

1^e Spécialité Physique Chimie

CHAPITRE 7

SYNTHÈSE D'ESPÈCES CHIMIQUES ORGANIQUES

EXERCICES

Wulfran Fortin

Liste des exercices

Exercice 1

Exercice 2

Exercice 3

Exercice 4

Exercice 5

Exercice 6

Exercice 7

Exercice 8

Exercice 1

Énoncé

D'après Nathan 2019.

L'acide benzoïque est un conservateur alimentaire pouvant être extrait du *benjoin*, une résine végétale. Cependant, pour répondre à la demande mondiale, il peut aussi être synthétisé à partir d'alcool benzylique et d'ion permanganate en milieu basique. Un protocole possible pour cette synthèse est proposé ci dessous **dans le désordre**.

Protocole

A. Ce solide blanc est essoré sur un entonnoir Büchner, lavé avec un peu d'eau glacée puis essoré et mis à l'étude. Une fois sec, la température de fusion du produit obtenu est $\theta_{\text{fus.}} = 119^{\circ}\text{C}$.

B. Un chauffage à reflux est maintenu pendant 30 minutes.

C. Le chauffage est arrêté et le contenu du ballon est refroidi à température ambiante.

D. Le solide marron formé lors de cette transformation est éliminé par filtration. Le filtrat est transvasé dans un bécher. De l'acide chlorhydrique est ajouté, un solide blanc précipite.

E. Dans un ballon contenant 100 *mL* de solution de permanganate de potassium, 2.5*mL* d'alcool benzylique, 2 g de carbonate de sodium et deux grains de pierre ponce sont introduits.

F. Un réfrigérant à eau est adapté et le ballon est placé dans un chauffe ballon posé sur un support élévateur.

Questions

a. Remettre ce protocole dans l'ordre chronologique.

b. La température de fusion de référence de l'acide benzoïque est de 122.4 °C. Que peut-on conclure ?

c. Déterminer l'étape manquante de la synthèse et identifier la méthode permettant de

la réaliser.

Correction

a. E, F, B, C et D.

b. La température de fusion du produit de la réaction est inférieure de 3.4°C à celle du produit attendu, donc le résultat de la synthèse contient des impuretés.

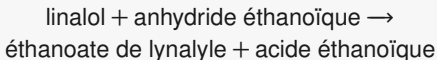
c. Il faut purifier le solide obtenu lors de la transformation, en le recristallisant.

Exercice 2

Énoncé

D'après Nathan 2019.

L'éthanoate de linalyle est un constituant de l'huile essentielle de lavande. Il peut aussi être synthétisé à partir de linalol et d'anhydride éthanoïque par la transformation modélisée par la réaction d'équation



L'éthanoate de linalyle a une température de fusion inférieure à -20°C et une température de vaporisation de 220°C .

La synthèse de l'éthanoate de linalyle a été effectuée avec 10 mL de linalol.

Après traitement, un échantillon de masse $m_{\text{exp}} = 8.4\text{ g}$ d'éthanoate de linalyle est isolé.

La masse molaire moléculaire est $M_1 = 154\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour le linalol, et

$M_2 = 196 \text{ g.mol}^{-1}$ pour l'éthanoate de linalyle. La masse volumique du linalol vaut $\rho_1 = 0.86 \text{ g.mL}^{-1}$.

a. Déterminer la masse initiale puis la quantité initiale de linalol.

b. En déduire le rendement de la synthèse en supposant que le linalol est le réactif limitant.

Correction

a. Pour le linalol

$$m_1 = V_1 \times \rho_1 = 10 \text{ mL} \times 0.86 \text{ g.mL}^{-1} = 8.6 \text{ g donc}$$

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{8.6}{154} = 5.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

b. Comme 1 linalol donne 1 éthanoate de linalyle, en théorie on doit obtenir une quantité

$$n_{\text{th.}} = 5.6 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

soit une masse théorique de $m_{\text{th.}} = n_{\text{th.}} \times M_2 = 5.6 \times 10^{-2} \times 196 = 10.95 \text{ g}$.

Or on a une masse expérimentale $m_{\text{exp.}} = 8.4 \text{ g}$, le rendement de synthèse est alors

$$R = \frac{m_{\text{exp.}}}{m_{\text{th.}}} \times 100 = \frac{8.4}{10.95} \times 100 = 77\%$$

Exercice 3

Énoncé

D'après Nathan 2019.

