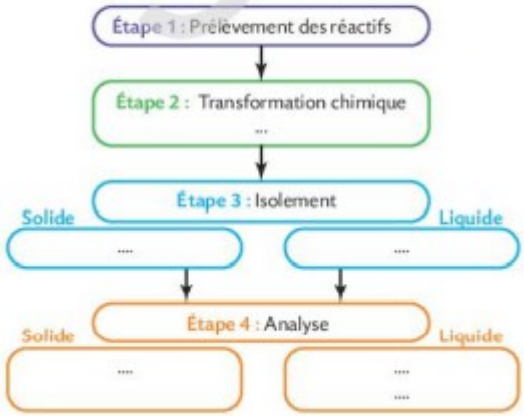
• Pour chaque étape de la synthèse, choisir le dispositif adapté parmi ceux proposés ci-dessous.



Exo 8

• Recopier et compléter l'organigramme ci-dessous en choisissant parmi les propositions suivantes :

mesure de la température de fusion • montage de chauffage à reflux • filtration sous vide • mesure de l'indice de réfraction • extraction liquide-liquide • mesure de la température d'ébullition



Exo 9

Le bénorilate est un solide très soluble à chaud et peu soluble à froid dans un mélange eau-éthanol. Pour le synthétiser, on introduit, dans 100 mL d'un mélange eau-éthanol :
– 18,0 g d'aspirine ;
– 15,1 g de paracétamol ;
– quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.
Le mélange est ensuite chauffé à reflux pendant 30 minutes.

• Rédiger un protocole expliquant comment isoler les cristaux de bénorilate obtenus après refroidissement du mélange.

Utiliser le réflexe 1

Exo 10

L'éthanoate d'isoamyle est une espèce chimique utilisée comme arôme. On chauffe à reflux pendant 30 minutes le mélange des réactifs nécessaires à sa synthèse. Une fois la transformation terminée, on refroidit le ballon et on verse le mélange dans une ampoule à décanter contenant de l'eau salée dans laquelle l'éthanoate d'isoamyle est peu soluble : on observe deux phases distinctes.

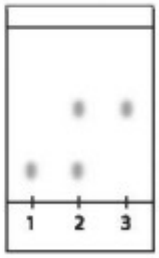
1. Pourquoi refroidir le milieu réactionnel une fois la transformation chimique effectuée ?
2. Justifier la formation de deux phases distinctes dans l'ampoule à décanter.
3. Schématiser l'ampoule à décanter et indiquer, en justifiant, dans quelle phase se trouve l'éthanoate d'isoamyle.

Données

• d(éthanoate d'isoamyle) = 0,9 • d(eau salée) = 1,1

Exo 11

La synthèse de la lidocaïne est réalisée en faisant réagir de la N-chloroacétyl-2,6-diméthylaniline (notée A) et de la diéthylamine (notée B). Sur une plaque à chromatographie, on dépose une solution :
– du réactif A, en 1 ;
– du produit synthétisé, en 2 ;
– de lidocaïne commerciale, en 3.
Après révélation, on obtient le chromatogramme ci-contre.



• Quelles conclusions peut-on tirer de l'analyse de ce chromatogramme ?

Utiliser le réflexe 2

Exo 12

On réalise la synthèse de l'aspirine à partir d'acide salicylique et d'anhydride éthanoïque.

• Élaborer un protocole expérimental permettant de s'assurer de la formation d'aspirine tout en contrôlant sa pureté. La liste du matériel et des produits disponibles est proposée ci-dessous.

MATÉRIEL ET PRODUITS DISPONIBLES

Plaques de CCM, capillaires, éluant, cuve à chromatographie, comprimé d'aspirine du commerce dissous dans un solvant, acide salicylique pur dissous dans un solvant, lampe UV ou solution de permanganate de potassium.

Exo 13

22 Synthèse d'une odeur de lavande : l'éthanoate de linalyle

L'équation de réaction de synthèse de l'éthanoate de linalyle s'écrit :
linalol + anhydride éthanoïque → éthanoate de linalyle + acide éthanoïque

Protocole Synthèse de l'éthanoate de linalyle

1. Sous la hotte, avec gants et lunettes, introduire 5 mL de linalol et 10 mL d'anhydride éthanoïque dans un ballon. Chauffer à reflux ce mélange pendant 30 min. Laisser refroidir, puis ajouter 30 mL d'eau qui vont transformer l'anhydride éthanoïque en excès en acide éthanoïque.
2. Introduire le mélange réactionnel avec 10 mL d'eau salée dans une ampoule à décanter. Agiter, puis laisser décanter. Récupérer la phase qui contient l'éthanoate de linalyle (phase organique).
3. La laver avec 10 mL d'eau salée. Agiter et laisser décanter.
4. Réaliser une CCM dont l'éluant est le dichlorométhane.

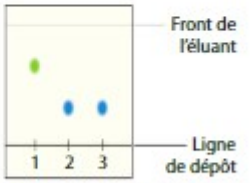
Données physico-chimiques des espèces mises en jeu

	Linalol	Acide éthanoïque	Éthanoate de linalyle
Masse volumique (en $g \cdot mL^{-1}$)	0,87	1,08	0,89
Solubilité dans l'eau salée	Faible	Très élevée	Nulle

• Masse volumique de l'eau salée : $\rho = 1{,}1\ g \cdot mL^{-1}$

a. Nommer chacune des étapes 1 à 4 du protocole.
b. Schématiser et légender l'ampoule à décanter lors de la décantation. Justifier l'ordre des phases.
c. Interpréter la plaque de CCM obtenue (doc. 1).

Huile essentielle de lavande.



