



COURS PI

☆ *L'école sur-mesure* ☆

de la Maternelle au Bac, Établissement d'enseignement privé à distance, déclaré auprès du Rectorat de Paris

Terminale - Module 3 - Chimie organique

Physique-Chimie

v.5.1



- ✓ **Guide de méthodologie**
pour appréhender notre pédagogie
- ✓ **Leçons détaillées**
pour apprendre les notions en jeu
- ✓ **Exemples et illustrations**
pour comprendre par soi-même
- ✓ **Prolongement numérique**
pour être acteur et aller + loin
- ✓ **Exercices d'application**
pour s'entraîner encore et encore
- ✓ **Corrigés des exercices**
pour vérifier ses acquis

www.cours-pi.com

Paris & Montpellier



EN ROUTE VERS LE BACCALAURÉAT

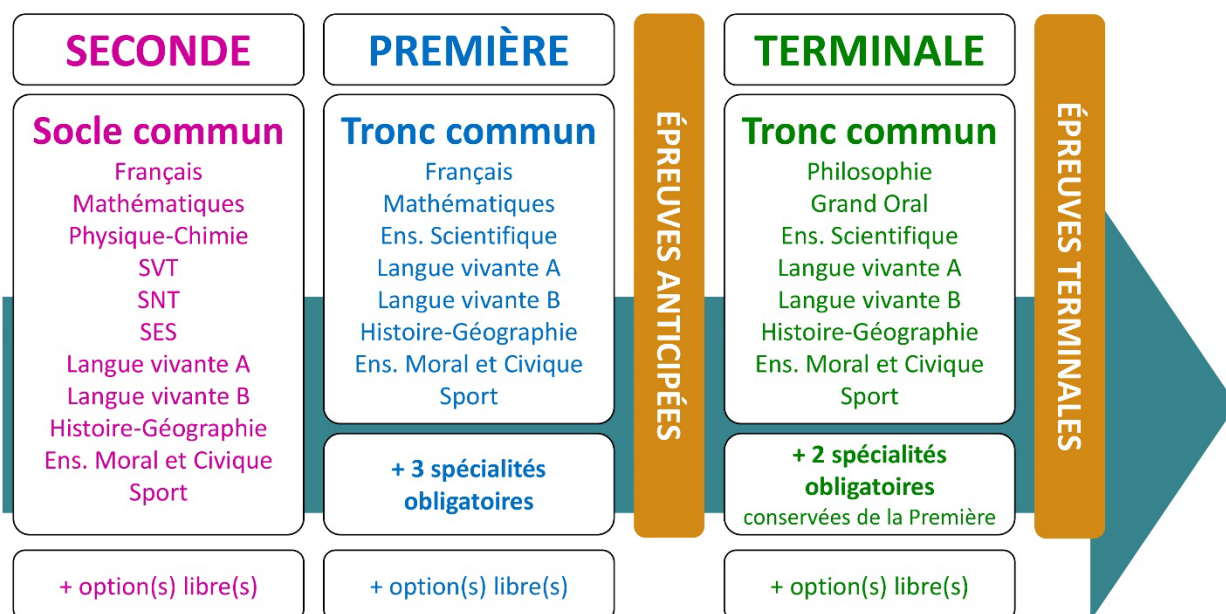
Comme vous le savez, la **réforme du Baccalauréat** est entrée en vigueur progressivement jusqu'à l'année 2021, date de délivrance des premiers diplômes de la nouvelle formule.

Dans le cadre de ce nouveau Baccalauréat, **notre Etablissement**, toujours attentif aux conséquences des réformes pour les élèves, s'est emparé de la question avec force **énergie** et **conviction** pendant plusieurs mois, animé par le souci constant de la réussite de nos lycéens dans leurs apprentissages d'une part, et par la **pérennité** de leur parcours d'autre part. Notre Etablissement a questionné la réforme, mobilisé l'ensemble de son atelier pédagogique, et déployé tout **son savoir-faire** afin de vous proposer un enseignement tourné continuellement vers l'**excellence**, ainsi qu'une scolarité tournée vers la **réussite**.

