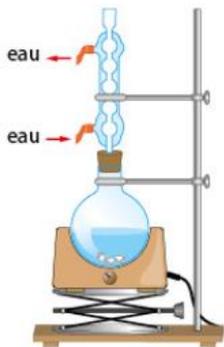
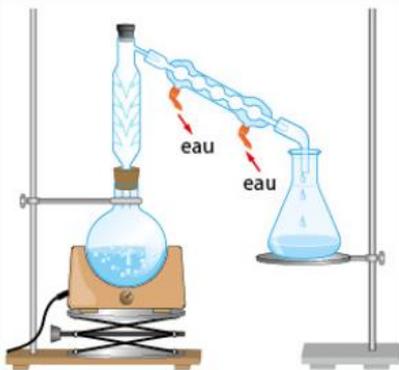
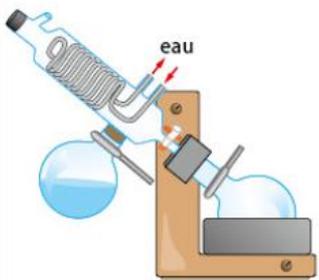


## Corrigé des Exercices CH 13 Synthèse organique

Exercices p 138

EX 1,2,3

	A	B	C
<b>1</b> L'ordre des étapes d'une synthèse organique est toujours :	transformation, isolement, purification, identification.	transformation, isolement, identification, purification.	transformation, extraction, purification, identification.
<b>2</b> La présence d'un solvant :	permet de rendre la transformation plus rapide.	favorise la miscibilité des réactifs.	impose la température de chauffage du milieu réactionnel.
<b>3</b> Le montage du chauffage à reflux est :			

1. **A** et **C**

2. **B**

3. **A**

EX 4,5,6

	A	B	C
<b>4</b> L'extraction liquide-liquide consiste à ajouter au milieu réactionnel :	de l'eau pour éliminer les produits indésirables.	un solvant non miscible dans lequel le produit recherché est plus soluble.	de l'eau pour obtenir un mélange hétérogène.
<b>5</b> La cristallisation d'un solide dans le milieu réactionnel est généralement favorisée par :	l'ajout d'eau.	une diminution de la température.	une modification du pH.
<b>6</b> La distillation du milieu réactionnel permet :	de séparer des liquides miscibles.	d'isoler le produit recherché de celui-ci.	d'en augmenter la température.

4. **B**

5. **B** et **C**

6. **A** et **B**

Ex 7 et 8

	A	B	C
<b>7</b> L'identification du produit recherché est permise par :	la mesure de sa température de changement d'état.	l'analyse de son spectre infrarouge.	la mise en œuvre d'une chromatographie sur couche mince.
<b>8</b> Le rendement d'une synthèse :	augmente parfois quand la quantité de matière d'un des réactifs augmente.	augmente quand la température de la transformation augmente.	dépend du caractère total ou non de la transformation.

7. **A** et **C**

8. **A** et **C**

Ex 15

**15** Synthèse de la benzanilide

On se propose de synthétiser le N-phénylbenzamide, de formule  $C_6H_5-NH-CO-C_6H_5$ , à l'aide du protocole suivant :

Dans un ballon, ajouter 10,0 g de chlorure de N-phénylammonium  $C_6H_5NH_3Cl$ , 12,0 mL de chlorure de benzoyle  $C_6H_5COCl$ , et du toluène. Le mélange est chauffé à reflux, et après quelques heures de chauffage, refroidi. Le solvant est alors éliminé par distillation. Le solide restant dans le ballon est purifié grâce à une recristallisation utilisant un mélange éthanol-eau.

Espèce chimique	Soluble dans		
	le mélange eau-éthanol		le toluène
	à chaud	à froid	
N-phénylbenzamide	oui	non	oui
chlorure de N-phénylammonium	oui	oui	oui
acide benzoïque	oui	oui	oui