Après l'extraction du produit d'intérêt avec un solvant organique, il est courant de laver la phase organique avec de l'eau distillée. Il est ensuite recommandé de «sécher la phase organique» en y ajoutant un solide hygroscopique, comme le sulfate de magnésium anhydre.

- a.** Expliquer l'objectif du lavage.
- b.** Faire une recherche pour expliquer le rôle du solide hygroscopique ajouté. Expliquer pourquoi on parle de «séchage» de la phase organique.
- c.** Proposer une méthode pour éliminer ensuite le solide ajouté.

Correction

- a.** On ôte du solvant organique les espèces les plus solubles dans l'eau pour ne garder dans le solvant organique que l'espèce que l'on synthétise.
- b.** Ce solide capture les molécules d'eau présentes dans le solvant organique. C'est une espèce d'éponge capable de fixer les molécules d'eau et de retirer l'eau (séchage) du solvant organique.
- c.** On procède à une filtration, simple si le solvant est fluide, ou sur Büchner si le solvant est visqueux.

Exercice 4

Énoncé

D'après Nathan 2019.

La saccharine est un édulcorant intense fréquemment utilisé pour donner un goût sucré aux boissons. Elle peut être préparée en deux étapes. Voir figure 1.

Le produit isolé contient plusieurs impure-

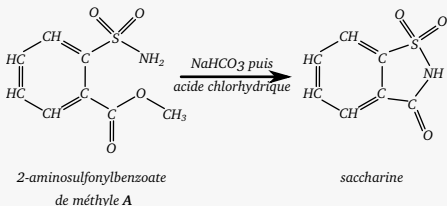


Figure 1 – Équation chimique de la transformation

tés : des traces de réactif **A** et de chlorure

de sodium $NaCl$.

Destinée à la consommation, la saccharine doit être purifiée après avoir été isolée. Le protocole de purification est celui d'une purification par recristallisation.

Protocole

Le produit à purifier est introduit dans le ballon d'un montage à reflux. Le minimum d'eau distillée nécessaire est ajoutée pour le recouvrir. Le mélange est porté à ébullition jusqu'à dissolution totale du produit dans l'eau bouillante. Le chauffage est arrêté. Après refroidissement jusqu'à température ambiante, le ballon est plongé dans un mélange eau-glace. Des cristaux blancs se forment dans le ballon. Ils sont ensuite isolés par essorage.

Données

- L'espèce **A** est très peu soluble dans l'eau à $25\text{ }^{\circ}C$ et soluble à $100\text{ }^{\circ}C$
- La saccharine a une solubilité maximale de $3.45\text{ g}\cdot L^{-1}$ à $25\text{ }^{\circ}C$ et

40 g.L^{-1} à 100°C

— NaCl est très soluble dans l'eau chaude ou l'eau froide

- a.** Réaliser le schéma du montage à reflux.
- b.** Indiquer le matériel nécessaire à la réalisation de l'étape d'essorage.
- c.** À l'aide des données, indiquer quelles espèces sont présentes dans le filtrat après essorage.
- d.** Préciser si la recristallisation a permis à priori de se débarrasser de toutes les impuretés.
- e.** Expliquer pourquoi la quantité d'eau ajoutée est modérée.
- f.** Proposer deux méthodes permettant de vérifier la pureté du solide obtenu.

Correction

- a.** Voir le cours.
- b.** On utilise une filtration sur entonnoir Büchner, il faut une fiole à vide, une pompe à air, un entonnoir Büchner, un disque de papier filtre et une spatule.
- c.** Il reste essentiellement $NaCl$, la saccharine et l'espèce **A** qui sont peu solubles restent dans la partie cristallisée.
- d.** Il reste le produit **A** dans les cristaux de saccharine.
- e.** On veut retirer $NaCl$ sans dissoudre la saccharine, on ajoute le moins d'eau possible pour arriver rapidement à la saturation en saccharine.
- f.** Mesure de la température de fusion et chromatographie sur couche mince.

Exercice 5

Énoncé

D'après Nathan 2019.

L'aspirine (acide acétylsalicylique) est une substance active aux propriétés analgésiques et anti-inflammatoires. C'est le médicament le plus consommé au monde. Le protocole de synthèse de l'aspirine est le suivant

1. Dans un ballon monocol de 100 *mL* introduire un échantillon d'acide salicylique de masse $m = 6.0 \text{ g}$. Ajouter 12 *mL* d'anhydride éthanoïque et 5 gouttes d'acide sulfurique concentré. Adapter un réfrigérant à eau sur le ballon. Chauffer à 70°C . Maintenir le chauffage pendant 20 *min* à partir du moment où la solution est limpide.
2. Refroidir le contenu du ballon et attendre que le produit cristallise. Es-

sorer le solide obtenu sur un entonnoir Büchner, le laver deux fois à l'eau glacée. Récupérer le solide et le sécher dans une étuve à 80 °C.