- Les **Cours Pi** s'engagent pour faire du parcours de chacun de ses élèves un **tremplin vers l'avenir**.
- Les **Cours Pi** s'engagent pour ne pas faire de ce nouveau Bac un diplôme au rabais.
- Les **Cours Pi** vous offrent **écoute** et **conseil** pour coconstruire une **scolarité sur-mesure**.

LE BAC DANS LES GRANDES LIGNES

Ce nouveau Lycée, c'est un enseignement à la carte organisé à partir d'un large tronc commun en classe de Seconde et évoluant vers un parcours des plus spécialisés année après année.



CE QUI A CHANGÉ

- Il n'y a plus de séries à proprement parler.
- Les élèves choisissent des spécialités : trois disciplines en classe de Première ; puis n'en conservent que deux en Terminale.
- Une nouvelle épreuve en fin de Terminale : le Grand Oral.
- Pour les lycéens en présentiel l'examen est un mix de contrôle continu et d'examen final laissant envisager un diplôme à plusieurs vitesses.
- Pour nos élèves, qui passeront les épreuves sur table, le Baccalauréat conserve sa valeur.

CE QUI N'A PAS CHANGÉ

- Le Bac reste un examen accessible aux candidats libres avec examen final.
- Le système actuel de mentions est maintenu.
- Les épreuves anticipées de français, écrit et oral, tout comme celle de spécialité abandonnée se dérouleront comme aujourd'hui en fin de Première.



A l'occasion de la réforme du Lycée, nos manuels ont été retravaillés dans notre atelier pédagogique pour un accompagnement optimal à la compréhension. Sur la base des programmes officiels, nous avons choisi de créer de nombreuses rubriques :

- **Suggestions de lecture** pour s'ouvrir à la découverte de livres de choix sur la matière ou le sujet
- **Réfléchissons ensemble** pour guider l'élève dans la réflexion
- **L'essentiel et le temps du bilan** pour souligner les points de cours à mémoriser au cours de l'année
- **À vous de jouer** pour mettre en pratique le raisonnement vu dans le cours et s'accaparer les ressorts de l'analyse, de la logique, de l'argumentation, et de la justification
- **Pour aller plus loin** pour visionner des sites ou des documentaires ludiques de qualité
- Et enfin ... la rubrique **Les Clés du Bac by Cours Pi** qui vise à vous donner, et ce dès la seconde, toutes les cartes pour réussir votre examen : notions essentielles, méthodologie pas à pas, exercices types et fiches étape de résolution !

PHYSIQUE-CHIMIE TERMINALE

Module 3 – Chimie organique

L'AUTEURE



Karine DEMAN

« A partir de l'observation et de l'expérience, l'élève développe au fil du temps ses capacités de raisonnement. »

Agrégée de sciences physiques option chimie, enseignante en physique, chimie et bio-physique, sportive et compétitrice depuis son plus jeune âge, vous pourrez peut être la croiser sur un terrain de tennis ou sur les chemins de randonnées de montagne car elle est également amoureuse de la nature et des paysages qu'elle nous offre.

PRÉSENTATION

Ce **cours** est divisé en chapitres, chacun comprenant :

- Le **cours**, conforme aux programmes de l'Education Nationale
- Des **exercices d'application et d'entraînement**
- Les **corrigés** de ces exercices
- Des **devoirs** soumis à correction (et **se trouvant hors manuel**). Votre professeur vous renverra le corrigé-type de chaque devoir après correction de ce dernier.

Pour une manipulation plus facile, les corrigés-types des exercices d'application et d'entraînement sont regroupés en fin de manuel.

CONSEILS A L'ÉLÈVE

Vous disposez d'un support de Cours complet : **prenez le temps** de bien le lire, de le comprendre mais surtout de l'**assimiler**. Vous disposez pour cela d'exemples donnés dans le cours et d'exercices types corrigés. Vous pouvez rester un peu plus longtemps sur une unité mais travaillez régulièrement.