Doc. 1 Chromatogramme obtenu.
1 : linalol
2 : produit synthétisé
3 : éthanoate de linalyle

Exo 14

Le saccharose contenu dans une betterave sucrière est extrait avec de l'eau. À la fin de l'extraction, on recueille une solution aqueuse S de saccharose. On réalise ensuite l'hydrolyse du saccharose contenu dans cette solution à l'aide d'un montage de chauffage à reflux. Cette hydrolyse peut être modélisée par la réaction d'équation :

$$\underset{\text{saccharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}(aq)} + \underset{\text{eau}}{H_2O(\ell)} \rightarrow \underset{\text{glucose}}{C_6H_{12}O_6(aq)} + \underset{\text{fructose}}{C_6H_{12}O_6(aq)}$$

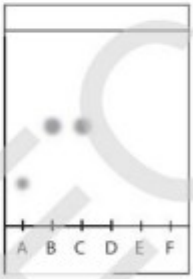
1. a. Identifier et nommer l'un des groupes caractéristiques présents dans la molécule de saccharose.

b. Proposer une explication à la grande solubilité du saccharose dans l'eau.

2. a. Schématiser et légender le montage de chauffage à reflux.

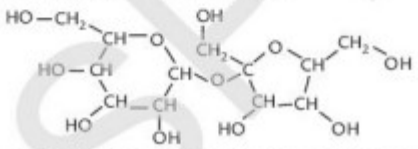
b. Préciser le rôle du réfrigérant.

3. Afin de suivre la réaction d'hydrolyse, on réalise une chromatographie sur couche mince :
– Dépôt A : solution de saccharose de référence ;
– Dépôt B : solution de glucose de référence ;
– Dépôt C : solution de fructose de référence ;
– Dépôt D : solution S de saccharose ;
– Dépôt E : échantillon prélevé au cours de l'hydrolyse ;
– Dépôt F : échantillon prélevé à la fin de l'hydrolyse.
Après élution et révélation, on obtient le chromatogramme ci-contre sur lequel les taches correspondant aux dépôts D, E et F ont été masquées.
Retrouver leurs positions.



Données

• Formule semi-développée du saccharose :



• On suppose que la transformation est totale, que l'eau est en excès et qu'initialement la betterave ne contenait ni glucose ni fructose.

Rendement

Exo 15

Le rendement d'une synthèse

Effectuer des calculs.

Pour synthétiser des ions benzoate $C_7H_5O_2^-(aq)$, on mélange un volume $V = 2{,}5$ mL de benzaldéhyde $C_7H_6O(\ell)$ avec un volume $V' = 150$ mL d'une solution de concentration $C = 0{,}25\ mol \cdot L^{-1}$ en ions permanganate. L'équation de la réaction est :

$$2\ MnO_4^-(aq) + 3\ C_7H_6O(\ell) + OH^-(aq) \rightarrow 2\ MnO_2(s) + 3\ C_7H_5O_2^-(aq) + 2\ H_2O(\ell)$$

À la fin de la synthèse, on obtient une quantité $n_P = 1{,}9 \times 10^{-2}$ mol d'ions benzoate.

- Calculer le rendement de cette synthèse.

Données

- $\rho(C_7H_6O) = 1{,}04\ g \cdot mL^{-1}$ et $M(C_7H_6O) = 106{,}1\ g \cdot mol^{-1}$.

> Les ions benzoate sont utilisés comme conservateur dans de nombreux sodas.

Exo 16

Un ester de formule $C_{12}H_{22}O_2$ peut être préparé à partir d'une quantité $n_1 = 0{,}193$ mol d'acide éthanoïque $C_2H_4O_2$ et d'une quantité $n_2 = 0{,}100$ mol de menthol $C_{10}H_{20}O$. L'équation de la réaction de synthèse est :

$$C_{10}H_{20}O(\ell) + C_2H_4O_2(\ell) \rightarrow C_{12}H_{22}O_2(\ell) + H_2O(\ell)$$

Dans ces conditions, on obtient une masse $m = 12{,}0$ g d'ester.

1. Identifier le réactif limitant.
2. Calculer le rendement de la synthèse.

Utiliser le réflexe 3

Donnée

- $M(ester) = 198\ g \cdot mol^{-1}$

Exo 17

La benzoïne $C_{14}H_{12}O_2$ peut être préparée à partir de benzaldéhyde C_7H_6O. L'équation de la réaction de synthèse s'écrit :

$$2\ C_7H_6O(\ell) \rightarrow C_{14}H_{12}O_2(s)$$

- En admettant que le rendement de la réaction est de 80 %, calculer la quantité de matière de benzaldéhyde nécessaire pour obtenir 0,037 mol de benzoïne.

Exo 18

À partir d'une masse $m = 20{,}0$ g d'un triester $C_{57}H_{110}O_6$ et d'un volume $V = 40{,}0$ mL d'une solution de concentration $C = 10{,}0\ mol \cdot L^{-1}$ en ions hydroxyde HO^-, on synthétise une masse $m' = 15{,}0$ g de savon $C_{18}H_{35}O_2Na$. L'équation de la réaction s'écrit :

$$C_{57}H_{110}O_6(\ell) + 3\ (Na^+(aq) + OH^-(aq)) \rightarrow 3\ C_{18}H_{35}O_2Na(s) + C_3H_8O_3(aq)$$

Énoncé compact

- Calculer le rendement de la synthèse.

Exo 19

Synthèse de la benzocaïne

I Justifier un protocole ; identifier des sources d'erreur.