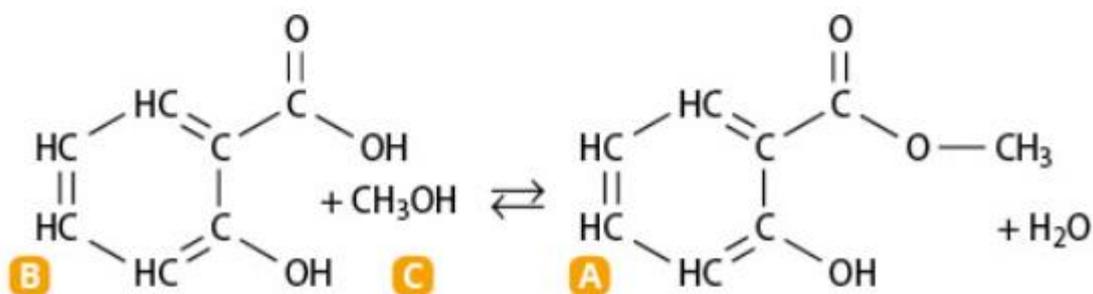
1. Quel est le rôle du toluène ajouté au contenu du ballon ?
2. Le solide restant dans le ballon est composé d'un mélange de N-phénylbenzamide, de chlorure de N-phénylammonium et d'acide benzoïque. Expliquer le principe de sa recristallisation.

1. Le toluène sert de **solvant** aux réactifs et permet la transformation.

2. La recristallisation sert à **éliminer les impuretés** (chlorure de N-phénylammonium et **acide benzoïque**) emprisonnées dans les cristaux de N-phénylbenzamide. On **dissous** donc **l'ensemble** dans un mélange eau-éthanol, à **chaud**. A **froid**, seule la **N-phénylbenzamide précipite**. Les impuretés resteront donc dans le filtrat.

## 17 Synthèse du salicylate de méthyle

Le salicylate de méthyle **A** est utilisé pour ses propriétés anti-inflammatoires. Il est synthétisé selon l'équation de réaction suivante :



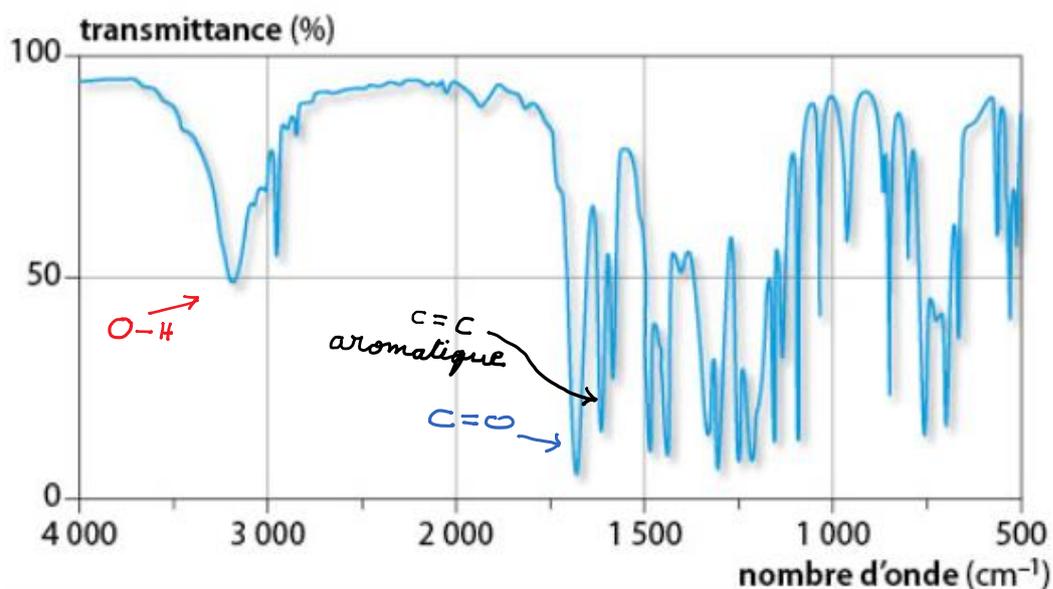
Voici le protocole de sa synthèse :

Chauffer à reflux un mélange d'acide salicylique **B**, de méthanol **C** et d'acide sulfurique concentré. À l'issue de la transformation, extraire la phase organique avec du cyclohexane **D**. La phase organique contient le produit recherché, du méthanol et du cyclohexane. Après lavage, séparer les constituants de la phase organique par distillation.

**Données** : table infrarouge en rabat  $v$  de couverture ;

températures d'ébullition :  $T_{\text{éb}}$  **A** = 223 °C,  $T_{\text{éb}}$  **B** = 211 °C,  $T_{\text{éb}}$  **C** = 65 °C,  $T_{\text{éb}}$  **D** = 81 °C.