3. Mesurer la température de fusion du produit brut synthétisé. Réaliser une chromatographie sur couche mince.
4. Recristalliser si nécessaire 5 g de produit brut dans environ 15 mL d'un mélange équivolumique éthanol et eau. Essorer le solide obtenu purifié obtenu sur un entonnoir Büchner.
5. Mesurer la température de fusion du produit purifié. Vérifier la pureté du produit grâce à une CCM.

a. Associer chaque étape du protocole aux quatre étapes d'une synthèse organique : transformation, isolement, purification et analyse.

b. Expliquer le rôle de l'étape de recristallisation et préciser à quelle condition cette étape est nécessaire.

c. Les élèves qui ont mis en œuvre le protocole décrit ont considéré qu'une recristalli-

sation était nécessaire. Représenter l'allure du chromatogramme qu'ils ont probablement obtenu après l'étape 3.

On admettra que l'aspirine migre plus loin sur la plaque que l'acide salicylique.

d. Représenter l'allure du nouveau chromatogramme obtenu après la recristallisation, si cette dernière a été réussie.

Correction

a. transformation : 1, isolement : 2, purification : 4, analyse : 3 et 5.

b. La recristallisation permet de purifier un solide qui contient des impuretés.

Si on constate la présence d'impuretés (lors d'une CCM ou de la mesure de la température de fusion), on procède à la recristallisation.

c. Voir figure 2. **d.** Voir figure 3.

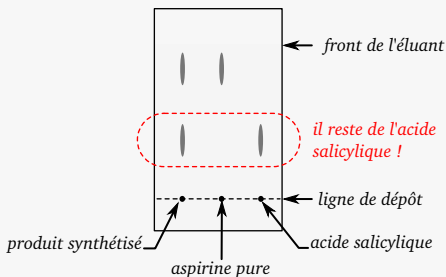


Figure 2 – CCM de l'aspirine avec des impuretés

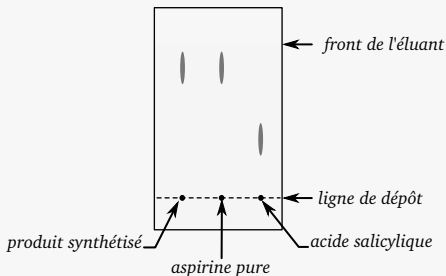


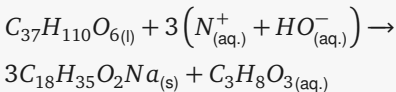
Figure 3 – CCM de l'aspirine pure

Exercice 6

Énoncé

D'après Hachette 2019.

À partir d'une masse $m = 20.0 \text{ g}$ d'un triester $C_{37}H_{110}O_6$ et d'un volume $V = 40.0 \text{ mL}$ d'une solution de concentration $C = 10.0 \text{ mol.L}^{-1}$ en ions hydroxyde HO^- , on synthétise une masse $m' = 15.0 \text{ g}$ de savon $C_{18}H_{35}O_2Na$. L'équation de la réaction s'écrit



On sait également que

— $M(\text{triester}) = 890 \text{ g.mol}^{-1}$

— $M(\text{savon}) = 306 \text{ g.mol}^{-1}$.

- Calculer les quantités initiales des réactifs.
- Déterminer le réactif limitant.
- En déduire la quantité maximale $n_{\max}$ de

savon attendue.

d. Calculer la quantité n_p de savon obtenue.

e. Calculer le rendement de la synthèse.

Correction

a. $n_{\text{triester}} = \frac{m_1}{M_{\text{triester}}} = \frac{20.0}{890} = 0.023 \text{ mol}.$

$n_{\text{HO}^-} = C_2 \times V_2 = 10.0 \times 0.040 = 0.4 \text{ mol}$

b. Comme l'hydroxyde est très largement en excès ($18\times$ plus que le triester), le réactif limitant est le triester, il disparaîtra en premier.

c. 1 triester donne 3 savon donc 0.025 mol de triester donneront 0.0675 mol de savon.

d. $n_p = \frac{m_{\text{savon}}}{M_{\text{savon}}} = \frac{15.0}{306} = 0.049 \text{ mol}$

e. $R = \frac{n_p}{n_{\text{max}}} \times 100 = \frac{0.049}{0.0673} \times 100 = 73 \%$

Exercice 7

Énoncé

D'après Bordas 2019.