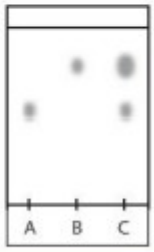
PROTOCOLE

Synthèse de la benzocaïne

1. Dans un ballon, INTRODUIRE une masse $m = 1{,}50$ g d'acide 4-aminobenzoïque solide et un volume $V = 20{,}0$ mL d'éthanol. AGITER doucement le mélange.
2. PLACER le ballon dans un bain de glace, AJOUTER goutte à goutte 1 mL d'une solution concentrée d'acide sulfurique.
3. CHAUFFER à reflux pendant une heure, puis laisser le mélange revenir à température ambiante.
4. FILTRER le solide blanc obtenu et le LAVER à l'eau glacée.
5. PLACER le solide à l'étuve puis le PESER après séchage.
6. ANALYSER le solide par CCM.

A Chromatogramme

On dépose sur une plaque à chromatographie une solution :
- d'acide 4-aminobenzoïque en A ;
- de benzocaïne commerciale en B ;
- du solide obtenu en C.



> Chromatogramme obtenu après élution et révélation.

1. Attribuer un nom à chacune des étapes du protocole.

2. a. Expliquer l'intérêt du dispositif utilisé dans l'étape 3.

b. Expliquer l'intérêt du lavage réalisé à l'étape 4.

c. Pourquoi le solide doit-il être placé à l'étuve ?

3. Expliquer pourquoi le solide synthétisé ne peut pas être directement incorporé à un médicament.

4. Le rendement de la synthèse effectuée est de 80 %. Formuler des hypothèses expliquant pourquoi ce rendement est inférieur à 100 %.

Exo 20

Et si on roulait tous aux biocarburants ?

Construire les étapes d'une résolution de problème.

Lorsqu'on chauffe à reflux de la betterave sucrière dans de l'eau, on obtient un jus sucré contenant du saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$. Ce dernier peut être utilisé pour fabriquer un biocarburant, le bioéthanol, selon la réaction d'équation :

$$C_{12}H_{22}O_{11}\,(aq) + H_2O\,(\ell) \rightarrow 4\,C_2H_6O\,(aq) + 4\,CO_2\,(g)$$

La transformation associée à cette réaction est supposée totale.

- Dans l'hypothèse où la totalité du parc automobile français utiliserait du bioéthanol obtenu à partir du saccharose extrait de la betterave, la France pourrait-elle être autosuffisante en bioéthanol ?

Données

- Pourcentage massique moyen de saccharose dans la betterave : 19,5 %.
- Rendement de la culture de betterave sucrière : 74,8 tonnes par hectare.
- Surface agricole cultivée en France : environ 10 millions d'hectares.
- ρ(éthanol) = 789 g·L^{-1} et M(éthanol) = 46,0 g·mol^{-1}.
- M(saccharose) = 342,0 g·mol^{-1}.
- Si la totalité du parc automobile français utilise du bioéthanol obtenu à partir du saccharose extrait de la betterave, on estime que le volume de bioéthanol nécessaire est d'environ 3×10^6 m^3 par an.

Exo 21

27 COURS 20 min

Synthèse d'un solide

Élaborer un protocole ; interpréter des résultats.

L'aspirine $C_9H_8O_4\,(s)$ peut être synthétisée à partir d'acide salicylique, $C_7H_6O_3\,(s)$, et d'anhydride éthanoïque $C_4H_6O_3\,(\ell)$. L'équation de la réaction, associée à une transformation totale, s'écrit :

$$C_7H_6O_3\,(s) + C_4H_6O_3\,(\ell) \rightarrow C_9H_8O_4\,(s) + C_2H_4O_2\,(\ell)$$

PROTOCOLE

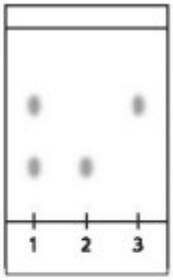
Synthèse de l'aspirine

- ☑ Dans un ballon équipé d'un agitateur magnétique, INTRODUIRE 3,5 g d'acide salicylique, 5,0 mL d'anhydride éthanoïque et 10 gouttes d'acide phosphorique concentré.
- ☑ CHAUFFER à reflux durant 20 minutes tout en agitant.
- ☑ LAISSER refroidir puis ajouter, tout en agitant vigoureusement, 50 mL d'eau glacée.
- ☑ CONTINUER l'agitation 15 minutes tout en refroidissant le ballon dans un bain d'eau glacée.

1. Identifier le réactif limitant.

2. Élaborer un protocole permettant d'isoler l'aspirine obtenue. Justifier la technique choisie. Utiliser le réflexe 1

3. L'aspirine obtenue est analysée en déposant sur une plaque à chromatographie une solution : d'aspirine brute en 1, d'aspirine commerciale en 2, d'acide salicylique en 3. Interpréter le chromatogramme ci-contre obtenu après révélation. Utiliser le réflexe 2



4. Le rendement de la réaction est de 80 %. La masse d'aspirine obtenue suffirait-elle à préparer un comprimé contenant 500 mg d'aspirine ? Utiliser le réflexe 3

Données

Espèce chimique	Solubilité dans l'eau	Données diverses
Acide salicylique	Peu soluble à 25 °C et très peu soluble à froid	M = 138,1 g·mol^{-1} T_{fus} = 159 °C
Anhydride éthanoïque	Très soluble	M = 102,1 g·mol^{-1} ρ = 1,08 g·mL^{-1}
Aspirine	Peu soluble à 25 °C et très peu soluble à froid	M = 180,2 g·mol^{-1} T_{fus} = 135 °C
Acide éthanoïque	Très soluble	M = 60,1 g·mol^{-1} ρ = 1,05 g·mL^{-1}

Élaborer un protocole

Question 2 réussie ? S'entraîner encore → ex. 20 ; Relever un autre défi → ex. 1

Exo 22

28 CORRIGÉ — 30 min — Synthèse d'un liquide

Faire un schéma ; élaborer un protocole ; justifier un protocole ; effectuer des calculs.