1. À quelle température la fraction du produit recherché distille-t-elle ?
2. Quelle méthode complémentaire pourrait-on mettre en œuvre pour s'assurer de la nature du produit récupéré ?
3. Le spectre infrarouge ci-dessous peut-il correspondre au produit recherché ? Justifier.



1. La **température** de la **fraction** de la distillation contenant le produit recherché (**salicylate de méthyle** **A**) est sa **température d'ébullition**, soit **223 °C**.

2. Pour s'assurer de la **nature** et de la **pureté** du produit on pourrait réaliser une **CCM** en parallèle avec du salicylate de méthyle commercial.

3. Voir sujet.

Ex 23

## 23 Savon d'Alep

Des savons dits « durs » ont été élaborés dans le Nord de l'actuelle Syrie dès le VIII<sup>e</sup> siècle. Par traitement à chaud d'huile d'olive par l'hydroxyde de sodium, le savon d'Alep (oléate de sodium) et du glycérol sont formés. En laboratoire, on peut synthétiser ce savon selon le protocole suivant :



- Dans un ballon, on introduit de l'huile d'olive (que l'on considérera exclusivement constituée d'oléine), une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , de l'éthanol et quelques grains de pierre ponce.
- On chauffe à reflux pendant 30 minutes.
- On verse le tout dans un bécher contenant une solution aqueuse glacée de chlorure de sodium saturée et, après agitation, on observe l'apparition d'un solide jaunâtre : le savon.
- Il est filtré sur Büchner, puis rincé à l'eau salée glacée.

**Données :** solubilité des réactifs et produits dans quelques solvants :

Réactifs \ Solvants	eau	eau salée	alcool
soude	bonne	bonne	bonne
oléine	très faible	quasi nulle	bonne
savon	faible	quasi nulle	très faible
glycérol	bonne	bonne	bonne

1. a. Légender le montage à reflux ci-contre :

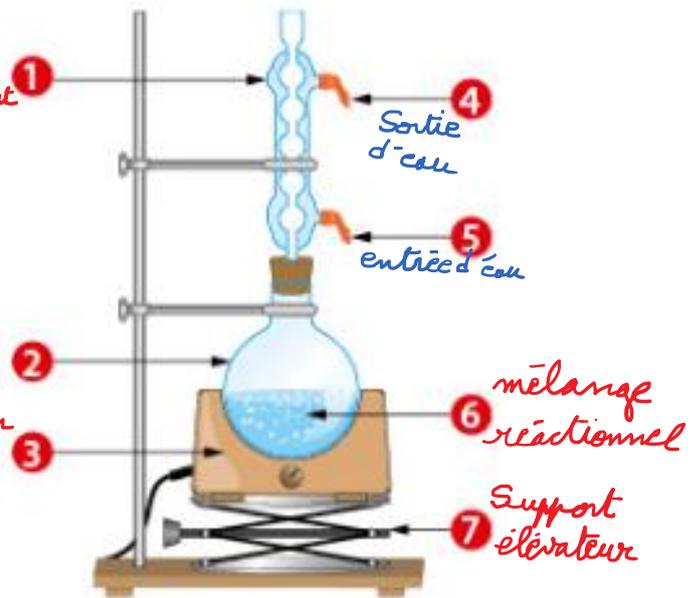
b. Préciser le rôle et l'intérêt des éléments 3 et 1 du montage.

2. Expliquer le rôle de l'éthanol en s'aidant du tableau des solubilités.

3. Donner deux arguments permettant d'expliquer la formation du savon sous forme solide.

4. Quel est l'intérêt du dispositif de filtration utilisé ?

5. Quelle étape supplémentaire devrait-on effectuer pour terminer la synthèse ?



1. a. Voir sujet

b. Le **chauffe ballon** permet d'**accélérer** la **réaction** et le **réfrigérant** permet de **limiter** la **perte** de **matière** en **condensant** les vapeurs.

2. L'**éthanol** permet de **mélanger** intimement les **deux réactifs** (soude et oléine) qui ne sont pas miscibles. Sans éthanol il y aurait deux phases et donc peu de surface de contact et une réaction lente.

