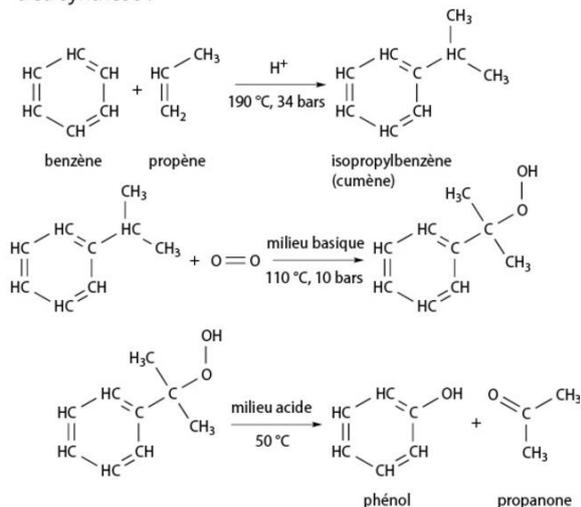


9 Précurseur en chimie organique

Le phénol, de formule brute C_6H_6O , est un des intermédiaires de nombreuses transformations en chimie organique industrielle. Voici les équations des réactions menant à sa synthèse :



1. Identifier les réactifs de cette synthèse.
2. Quel est le catalyseur utilisé dans la première étape ?
3. Que désignent les expressions « milieu basique » et « milieu acide » ?
4. Quel est le coproduit du phénol dans cette réaction ?

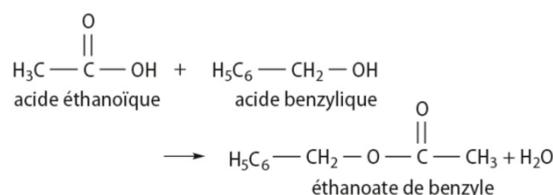
13 Méthodes de séparation

Nommer la méthode et schématiser le montage permettant de séparer le produit synthétisé :

- a. s'il est solide et le milieu réactionnel est liquide ;
- b. si le produit synthétisé est un liquide non miscible au milieu réactionnel liquide ;
- c. si le produit synthétisé est un liquide miscible au milieu réactionnel liquide.

16 L'odeur de jasmin

L'éthanoate de benzyle est présent dans l'arôme de jasmin. Il est synthétisé selon l'équation de réaction :



À l'issue de la transformation, la phase organique est isolée du milieu réactionnel. On en réalise une chromatographie sur couche mince. On obtient le chromatogramme ci-contre :



1. Rappeler le principe de la chromatographie sur couche mince.
2. Le produit de synthèse est-il pur ?
3. Comment procéder pour purifier la phase organique obtenue ?

A : alcool benzylique
B : éthanoate de benzyle
C : produit de synthèse

14 Odeur de lavande

En parfumerie, l'arôme de lavande est obtenu à l'aide d'éthanoate de linalyle, synthétisé selon le protocole suivant :



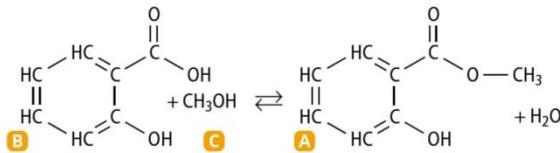
Dans un ballon de 100 mL, introduire 2,50 mL de linalol et 5,00 mL d'anhydride éthanoïque. Ajouter des grains de pierre ponce. Adapter un réfrigérant à eau et chauffer à reflux à ébullition douce pendant 30 minutes. Après refroidissement, introduire 25 mL d'eau salée froide dans le milieu réactionnel via le réfrigérant. Verser le contenu du ballon dans une ampoule à décanter. Récupérer la phase contenant le produit et la soumettre à une distillation fractionnée. Recueillir la fraction constituée de l'éthanoate de linalyle.