Lorsque les pommes mûrissent, il se forme de l'éthanoate de 3-méthylbutyle noté A. On s'intéresse à la synthèse de cette espèce. L'équation de la réaction s'écrit :

$$C_2H_4O_2(\ell) + C_5H_{12}O(\ell) \rightarrow A(\ell) + H_2O(\ell)$$

PROTOCOLE

Synthèse de l'espèce A

1. INTRODUIRE dans un ballon, 20 mL de 3-méthylbutan-1-ol ($C_5H_{12}O$), 100 mL d'acide éthanoïque ($C_2H_4O_2$) et environ 1 mL d'acide sulfurique concentré $2\,H^+(aq) + SO_4^{2-}(aq)$.
2. CHAUFFER à reflux pendant environ 30 min.
3. Après refroidissement, VERSER dans le ballon 50 mL d'une solution froide saturée en sel ($d = 1{,}1$).
4. TRANSVASER le mélange dans une ampoule à décanter. AGITER, DÉCANTER et ÉLIMINER la phase aqueuse.
5. SÉCHER la phase organique. On obtient un volume $V = 18{,}1$ mL de liquide.
6. ANALYSER le produit obtenu en spectroscopie infrarouge.

1. Dans le protocole ci-dessus apparaissent les 4 étapes de la synthèse d'une espèce chimique. Associer à chacune de ces étapes les opérations du protocole notées de ❶ à ❻.

2. Réaliser un schéma légendé du montage dans lequel a lieu la transformation chimique.

3. Expliquer pourquoi, dans l'étape ❸, l'eau ajoutée doit être salée et froide.

4. Dans quelle phase se trouvent majoritairement l'espèce A synthétisée, l'eau, les ions hydrogène H^+ et sulfate SO_4^{2-}, le 3-méthylbutan-1-ol restant et l'acide éthanoïque en excès ? Justifier.

5. Calculer le rendement de la synthèse. Utiliser le réflexe 3

6. Élaborer un protocole permettant de purifier le liquide obtenu. Schématiser le dispositif expérimental.

Données

- Solubilité dans différents solvants :

Espèce chimique	Eau à 20 °C	Eau salée saturée à 20 °C	Eau à 0 °C
Espèce A	$\approx 2\ g \cdot L^{-1}$	$\approx 0{,}5\ g \cdot L^{-1}$	$\approx 1{,}0\ g \cdot L^{-1}$
3-méthylbutan-1-ol	Faible	Très faible	Très faible
Acide éthanoïque	Très forte	Très forte	Très forte

- Données physiques :

Espèce chimique	Densité	$T_{éb}$ (°C)	M ($g \cdot mol^{-1}$)
Espèce A	0,87	142	130
3-méthylbutan-1-ol	0,81	131	88
Acide éthanoïque	1,05	118	60

Faire un schéma

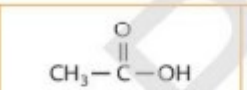
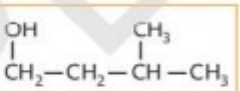
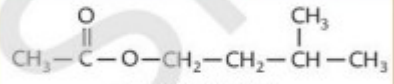
Question 3 réussie ? S'entraîner encore → ex. 8 ; Relever un autre défi → ex. 24

Exo 23

25 CORRIGÉ — 30 min — Synthétiser un arôme de banane

Utiliser un modèle ; exploiter des informations ; rédiger une explication.

L'acétate d'isoamyle est une espèce chimique qui a la saveur et l'odeur de la banane et qui peut être synthétisée.

Réactifs	 Acide éthanoïque	 3-méthylbutan-1-ol
Produits	 Acétate d'isoamyle	H_2O Eau

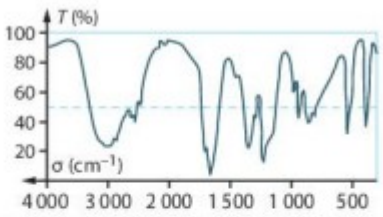
1. Justifier le nom de chacun des réactifs. Utiliser le réflexe 2

2. Identifier le réactif dont le spectre infrarouge est donné dans le document A. Utiliser le réflexe 3

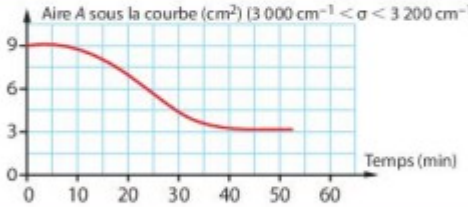
3. L'avancement de la réaction au cours du temps est suivi par spectroscopie infrarouge. Un logiciel mesure l'aire A sous la courbe de la bande de vibration de nombres d'ondes compris entre 3 200 et 3 000 cm^{-1}. L'aire A est proportionnelle à la quantité de molécules présentes dans le milieu et possédant la liaison qui vibre (doc. B).
Expliquer la décroissance de la courbe du document B.