Une des phéromones d'alarme chez les abeilles est l'heptanone. Cette molécule est émise entre autre 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 et l'heptan-2-ol.

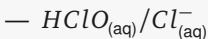
On mélange 4.0 g d'alcool et 30 mL d'eau de Javel de concentration en quantité de matière d'acide hypochloreux 1.8 mol.L^{-1} . Après transformation, extraction et purification, on obtient 2.4 g d'heptanone.

On précise également que

$$\text{— } M(C_7H_{14}O) = 114 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{— } M(C_7H_{16}O) = 116 \text{ g.mol}^{-1}$$

a. Les couples oxydant/réducteur mis en jeu lors de cette réaction sont





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'héptanone mise en jeu.

c. Établir le tableau d'avancement de la transformation.

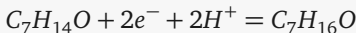
d. Montrer que l'alcool est le réactif limitant.

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

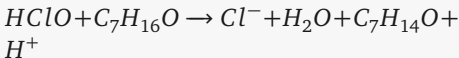
f. En déduire le rendement de cette synthèse.

Correction

a.



b. On a un transfert de 2 électrons



c. Voir tableau [1](#)

Équation chimique		$HClO + C_7H_{16}O \longrightarrow C_7H_{14}O + Cl^- + H^+ + H_2O$				
État sys.	Avanc. x $\times 10^{-2}$ <i>mol</i>	Quantité de matière $\times 10^{-2}$ mol				
Init.	$x = 0$	5.4	3.45	0.0	$\times$	$\times$
Inter.	x	$5.4 - 1 \times x$	$3.45 - 1 \times x$	x	$\times$	$\times$
Final	$x_{max} = 3.45$	1.95	0.0	3.45	$\times$	$\times$

Table 1

d. On calcule l'avancement maximal et on constate que l'alcool va disparaître en premier.

e. Masse maximale théorique

$$n_{\text{hepta.}} = x_{\text{max}}$$

et donc que

$$m_{\text{max}} = x_{\text{max}} \times M_{\text{hep.}}$$

$$m_{\text{max}} = 1.95 \times 10^{-2} \times 114 = 3.93 \text{ g}$$

f.

$$R = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{th}}} \times 100$$

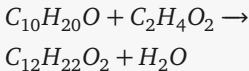
$$R = \frac{2.4}{3.9} \times 100 = 62 \%$$

Exercice 8

Énoncé

D'après Hatier 2019.

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



Les étapes de la synthèse sont données *dans le désordre*

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, laisser 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.

Données

L'eau salée a une masse volumique $\rho = 1.1 \text{ g.mL}^{-1}$

Menthol

- $C_{10}H_{20}O$
- $M = 156 \text{ g.mol}^{-1}$
- $T_{\text{ébul.}} = 212 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $T_{\text{fusion}} = 41 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- solubilité faible dans l'eau salée
- $\rho = 0.89 \text{ g.mL}^{-1}$
- nocif ou irritant

Acide éthanoïque

- $C_2H_4O_2$
- $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$
- $T_{\text{ébul.}} = 118 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $T_{\text{fusion}} = 16 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- solubilité élevée dans l'eau salée
- $\rho = 1.05 \text{ g.mL}^{-1}$
- nocif ou irritant, inflammable

Éthanoate de menthyle

- $C_{12}H_{22}O_2$
- $M = 198 \text{ g.mol}^{-1}$
- $T_{\text{ébul.}} = 227 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- $T_{\text{fusion}} < 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- solubilité nulle dans l'eau salée
- $\rho = 0.92 \text{ g.mL}^{-1}$
- nocif ou irritant, inflammable

a. Numéroté les étapes de la synthèse dans l'ordre chronologique.

b. Quel est l'état physique des réactifs et des produits à $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ puis à $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$?