Espèce chimique	Masse volumique (en $g \cdot cm^{-3}$)	Températures d'ébullition (en $^\circ C$)	Solubilité dans l'eau salée
linalol	0,87	199	faible
anhydride éthanoïque	1,08	139,5	très soluble
éthanoate de linalyle	0,89	220	très faible
acide éthanoïque	1,05	118	soluble

1. Repérer et nommer les différentes étapes du protocole.
2. Justifier l'ajout d'eau salée dans le milieu réactionnel.
3. Dans l'ampoule à décanter, où se situe la phase contenant l'éthanoate de linalyle formé ? Justifier.
4. Quelle sera la température en tête de colonne lorsqu'il va commencer à distiller ? Que convient-il alors de faire ?

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 :

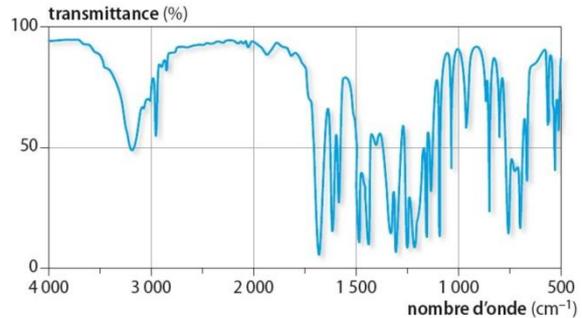


Voici le protocole de sa synthèse :

Chauder 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 : $T_{eb} \text{ A} = 223 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{eb} \text{ B} = 211 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{eb} \text{ C} = 65 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{eb} \text{ D} = 81 \text{ }^\circ\text{C}$.

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



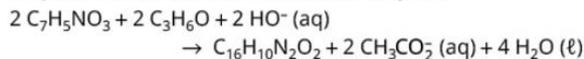
18 Synthèse de l'indigo HISTOIRE DES SCIENCES

L'indigo est un colorant bleu obtenu par macération d'une plante appelée « pastel des teinturiers ». Au Moyen Âge, il servait à teindre les draps. Les feuilles de pastel sont compactées en boules appelées « cocagnes » (photo ci-contre). En 1882, les chimistes Baeyer et Drewsen publièrent le protocole de sa synthèse :



Dissoudre 0,50 g de 2-nitrobenzaldéhyde $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3$ dans 5,0 mL de propanone $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ et 10 mL d'eau distillée. Tout en agitant, ajouter lentement 5,0 mL de solution d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$: la couleur de la solution passe au jaune clair, puis fonce avant qu'un précipité d'indigo n'apparaisse. Filtrer sur Büchner, puis rincer le précipité. Après séchage, on obtient 0,20 g d'indigo.

L'équation de la réaction est donnée ci-après :

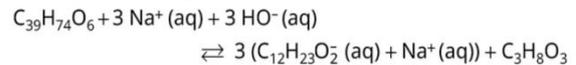


Données : $\rho(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 0,785 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $M_H = 1,00 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_C = 12,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_O = 16,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

- Calculer la quantité de matière respective des réactifs introduits.
- À l'aide d'un tableau d'avancement, déterminer le réactif limitant.
- En déduire la quantité d'indigo théoriquement obtenue.
- Calculer le rendement de la réaction de synthèse.

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 $1,3 \times 10^3 \text{ kg}$) de laurate de glycéryle, et un volume $V_0 = 2,0 \text{ m}^3$ de solution d'hydroxyde de sodium de concentration en quantité de matière $c_0 = 6,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



Données :

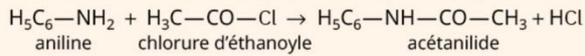
Espèce chimique	Formule	Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)
laurate de glycéryle	$\text{C}_{39}\text{H}_{74}\text{O}_6$	638
laurate de sodium	$\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{Na}$	222
glycérol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,0

- Calculer les quantités de matière des réactifs introduits. Établir le tableau d'avancement de la transformation.
 - Montrer que l'avancement maximal x_{max} est égal à $2,0 \times 10^3 \text{ mol}$.
- Déterminer la masse maximale m_2 de laurate de sodium attendue.
- Définir le rendement de la synthèse du savon, puis le calculer.

22 Synthèse de la tyrosine

Les protéines assurent une multitude de fonctions biologiques dans notre organisme. Vingt acides aminés différents participent à l'élaboration des protéines. Parmi eux, on trouve la tyrosine, une molécule présente dans de nombreux aliments.