4. L'acide éthanoïque a-t-il été totalement consommé ?

A Spectre infrarouge d'un des deux réactifs



B Suivi de l'avancement de la réaction



Donnée

- Bandes de vibration infrarouges : voir exercice 24

Exploiter des informations

Question 4 réussie ? S'entraîner encore → ex. 13 ; Relever un autre défi → ex. 17

Exo 24

24 Synthèse du paracétamol

La réaction de la dernière étape de la synthèse du paracétamol a pour équation :

$$C_6H_7NO_{(s)} + C_4H_6O_{3(\ell)} \rightarrow C_8H_9NO_{2(s)} + C_2H_4O_{2(\ell)}$$

4-aminophénol + anhydride éthanoïque → paracétamol + acide éthanoïque

Protocole Synthèse du paracétamol

1. Dans un ballon contenant une masse $m_1 = 5{,}5$ g de 4-aminophénol dissous dans 50 mL d'eau et 4 mL d'acide éthanoïque, ajouter lentement 8 mL d'anhydride éthanoïque en excès. Chauffer ensuite à reflux pendant 10 min.
2. Laisser refroidir le mélange réactionnel à l'air ambiant. Le solide cristallise. Filtrer sous pression réduite. Rincer le solide à l'eau glacée, puis le récupérer.
3. Après purification et séchage, on obtient $m_{exp} = 6{,}5$ g de paracétamol.

Données

Espèce chimique	4-aminophénol	Anhydride éthanoïque	Paracétamol	Acide éthanoïque
Formule brute	C_6H_7NO	$C_4H_6O_3$	$C_8H_9NO_2$	$C_2H_4O_2$
Masse molaire (en g·mol⁻¹)	109,0	102,9	151,2	60,1
Température de fusion (en °C)	184	–73,1	168	16,6
Pictogrammes de danger				

a. Indiquer et justifier les conditions de sécurité et de récupération.
b. Schématiser et légender le montage à reflux utilisé. À quoi sert-il ?
c. Calculer le rendement de cette synthèse.

Exo 25

25 Synthèse d'un savon de Marseille

On fabrique du savon de Marseille au laboratoire à partir d'huile d'olive (que l'on considérera comme uniquement constituée d'oléine $C_{57}H_{104}O_{6(\ell)}$) et de soude concentrée ($Na^+_{(aq)} + HO^-_{(aq)}$). L'équation de réaction est :

$$C_{57}H_{104}O_{6(\ell)} + 3\,Na^+_{(aq)} + 3\,HO^-_{(aq)} \rightarrow 3\,C_{18}H_{33}O_2Na_{(s)} + C_3H_8O_{3(aq)}$$

Données

Espèce	Oléine $C_{57}H_{104}O_6$	Soude $Na^+ + HO^-$	Savon $C_{18}H_{33}O_2Na$	Glycérol $C_3H_8O_3$
Solubilité dans l'eau	Très faible	Très grande	Faible	Grande
Solubilité dans l'éthanol	Grande	Grande	Très faible	Grande

- Masse molaire de l'oléine : $M_h = 884$ g·mol^{-1}
- Masse molaire du savon : $M_s = 304$ g·mol^{-1}

a. Nommer les étapes de cette synthèse.
b. Indiquer le contenu du ballon à l'état initial (protocole), en précisant le rôle de chaque espèce.
c. Calculer le rendement de la synthèse de ce savon.

Protocole Synthèse du savon

1. Introduire dans un ballon $m_h = 25{,}0$ g d'huile d'olive, de la soude en excès et $V = 30$ mL d'éthanol. Chauffer à reflux pendant 30 min.
2. Verser le mélange chaud dans un bécher d'eau salée. Agiter, puis laisser reposer. Filtrer.
3. Rincer le savon obtenu à l'eau salée glacée. Le laisser sécher.

La masse de savon sec obtenu est $m_{exp} = 15{,}6$ g.

Exo 26

Données • La masse volumique de l'eau salée est 1,1 g·mL^{-1}.
• Dans le tableau suivant, M désigne la masse molaire, $T_{éb}$ et T_f les températures d'ébullition et de fusion à pression atmosphérique, ρ la masse volumique.

	M (en g·mol^{-1})	$T_{éb}$ (en °C)	T_f (en °C)	Solubilité dans l'eau salée	ρ (en g·mL^{-1})	Pictogrammes de danger
Menthol $C_{10}H_{20}O$	156	212	41	Faible	0,89	
Acide éthanoïque $C_2H_4O_2$	60	118	16	Élevée	1,05	
Éthanoate de menthyle $C_{12}H_{22}O_2$	198	227	< 0	Nulle	0,92	

Pour les exercices 26 et 33

L'éthanoate de menthyle est une espèce chimique présente dans l'huile essentielle de menthe poivrée. Il est utilisé en parfumerie ou en cosmétique. On peut le synthétiser au laboratoire selon la réaction chimique d'équation :

Crème qui contient de l'éthanoate de menthyle.

$$C_{10}H_{20}O + C_2H_4O_2 \rightarrow C_{12}H_{22}O_2 + H_2O$$

Les étapes de sa synthèse sont les suivantes.

Étape W. Réaliser une chromatographie sur couche mince.

Étape X. Chauffer à reflux un mélange de 10 g de menthol et de 10 mL d'acide éthanoïque avec quelques grains de pierre ponce pendant 1 h.

Étape Y. Après plusieurs lavages à l'eau salée, sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre. Éliminer le solide formé à l'aide d'une filtration simple.

Étape Z. Après refroidissement, verser le mélange dans une ampoule à décanter et ajouter 10 mL d'eau salée. Recueillir la phase organique.

26 Les étapes de la synthèse ont été mélangées.
▪ En justifiant, numéroter les étapes dans l'ordre chronologique.

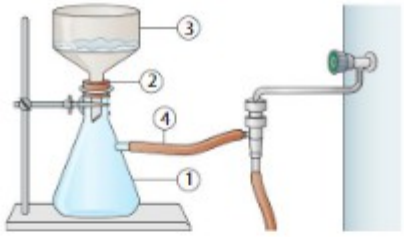
27

Pour la synthèse de l'éthanoate de menthyle :
a. quel est l'état physique des réactifs et des produits à 20 °C, puis à 60 °C ? Justifier.
b. quelles précautions de sécurité et de récupération faut-il prendre ? Justifier.