-
- c.** Quelles précautions de sécurité et de récupération faut-il prendre ?
- d.** À l'étape **X** du protocole, à quoi servent le chauffage à reflux et la pierre ponce ? Schématiser et légender le montage utilisé lors du chauffage à reflux.
- e.** À l'étape **Z** du protocole, si on considère que la synthèse de l'éthanoate de menthyle est une transformation totale, quel est le réactif limitant ? (voir l'étape **X**).
- f.** À l'étape **Z** du protocole, représenter l'ampoule à décanter en indiquant ce que contient chaque phase. Justifier leurs positions relatives.
- g.** À quoi sert la filtration à l'étape **Y** du protocole ?
- h.** Quel est l'avantage d'une filtration Büchner par rapport à la filtration simple ? Refaire les schémas des deux types de filtration.
- i.** À l'étape **W** du protocole, quels dépôts s'agit-il de réaliser sur la plaque ? Dessiner l'allure du chromatogramme obtenu si l'on suppose que l'éthanoate de menthyle synthétisé est pur.

j. Proposer une autre technique pour identifier et vérifier la pureté du menthol et de l'éthanoate de menthyle.

k. La synthèse de l'éthanoate de menthyle permet après chauffage d'une heure d'obtenir 5.8 *mL* d'éthanoate de menthyle pur. Déterminer le rendement de la synthèse.

Correction

a. L'étape **X** est la transformation des réactif, **Z** est l'extraction du produit, son isolement, **Y** est la purification et **W** est l'analyse du produit obtenu.

b. Les réactifs et les produits sont tous à l'état liquide, leurs températures de fusions étant toutes inférieures à 20°C et leur températures de vaporisation étant toutes supérieures à 60°C .

c. Les espèces utilisées sont nocives et irritantes, il faut travailler sous la hotte avec des gants et se protéger les yeux. Ces produits organiques sont à récupérer dans le bidon de recyclage des solvants organiques, on ne les jette pas à l'évier.

d. Le chauffage à reflux permet d'accélérer la réaction de transformation des espèces, les grains de pierre ponce permettent de stabiliser l'ébullition, elle démarre progressivement et non de façon éruptive, ce qui nous laissera le temps de baisser le thermostat du chauffage et éviter la projection

du liquide qui giclerait à travers le réfrigérant. Le schéma du montage de chauffage à reflux est dans le cours.

e. Quantité de menthol

$$n = \frac{10 \text{ g}}{156 \text{ g.mol}^{-1}} = 6.41 \times 10^{-2} \text{ mol}$$

Quantité d'acide éthanoïque

$$n = \frac{1.05 \text{ g.mL}^{-1} \times 10 \text{ mL}}{60 \text{ g.mol}^{-1}} = 0.175 \text{ mol}$$

Comme 1 mole de menthol réagit avec 1 mole d'acide, on constate ici que l'acide est en excès, et donc le menthol est le réactif limitant.

f. Voir schéma dans le cours. Les liquides ayants la masse volumique la plus faible surnagent sur ceux ayant la masse volumique la plus grande. Donc la phase organique surnage sur la phase aqueuse (eau salée).

g. On sépare la phase solide de la phase liquide d'un mélange hétérogène. La transformation chimique conduit à la présence de cristaux dans le mélange réactionnel.

h. La filtration Büchner permet de filtrer plus rapidement, elle permet aussi de sécher le solide obtenu, et de filtrer des liquides plus visqueux qui auraient du mal à passer à travers un simple filtre papier. Les schémas du cours sont à savoir refaire.

i. On dépose l'espèce synthétisée et les espèces pures (réactifs) pour vérifier que l'espèce synthétisée ne contient plus de réactifs (impuretés). Voir figure 4.

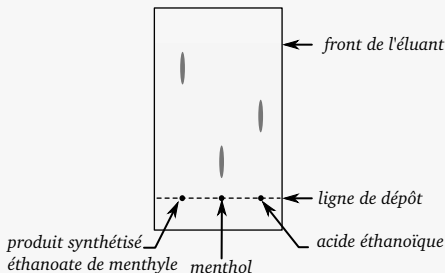


Figure 4 – CCM de l'éthanoate de menthyle

j. Pour le menthol, on peut mesurer sa température de fusion, car il est solide à température ambiante, on peut donc le chauffer pour le faire fondre. Pour l'éthanoate de menthyle, on peut mesurer sa masse volumique, car il est liquide à température ambiante. On peut aussi mesurer sa température de vaporisation.

k. 1 menthol donne 1 éthanoate de menthyle en théorie. On a initialement une quantité de menthol

$$n = \frac{10 \text{ g}}{156 \text{ g.mol}^{-1}} = 0.064 \text{ mol}$$

donc on devrait avoir une quantité théorique d'éthanoate de menthyle identique. Or avec 5.8 mL d'éthanoate obtenu, cela correspond à une masse

$$m = \rho \times V = 5.34 \text{ g}$$

soit une quantité expérimentale

$$n = \frac{5.34}{198} = 0.027 \text{ mol}$$

Le rendement est donc

$$R = \frac{0.027}{0.064} \times 100 = 42 \%$$