L'équation de réaction de la première étape de sa synthèse est la suivante :



On réalise cette étape en faisant réagir 10,0 mL d'aniline avec un excès de chlorure d'éthanoyle. La masse d'acétanilide obtenue est de 11,2 g.

- Déterminer la quantité de matière d'aniline introduite.
- En déduire l'avancement maximal de la réaction.
- Calculer la quantité de matière d'acétanilide formée.
- En déduire le rendement de cette première étape de la synthèse de la L-tyrosine.

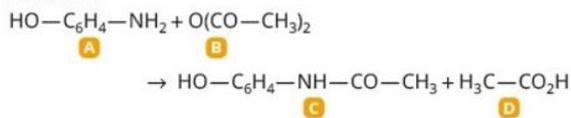


Données : masse volumique de l'aniline : $\rho = 1,02 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Espèce chimique	Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Température (en $^{\circ}\text{C}$)	
		d'ébullition	de fusion
aniline	93,0	184	-6
chlorure d'éthanoyle	78,5	51	-112
acétanilide	135,0	304	114

26 Synthèse du paracétamol

Le paracétamol **C** est un médicament contre la fièvre. Sa synthèse peut être réalisée à partir du para-aminophénol **A** et de l'anhydride éthanoyique **B** selon l'équation de réaction suivante :



Les différentes phases d'un protocole de synthèse sont décrites ci-après :

<p>Phase 1 : dans un erlenmeyer, introduire 2,7 g de para-aminophénol, 25 mL d'eau distillée, 2 mL d'acide éthanoyique D et un barreau aimanté. Chauffer à reflux au bain-marie à 80°C pendant 10 minutes. Ramener la solution à température ambiante, puis ajouter lentement 3,5 mL d'anhydride éthanoyique. Une fois l'addition terminée, chauffer comme précédemment.</p>
<p>Phase 2 : refroidir le mélange réactionnel à température ambiante puis dans un bain d'eau glacée, et attendre la cristallisation complète. Filtrer les cristaux sur Büchner. Rincer le solide avec un minimum d'eau glacée, puis le récupérer dans un erlenmeyer.</p>
<p>Phase 3 : dissoudre le solide dans 20 mL d'eau distillée bouillante. Laisser refroidir lentement jusqu'à cristallisation. Filtrer sous pression réduite les cristaux obtenus, et les récupérer dans une coupelle.</p>

- Donner un nom à chacune des trois phases du protocole expérimental de synthèse.
- À l'aide de vos connaissances et des documents fournis, justifier le choix des techniques utilisées dans les phases 2 et 3 du protocole, en rédigeant un texte précis et concis.
- Rédiger un protocole pour une phase 4 de cette synthèse.
- Déterminer la masse maximale de paracétamol qui peut être obtenue à partir de ce protocole. Expliciter la démarche suivie.

Données :

Composé	Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Température (en $^{\circ}\text{C}$)	
		de fusion	d'ébullition
A	109	186	284
B	102	-73	136
C	51	168	388
D	60	17	118

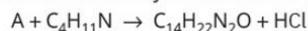
	Aspect à 25°C et sous 10^5 Pa	Solubilité dans l'eau	Pictogrammes de sécurité
A	solide blanc	$8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 20°C $85 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 100°C Solubilité accrue en solution aqueuse d'acide éthanoyique	
B	liquide incolore de masse volumique $1,08 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$	Réagit avec l'eau en donnant l'acide dont il est issu	
C	solide blanc	$10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 20°C $250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 100°C	
D	liquide incolore de masse volumique $1,05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$	Très grande solubilité de 0°C à 100°C	

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-diméthylaniline 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.

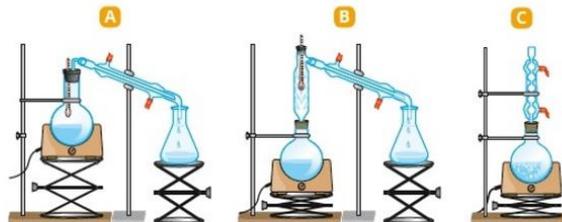
L'équation de la réaction de synthèse est la suivante :



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 ⁻¹)	Masse volumique (en g · L ⁻¹)	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.