28 On s'intéresse à l'**étape X** du protocole.
a. À quoi servent le chauffage à reflux et la pierre ponce ?
b. Schématiser et légender le montage utilisé lors du chauffage à reflux.

29 On s'intéresse à l'**étape Z** du protocole.
a. En considérant que la synthèse de l'éthanoate de menthyle est une transformation totale, quel est le réactif limitant ? (Voir les données de l'**étape X**.)
b. Représenter l'ampoule à décanter en indiquant ce que contient chaque phase. Justifier leurs positions relatives.

30 On s'intéresse à l'**étape Y** du protocole.
a. À quoi sert la filtration ?
b. Quel est l'avantage d'une filtration sur Büchner par rapport à une filtration simple ?
Légender le schéma ci-dessous d'une filtration sur Büchner en attribuant un nom à chaque numéro.



31 On s'intéresse à l'**étape W** du protocole.
a. Quels dépôts s'agit-il de réaliser sur la plaque ?
b. Dessiner l'allure du chromatogramme obtenu si l'on suppose que l'éthanoate de menthyle synthétisé est pur.

32 Proposer une autre technique pour identifier et vérifier la pureté :
a. du menthol ; b. de l'éthanoate de menthyle.

33 La synthèse de l'éthanoate de menthyle permet, après un chauffage d'une heure, d'obtenir 5,8 mL d'éthanoate de menthyle pur. (Voir les données de l'**étape X**.)
a. Déterminer le rendement de la synthèse.
b. Comment ce rendement aurait-il été modifié si l'on n'avait pas chauffé ?
c. Comment pourrait-on améliorer le rendement ?

Exo 27

L'indigo est un colorant d'origine naturelle utilisé entre autres pour la coloration des jeans.
En 1882, les Allemands Adolph von Baeyer et Viggo Drewsen réussissent à synthétiser l'indigo ($C_{16}H_{10}N_2O_2$) selon un procédé nommé *synthèse de Baeyer-Drewsen* dont l'équation de réaction est :

$$2\,C_7H_5NO_{3(s)} + 2\,C_3H_6O_{(\ell)} + 2\,HO^-_{(aq)} \rightarrow C_{16}H_{10}N_2O_{2(s)} + 2\,C_2H_3O_2^-{}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(\ell)}$$

Protocole Synthèse de l'indigo

1. Dans un erlenmeyer de 125 mL, verser 5,8 g de nitrobenzaldéhyde $C_7H_5NO_3$, 10 mL d'acétone C_3H_6O et 15 mL d'eau distillée tout en agitant.
   Ajouter lentement 40 mL de solution de soude contenant des ions hydroxyde HO^- à la concentration $c = 2{,}0\ mol{\cdot}L^{-1}$. Le mélange s'échauffe.
   Agiter pendant 10 min.
2. Filtrer sur Büchner le solide bleu formé.
3. Laver le solide avec de l'éthanol.

On recueille une masse $m_{exp} = 3{,}4$ g d'indigo.

Données	$C_7H_5NO_3$	C_3H_6O	HO^-	$C_2H_3O_2^-$	$C_{16}H_{10}N_2O_2$
M (en g·mol⁻¹)	151	58	40	60	262
T_{fus} (en °C)	39,5	−95			391
Solubilité dans l'eau	Nulle	Totales			Nulle
Solubilité dans l'éthanol	Totale				
Pictogrammes de danger					

- M est la masse molaire ; T_{fus} la température de fusion.
- Masse volumique de l'acétone : $\rho = 0{,}79\ g{\cdot}mL^{-1}$

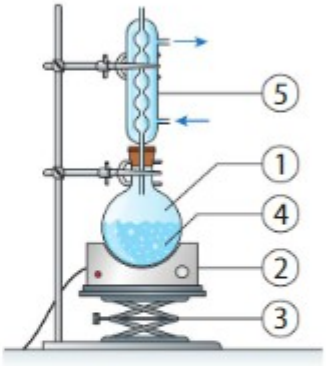
1. a. Nommer chaque étape de cette synthèse.
b. Quelle étape n'est pas décrite ? Proposer une technique possible.
c. Indiquer les conditions de sécurité et de récupération.
2. a. Pourquoi n'est-il pas nécessaire de chauffer lors de l'étape 1 ?
b. Schématiser la filtration sur Büchner.
c. Justifier l'utilisation de l'éthanol plutôt que l'eau lors du lavage.
3. a. Quel est le réactif limitant ?
b. Calculer le rendement de cette synthèse en considérant que le solide obtenu est pur.

Exo 28

On réalise au laboratoire la synthèse de l'éthanoate de pentyle $C_7H_{14}O_2$, une molécule à l'odeur de poire.

Protocole Synthèse de l'éthanoate de pentyle

1. Chauffer à reflux pendant 30 min un mélange de 0,23 mol de pentan-1-ol $C_5H_{12}O$, de 0,27 mol d'acide éthanoïque $C_2H_4O_2$ et de grains de pierre ponce.
2. Une fois refroidi, transférer le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter.
   Ajouter 25 mL d'eau.
   Agiter et laisser décanter.
   Éliminer la phase aqueuse et récupérer la phase organique.
3. Répéter l'opération de lavage de la phase organique, puis la sécher avec quelques cristaux de sulfate de magnésium anhydre.
4. On vérifie par spectroscopie IR la pureté du produit obtenu.
   On obtient 0,080 mol d'éthanoate de pentyle pur.



1. Identifier les différentes étapes de cette synthèse.

2. a. Légender le montage à reflux ci-contre en attribuant un nom à chaque numéro.

b. À quoi sert ce montage ? Préciser le rôle de la pierre ponce.