LES FOURNITURES

Vous devez posséder :

- une **calculatrice graphique pour l'enseignement scientifique au Lycée comportant un mode examen (requis pour l'épreuve du baccalauréat)**.
- un **tableur** comme Excel de Microsoft (payant) ou Calc d'Open Office (gratuit et à télécharger sur <http://fr.openoffice.org/>). En effet, certains exercices seront faits de préférence en utilisant un de ces logiciels, mais vous pourrez également utiliser la calculatrice).

LES DEVOIRS

Les devoirs constituent le moyen d'évaluer l'acquisition de **vos savoirs** (« Ai-je assimilé les notions correspondantes ? ») et de **vos savoir-faire** (« Est-ce que je sais expliquer, justifier, conclure ? »).

Placés à des endroits clés des apprentissages, ils permettent la vérification de la bonne assimilation des enseignements.

Aux *Cours Pi*, vous serez accompagnés par un **professeur selon chaque matière** tout au long de votre année d'étude. Référez-vous à votre « Carnet de Route » pour l'identifier et découvrir son parcours.

Avant de vous lancer dans un devoir, assurez-vous d'avoir **bien compris les consignes**.

Si vous repérez des difficultés lors de sa réalisation, n'hésitez pas à le mettre de côté et à revenir sur les leçons posant problème. **Le devoir n'est pas un examen**, il a pour objectif de s'assurer que, même quelques jours ou semaines après son étude, une notion est toujours comprise.

Aux Cours Pi, chaque élève travaille à son rythme, parce que chaque élève est différent et que ce mode d'enseignement permet le « sur-mesure ».

Nous vous engageons à respecter le moment indiqué pour faire les devoirs. Vous les identifierez par le bandeau suivant :



Vous pouvez maintenant
faire et envoyer le **devoir n°1**



Il est **important de tenir compte des remarques, appréciations et conseils du professeur-correcteur**. Pour cela, il est **très important d'envoyer les devoirs au fur et à mesure** et non groupés. **C'est ainsi que vous progresserez !**

Donc, dès qu'un devoir est rédigé, envoyez-le aux *Cours Pi* par le biais que vous avez choisi :

- 1) Par **soumission en ligne** via votre espace personnel sur **PoulPi**, pour un envoi **gratuit, sécurisé** et plus **rapide**.
- 2) Par **voie postale** à *Cours Pi*, 9 rue Rebuffy, 34 000 Montpellier
*Vous prendrez alors soin de joindre une **grande enveloppe libellée à vos nom et adresse, et affranchie au tarif en vigueur** pour qu'il vous soit retourné par votre professeur*

N.B. : quel que soit le mode d'envoi choisi, vous veillerez à **toujours joindre l'énoncé du devoir** ; plusieurs énoncés étant disponibles pour le même devoir.

N.B. : si vous avez opté pour un envoi par voie postale et que vous avez à disposition un scanner, nous vous engageons à conserver une copie numérique du devoir envoyé. Les pertes de courrier par la Poste française sont très rares, mais sont toujours source de grand mécontentement pour l'élève voulant constater les fruits de son travail.

VOTRE RESPONSABLE PÉDAGOGIQUE

Professeur des écoles, professeur de français, professeur de maths, professeur de langues : notre Direction Pédagogique est constituée de spécialistes capables de dissiper toute incompréhension.

Au-delà de cet accompagnement ponctuel, notre Etablissement a positionné ses Responsables pédagogiques comme des « super profs » capables de co-construire avec vous une scolarité sur-mesure. En somme, le Responsable pédagogique est votre premier point de contact identifié, à même de vous guider et de répondre à vos différents questionnements.

Votre Responsable pédagogique est la personne en charge du suivi de la scolarité des élèves. Il est tout naturellement votre premier référent : une question, un doute, une incompréhension ? Votre Responsable pédagogique est là pour vous écouter et vous orienter. Autant que nécessaire et sans aucun surcoût.

QUAND
PUIS-JE
LE
JOINDRE ?

Du **lundi** au **vendredi** : horaires disponibles sur votre carnet de route et sur PoulPi.

QUEL
EST
SON
RÔLE ?

Orienter les parents et les élèves.

Proposer la mise en place d'un accompagnement individualisé de l'élève.

Faire évoluer les outils pédagogiques.