3. Le **savon** ayant une **solubilité quasi nulle** dans l'**eau salée**, il va apparaître sous forme **solide**.

4. La **filtration sur Büchner** permet d'**accélérer** la **filtration** en générant une dépression sous le filtre.

5. Pour terminer la synthèse il faudrait **purifier** le savon obtenu.

Ex 25

## 25 Phéromones d'alarme chez les abeilles

Une des phéromones d'alarme chez les abeilles est l'heptanone. Cette molécule est émise, entre autres, quand un intrus s'approche de la ruche ou qu'une abeille est agressée. Au laboratoire, l'heptanone peut être préparée à partir de la réaction entre l'acide hypochloreux HClO et l'heptan-2-ol :

On mélange 4,0 g d'alcool et 30 mL d'eau de Javel de concentration en quantité de matière d'acide hypochloreux  $1,8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Après transformation, extraction et purification, on obtient 2,4 g d'heptanone.

**Données :**  $M(\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}) = 114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  ;  $M(\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}) = 116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

1. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu lors de cette réaction sont HClO (aq)/Cl<sup>-</sup> (aq) et C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>O (aq)/C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O (aq).

a. Écrire la demi-équation d'oxydoréduction associée à chaque couple en milieu acide.

b. En déduire l'équation de la réaction de synthèse de l'heptanone mise en jeu.

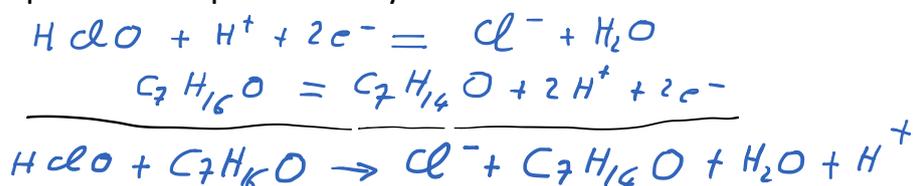
2. a. Établir le tableau d'avancement de la transformation.

b. Montrer que l'alcool est le réactif limitant.

c. Calculer la masse maximale d'heptanone que l'on peut obtenir par cette transformation.

d. En déduire le rendement de cette synthèse.

1. a. b. ½ équation et équation de synthèse



2. a. Tableau d'avancement

	$\text{HClO} + \text{C}_7\text{H}_{16}\text{O} \rightarrow \text{Cl}^- + \text{C}_7\text{H}_{15}\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$					
Etat initial (mol)	$[\text{HClO}] \times V_{\text{Javel}}$	$\frac{m_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}}$	0	0	—	0
Etat final (mol)	$5,4 \times 10^{-2} - x_f$	$3,4 \times 10^{-2} - x_f$	$x_f$	$x_f$	—	$x_f$

$$n_{\text{alcool initial}} = \frac{m_{\text{alcool}}}{M_{\text{alcool}}} = \frac{4,0}{116} = \underline{\underline{3,4 \times 10^{-2} \text{ mol}}}$$

$$n_{\text{HClO initial}} = [\text{HClO}] \times V_{\text{Javel}} = 1,8 \times 30 \times 10^{-3} = \underline{\underline{5,4 \times 10^{-2} \text{ mol}}}$$

b.

$$\frac{n_{\text{alcool initial}}}{1} < \frac{n_{\text{HClO initial}}}{1} \Rightarrow \text{l'alcool est le réactif limitant}$$

c. calcul de la masse maxi possible d'heptanone

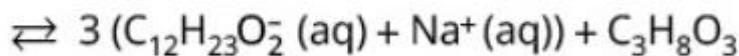
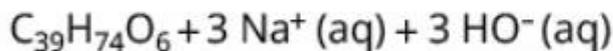
$$\begin{aligned} m_{\text{max hepta}} &= n_{\text{max hepta}} \times M_{\text{hepta}} \\ &= n_{\text{alcool initial}} \times M_{\text{hepta}} \quad \text{0 équa = les coefficients de l'équation} \\ &= 3,4 \times 10^{-2} \times 114 \\ &= \underline{\underline{3,9 \text{ g}}} \end{aligned}$$

d.

$$\text{le rendement} = \frac{m_{\text{hepta obtenue}}}{m_{\text{max hepta}}} = \frac{2,4}{3,9} = \underline{\underline{0,62 \text{ ou } 62\%}}$$