3. a. Que dire de la solubilité de l'éthanoate de pentyle dans l'eau ?

b. Dans l'étape **3**, que signifie « sécher la phase organique avec du sulfate de magnésium anhydre » ?

4. a. Établir l'équation de réaction de la synthèse en sachant qu'il se forme également de l'eau.

b. Calculer le rendement de cette synthèse.
Comment pourrait-on améliorer ce rendement ?

Exo 29

La menthone ($C_{10}H_{18}O$) est une molécule présente dans l'huile essentielle de menthe. Elle peut également être synthétisée pour l'industrie agroalimentaire et la cosmétique.

Protocole simplifié Synthèse de la menthone

On mélange $m_1 = 23$ g de menthol ($C_{10}H_{20}O$) et $V = 100$ mL de solution d'ion permanganate (MnO_4^-) à la concentration $c = 0{,}20$ mol·L^{-1}, contenant des ions H_3O^+ en excès.

On chauffe à reflux pendant 15 min.

On obtient $m' = 8{,}0$ g de menthone.

Équation de réaction, supposée totale :

$$2\,MnO_{4\,(aq)}^- + 5\,C_{10}H_{20}O_{(s)} + 6\,H_3O^+_{(aq)} \rightarrow 2\,Mn^{2+}_{(aq)} + 5\,C_{10}H_{18}O + 14\,H_2O_{(\ell)}$$

Données

- Masses molaires M, températures de fusion T_{fus} et d'ébullition $T_{éb}$ à pression atmosphérique :

	M (en g·mol^{-1})	$T_{éb}$ (en °C)	T_{fus} (en °C)
Menthol	156	212	41
Menthone	154	209	–6,5

1. a. Schématiser et légender le montage utilisé pour le chauffage à reflux.

b. Quel réactif est en excès ?

2. a. Indiquer l'état physique de la menthone à 20 °C à pression atmosphérique.

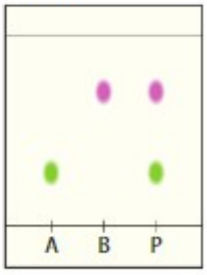
b. Proposer une technique pour extraire la menthone.

3. On analyse le produit obtenu par CCM.

Dépôt A : menthol

Dépôt B : menthone de référence

Dépôt P : produit obtenu



a. Que peut-on dire sur la pureté du produit obtenu ?

b. Quelle masse de menthone peut-on espérer au maximum ?

c. Comparer cette masse théorique avec la masse obtenue expérimentalement.

Comment expliquer cette différence ?

d. Est-il judicieux de calculer le rendement ?

4. On analyse le produit obtenu par spectroscopie IR. Des bandes d'absorption apparaissent. À quels groupes caractéristiques ces bandes correspondent-elles si :

a. le produit est impur ? **b.** le produit est pur ?

Chapitre 6

5. À l'oral Proposer une méthode pour purifier le produit brut.

Exo 30

On synthétise le méthanoate d'éthyle (arôme de rhum) selon deux protocoles différents.

Cette transformation est modélisée par l'équation :

éthanol + acide méthanoïque → méthanoate d'éthyle + eau

$$C_2H_6O_{(\ell)} + CH_2O_{2(\ell)} \rightarrow C_3H_6O_{2(\ell)} + H_2O_{(\ell)}$$

Cette transformation n'est pas totale et nécessite un catalyseur, l'acide sulfurique (H_2SO_4).

Protocole Synthèse du méthanoate d'éthyle

Dans un ballon de 250 mL contenant 0,30 mol d'éthanol, 4 gouttes de solution d'acide sulfurique pur et quelques grains de pierre ponce, on ajoute 0,30 mol d'acide méthanoïque.

Variante 1

On chauffe le ballon à l'aide du montage adéquat. On obtient deux phases liquides non miscibles. On extrait le méthanoate d'éthyle de son milieu réactionnel.

Après purification, le rendement est $\eta_1 = 67$ %.

Variante 2

Le ballon est placé dans un montage de distillation fractionnée. La température en tête de colonne monte jusqu'à 55 °C et se stabilise pendant un temps. Lorsque la température monte à nouveau, on arrête le chauffage. On recueille 23,4 mL de distillat.

Données • M est la masse molaire, ρ la masse volumique, $T_{éb}$ la température d'ébullition.

	Éthanol	Acide méthanoïque	Méthanoate d'éthyle
M (en g·mol^{-1})	46	46	74
ρ (en g·mL^{-1})	0,79	1,22	0,92
$T_{éb}$ (en °C)	78,3	101	54,3

1. Calculer les volumes de réactifs à prélever.

2. Variante 1 du protocole

a. Proposer une technique d'extraction du méthanoate d'éthyle. Quelles sont les données à connaître ?

b. Quelle technique utiliser pour identifier le méthanoate d'éthyle ?

c. Quel volume de méthanoate d'éthyle pur a-t-on recueilli pour obtenir le rendement de 67 % ?

d. Si la réaction est athermique, quel est l'intérêt du chauffage ? Nommer le montage utilisé.

3. Variante 2 du protocole

a. Représenter et légender le montage utilisé.

b. Que se passe-t-il lorsque la température en tête de colonne atteint 55 °C ?

c. Calculer le rendement η_2 de cette variante.