## 27 L'huile de coprah DÉMARCHES DIFFÉRENCIÉES

L'huile de coprah, un des constituants du monoï, est très riche en acides gras saturés. Elle est issue de la chair de la noix de coco. On considère que cette huile est constituée uniquement du laurate de glycéryle. Sa réaction avec de la soude produit un savon selon l'équation suivante :



Dans une savonnerie, pour obtenir 1,0 tonne de savon, on utilise une masse  $m_1 = 1,3$  tonne (soit  $1,3 \times 10^3$  kg) de laurate de glycéryle, et un volume  $V_0 = 2,0$  m<sup>3</sup> de solution d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière  $c_0 = 6,0$  mol · L<sup>-1</sup>.

**Données :**

Espèce chimique	Formule	Masse molaire (en g · mol <sup>-1</sup> )
laurate de glycéryle	$\text{C}_{39}\text{H}_{74}\text{O}_6$	638
laurate de sodium	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Na}$	222
glycérol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,0

### DÉMARCHE AVANCÉE

Déterminer le rendement de la synthèse.

$$\text{rendement} = \frac{m_{\text{savon obtenue}}}{m_{\text{savon max possible}}} = \frac{1,0 \times 10^6}{m_{\text{savon max}} \times M_{\text{savon}}}$$

(en gramme)

Recherche du réactif limitant :

$$\frac{n_{\text{glycéryle initial}}}{1} = \frac{m_1}{M_{\text{glycéryle}}} = \frac{1,3 \times 10^6}{638} = 2,0 \times 10^3 \text{ mol}$$

$$\text{est inférieur à : } \frac{n_{\text{HO}^- \text{ initial}}}{3} = \frac{c_0 \times V_0}{3} = \frac{6,0 \times 2,0 \times 10^3}{3} = 6,0 \times 10^3 \text{ mol}$$

le glycéryle est limitant

on peut donc écrire le rendement ainsi

$$\begin{aligned} \text{rendement} &= \frac{1,0 \times 10^6}{3 \times n_{\text{glycéryle initial}} \times M_{\text{savon}}} \\ &= \frac{1,0 \times 10^6}{3 \times 2,0 \times 10^3 \times 222} \\ &= \underline{\underline{0,75}} \text{ ou } 75\% \end{aligned}$$

D'après les coefficients de l'équation de synthèse

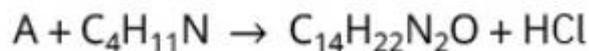
Ex 28

## 28 Synthèse de la lidocaïne

La lidocaïne est un anesthésique local. On se propose de suivre différentes étapes de sa synthèse :

- Dans un ballon de 100 mL, on introduit :
  - une masse  $m_1 = 4,0$  g de N-chloroacetyl-2,6-dimethylaniline à l'état solide. Par la suite, on notera ce composé « A » ;
  - un volume  $V_2 = 10,0$  mL de diéthylamine  $C_4H_{11}N$  ;
  - un volume  $V_3 = 50$  mL de toluène.
- Puis, on chauffe à reflux le mélange pendant une heure.

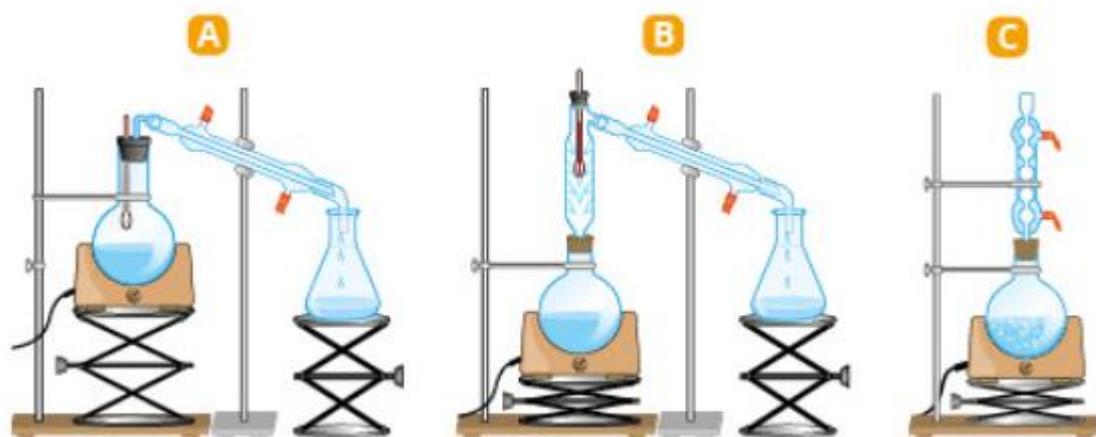
L'équation de la réaction de synthèse est la suivante :



Après traitements, le produit recherché est extrait du milieu réactionnel à l'aide de pentane. On récupère cette phase organique, à laquelle on ajoute du sulfate de magnésium anhydre. On filtre et on « évapore » le pentane afin que le produit cristallise. On obtient 3,8 g de produit. La température de fusion mesurée vaut 64–66 °C.

Composé	Masse molaire (en g · mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique (en g · L <sup>-1</sup> )	T (en °C)	
			de fusion	d'ébullition
toluène	92,0	0,865	- 93	110
diéthylamine	73,0	0,707	- 50	55
lidocaïne	234	-	68	180
A	198	-	-	-
pentane	72,0	0,63	- 129	36

1. a. Parmi les montages suivants, lequel est utilisé lors de cette transformation ?



b. Quel intérêt présente ce type de montage ?

2. Quel est le rôle du toluène ?

3. Que peut-on supposer de la solubilité comparée de la lidocaïne dans le pentane et dans l'eau ?

4. Pourquoi ajoute-t-on du sulfate de magnésium anhydre dans la phase organique récupérée ?

5. Quelle gamme de températures choisir afin d'évaporer la totalité du pentane et cristalliser la lidocaïne ?

6. a. Le produit cristallisé est-il de la lidocaïne ? Pourquoi ?

b. Comment peut-on procéder pour le purifier ?

7. a. Déterminer les quantités de matière des réactifs initialement introduits.

- b. En s'aidant d'un tableau d'avancement, montrer que la quantité de matière de lidocaïne que l'on devrait théoriquement obtenir est de 20 mmol.
- c. Calculer la quantité de matière de lidocaïne obtenue expérimentalement.
- d. Définir et calculer le rendement de cette synthèse.

1. a. C'est le montage de **chauffage à reflux** (C) qui convient pour une synthèse.

b. Le **chauffe ballon** permet d'**accélérer** la **réaction** et le **réfrigérant** permet de **limiter** la **perte** de **matière** en **condensant** les vapeurs.

2. Le Toluène sert de **solvant** pour favoriser la réaction.

3. Puisqu'on extrait la lidocaïne de la phase aqueuse avec du **pentane**, on peut supposer que la **lidocaïne** y est **beaucoup plus soluble** que dans l'eau.

4. On ajoute du **sulfate de magnésium anhydre** dans la phase organique pour **absorber** les **dernières traces d'eau** qu'elle pourrait encore contenir.

5. Pour évaporer le pentane et en même temps cristalliser la lidocaïne il faut une température **supérieure** au point d'**ébullition** du **pentane** mais **inférieure** au point de **fusion** de la **lidocaïne**. Il faut donc choisir une température comprise entre **36°C** et **68°C**

6. a. La **température** de fusion **mesurée** est comprise entre **64-66°C** donc **inférieure au 68°C** du point de **fusion de la lidocaïne**. Ce produit **n'est pas** de la **lidocaïne pure**.

b. Pour le purifier il faudrait réaliser une **recristallisation**. Il faudrait que tout le solide soit soluble à chaud dans le solvant choisi, mais que seule la lidocaïne y soit insoluble à froid.

7. a. Quantités des réactifs initiales.

Le réactif A : 
$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{4,0}{197} = \underline{\underline{2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}}}$$

Le diéthylamine : 
$$n_2 = \frac{n_2}{M_2} = \frac{P_2 \times V_2}{M_2} = \frac{0,707 \times 10,0}{73,0} = \underline{\underline{9,68 \times 10^{-2} \text{ mol}}}$$

b. Tableau d'avancement

	$A + C_4H_{11}N \rightarrow C_{14}H_{22}N_2O + HCl$			
Etat initial	$n_1$	$n_2$	$0$	$0$
Etat final	$n_1 - x_f$	$n_2 - x_f$	$x_f$	$x_f$

Le réactif limitant doit être nul à l'état final.