4. Quel est le protocole le plus efficace ? Pourquoi ?

Exo 31

Données	Acide salicylique	Anhydride éthanoïque	Aspirine	Acide éthanoïque	Acide sulfurique
Masse molaire (en $g \cdot mol^{-1}$)	138	102	180	60	98
Température de fusion (en °C)	158	–73	135	17	3
Température d'ébullition (en °C)	211	138	140	118	335
Masse volumique (en $g \cdot mL^{-1}$)		1,08		1,05	1,83
Solubilité dans l'éthanol	Grande	Grande	Faible à froid et grande à chaud	Grande	Grande
Réactivité		Se décompose en acide éthanoïque en présence d'eau	Polymérise autour de 100 °C		
Pictogrammes de danger					

Comprendre la synthèse de l'aspirine

L'aspirine ou acide acétylsalicylique ($C_9H_8O_4$) est un médicament antipyrétique (lutte contre la fièvre), anti-inflammatoire et analgésique.

Sa première synthèse date de 1897 par le chimiste allemand Felix Hoffmann et a été améliorée depuis.

On s'intéresse à une des voies de synthèse de l'aspirine au laboratoire.

Protocole Synthèse de l'aspirine

1. Faire chauffer au bain-marie à 60 °C, tout en agitant, un erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant à air, contenant 3,0 g d'acide salicylique $C_7H_6O_3$, 6,0 mL d'anhydride éthanoïque $C_4H_6O_3$ et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré (c'est un catalyseur) pendant 30 min.

2. Ajouter, avec précaution, 50 mL d'eau distillée froide dans le ballon. On observe la cristallisation de l'aspirine.
Placer le ballon dans l'eau glacée.
Filtrer sur Büchner, rincer le solide à l'eau distillée froide.
3. Dissoudre le produit brut dans environ 10 mL d'éthanol en chauffant légèrement, puis ajouter 30 mL d'eau distillée, l'aspirine recristallise.
Filtrer sur Büchner, puis laver à l'eau glacée.
Essorer le solide.
Après séchage, on obtient m_{exp} = 2,7 g de produit.

1. a. Identifier et expliquer le but de chaque étape.
b. Nommer le montage de chauffage utilisé.
c. Dans le protocole, il manque une étape. Laquelle ?
2. a. Indiquer les précautions de manipulation.
b. Sachant que la réaction forme également de l'acide éthanoïque $C_2H_4O_2$, écrire son équation en précisant les états physiques de chaque espèce.
3. a. Pourquoi ne doit-on pas dépasser les 60 °C ?
b. Justifier l'utilisation du montage pour le chauffage du mélange.
4. a. Déterminer le réactif limitant.
b. Comment éliminer le réactif en excès ?
c. À partir de ce protocole, que peut-on dire de la solubilité de l'aspirine dans l'eau froide ?
5. a. Calculer le rendement de la synthèse.
b. Proposer une méthode d'identification. Justifier.

Une voie de synthèse industrielle de l'aspirine

On peut synthétiser l'aspirine à partir d'un mélange maintenu à 0 °C d'acide salicylique dissous dans du toluène et de pyridine, sous atmosphère de diazote. On ajoute ensuite, goutte à goutte, du chlorure d'éthanoyle sous vive agitation. Il se produit alors un échauffement. L'agitation est poursuivie pendant 12 heures à température ambiante.
On extrait et purifie l'aspirine obtenue.
Le rendement est de 99 %.

1. a. Rechercher sur Internet les pictogrammes de danger du toluène, de la pyridine et du chlorure d'éthanoyle.
b. Pour quelles raisons cette synthèse n'est-elle pas réalisable au laboratoire du lycée ?
2. a. Quelle est l'étape détaillée dans ce protocole ?
b. Que peut-on en dire du point de vue énergétique et de sa durée ?
3. Comparer l'efficacité et les dangers de cette synthèse avec celle de l'exercice précédent.

Exo 32

45 Synthèse du polystyrène

Le polystyrène est une macromolécule inventée par l'Homme, issue de la pétrochimie. Par polymérisation (doc. 1), on le synthétise à partir d'une autre molécule, le styrène (doc. 2).

On en produit annuellement environ 17 millions de tonnes dans le monde et son utilisation est très variée. On le rencontre dans les couverts et verres en plastique, les emballages alimentaires mais aussi, sous sa forme expansée, dans l'isolation thermique des bâtiments ou la protection d'appareils électroniques fragiles.

Objets en polystyrène.

Doc. 1 Réaction de synthèse du polystyrène

La synthèse du polystyrène est une polymérisation, réaction chimique qui assemble de petites molécules (monomères) entre elles pour former une longue molécule (polymère). Le degré de polymérisation p est le nombre de fois que le motif est répété dans la longue molécule (il n'est pas connu et vaut plusieurs milliers).

$$p\ \text{STYRÈNE} \xrightarrow[\text{d'AIBN}]{\text{en présence}} \text{POLYSTYRÈNE}$$

L'AIBN n'est ni un réactif, ni un produit : il permet d'initier la réaction. Il est introduit en faible quantité : il en faut cent fois moins que de styrène en quantité de matière.

Doc. 2 Du styrène commercial au styrène pur

Le styrène commercial est vendu en bouteilles, dans lesquelles on introduit un stabilisant, le 4-tert-butylcatechol. Ce dernier permet d'empêcher la polymérisation du styrène dans la bouteille. On l'élimine par un lavage basique à la soude concentrée, puis par une extraction liquide-liquide.

L'ensemble de ces opérations de purification du styrène a un rendement de 80 %.

Problème

Lors d'une synthèse du polystyrène en laboratoire à partir de styrène pur, on a obtenu un rendement de 55 %.

En suivant le protocole du laboratoire, de quelles masses de styrène commercial et d'AIBN aurait-on besoin pour produire une tonne de polystyrène ? Commenter.

Données Masses molaires :

- Styrène : $M_1 = 104\ \text{g·mol}^{-1}$
- AIBN : $M_2 = 164\ \text{g·mol}^{-1}$
- Polystyrène de degré de polymérisation p : $M_3 = pM_1$