Donc  $n_1 - x_f = 0$  ou  $n_2 - x_f = 0$

$x_f = n_1 = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  ou  $x_f = n_2 = 3,68 \times 10^{-2} \text{ mol}$

$x_f$  est forcément la plus petite valeur, donc:  $x_f = \underline{\underline{2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}}}$

le réactif A est donc limitant

Donc d'après le tableau d'avancement :

$\underline{\underline{n_{\text{lidocaïne final}} = x_f = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}}}$

c. Quantité de lidocaïne obtenue expérimentalement

$$n_{\text{lidocaïne exp}} = \frac{m_{\text{lidocaïne exp}}}{M_{\text{lidocaïne}}} = \frac{3,8}{239,5} = \underline{\underline{1,6 \times 10^{-2} \text{ mol}}}$$

d. rendement

$$r = \frac{n_{\text{lidocaïne exp}}}{n_{\text{lidocaïne final}}} = \frac{1,6 \times 10^{-2}}{2,0 \times 10^{-2}} = \underline{\underline{0,80}} \text{ ou } \underline{\underline{80\%}}$$

**32 Le Diester® : un agrocarburant** RÉSOLUTION DE PROBLÈME

**(APP) Rechercher et organiser les informations en lien avec la problématique**

Le Diester est un agrocarburant issu de la transformation des huiles de colza et de tournesol. On assimilera l'huile de colza à son constituant majoritaire, le trioléate de glycérile. À l'issue de sa transformation selon la réaction ci-contre, on obtient l'oléate de méthyle, qui sera assimilé au Diester.

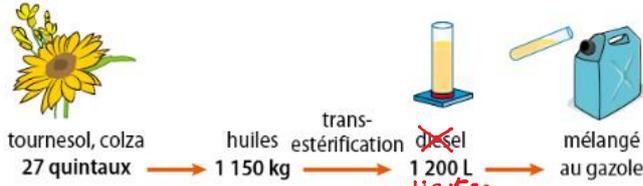
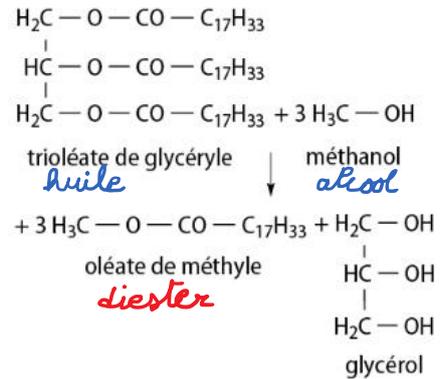


Schéma de la chaîne de fabrication d'un carburant à base de Diester

**LE PROBLÈME À RÉSOUDRE**

Vérifier la validité des informations numériques portées sur le schéma de la chaîne de fabrication d'un carburant à base de Diester.



Espèce chimique	Masse molaire (en g · mol <sup>-1</sup> )	Masse volumique (en kg · m <sup>-3</sup> )
trioléate de glycérile	884	880
méthanol	32	791
oléate de méthyle	296	874
glycérine	92	1,26 × 10 <sup>3</sup>

Il faut vérifier qu'avec 1150 kg d'huile on peut faire 1200 L de diester.

Je calcul le volume V de diester maximum que l'on peut obtenir avec une masse de m = 1150 kg d'huile.

$$\begin{aligned}
 V &= \frac{m_{\text{diester max}}}{\rho_{\text{diester}}} = \frac{n_{\text{diester max}} \times M_{\text{diester}}}{\rho_{\text{diester}}} \\
 &= \frac{3 \times n_{\text{huile initiale}} \times M_{\text{diester}}}{\rho_{\text{diester}}} \\
 &= \frac{3 \times m_{\text{huile initiale}} \times M_{\text{diester}}}{M_{\text{huile}} \times \rho_{\text{diester}}} \\
 &= \frac{3 \times 1150 \times 296}{884 \times 874} \\
 &= \underline{\underline{1,32 \text{ m}^3}} \quad \text{ou} \quad \underline{\underline{1320 \text{ L}}}
 \end{aligned}$$

*D'après les coefficients stœchiométriques*

cela semble en accord avec le l'acte si le rendement est de  $\frac{1200}{1320} = 0,91$  ou 91%