Encadrer et **coordonner** les différents professeurs.

VOS PROFESSEURS CORRECTEURS

Notre Etablissement a choisi de s'entourer de professeurs diplômés et expérimentés, parce qu'eux seuls ont une parfaite connaissance de ce qu'est un élève et parce qu'eux seuls maîtrisent les attendus de leur discipline. En lien direct avec votre Responsable pédagogique, ils prendront en compte les spécificités de l'élève dans leur correction. Volontairement bienveillants, leur correction sera néanmoins juste, pour mieux progresser.

QUAND
PUIS-JE
LE
JOINDRE ?

Une question sur sa correction ?

- faites un mail ou téléphonez à votre correcteur et demandez-lui d'être recontacté en lui laissant **un message avec votre nom, celui de votre enfant et votre numéro.**
- autrement pour une réponse en temps réel, appelez votre Responsable pédagogique.

LE BUREAU DE LA SCOLARITÉ

Placé sous la direction d'Elena COZZANI, le Bureau de la Scolarité vous orientera et vous guidera dans vos démarches administratives. En connaissance parfaite du fonctionnement de l'Etablissement, ces référents administratifs sauront solutionner vos problématiques et, au besoin, vous rediriger vers le bon interlocuteur.

QUAND
PUIS-JE
LE
JOINDRE ?

Du **lundi** au **vendredi** : horaires disponibles sur votre carnet de route et sur PoulPi.

04.67.34.03.00

scolarite@cours-pi.com



CHAPITRE 1. Structure et propriétés des molécules organiques 13

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Exploiter les règles de nomenclature fournies pour nommer une espèce chimique ou représenter l'entité associée.
- Représenter des formules topologiques d'isomères de constitution, à partir d'une formule brute ou semi-développée.
- Identifier le motif d'un polymère à partir de sa formule.
- Citer des polymères naturels et synthétiques et des utilisations courantes des polymères.

Première approche : analyser la structure de molécules	14
1. Formule topologique d'une molécule	16
2. Squelette carboné insaturé linéaire	18
3. Squelette carboné cyclique	22
4. Esters, amides et halogénoalcanes	24
5. Isomérie de constitution	30
6. Les polymères	34
Le temps du bilan	39
Exercices	40
Les Clés du Bac	47

CHAPITRE 2. Stratégie de synthèse organique 51

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Identifier, dans un protocole, les opérations réalisées pour optimiser la vitesse de formation d'un produit.
- Justifier l'augmentation du rendement d'une synthèse par introduction d'un excès de réactif ou par élimination d'un produit du milieu réactionnel.
- Mettre en œuvre un protocole de synthèse pour étudier l'influence de la modification des conditions expérimentales sur le rendement ou la vitesse.
- Elaborer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce à partir d'une banque de réactions.
- Identifier les réactions d'oxydo-réduction, acide-base, de substitution, d'addition, d'élimination.
- Identifier des étapes de protection/déprotection et justifier leur intérêt, à partir d'une banque de réactions.
- Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.
- Discuter de l'impact environnemental d'une synthèse et proposer des améliorations à l'aide de données fournies, par exemple en termes d'énergie, de formation et valorisation de sous-produits et de choix des réactifs et solvants.

Première approche : analyser un protocole expérimental	52
1. Optimisation de la vitesse de formation d'un produit	56
2. Optimisation du rendement d'une synthèse	59
3. Banque de réactions	64
4. Protection et déprotection de fonction – stratégie de synthèse	71
5. Synthèses écoresponsables	78
Le temps du bilan	83
Exercices	84
Les Clés du Bac	93

CHAPITRE 3. Modélisation microscopique d'une transformation chimique..... 95

Q COMPÉTENCES VISÉES

- A partir d'un mécanisme réactionnel fourni, identifier un intermédiaire réactionnel, un catalyseur et établir l'équation de la réaction qu'il modélise au niveau microscopique.
- Représenter les flèches courbes d'un acte élémentaire, en justifiant leur sens.
- Interpréter l'influence des concentrations et de la température sur la vitesse d'un acte élémentaire, en termes de fréquence et d'efficacité des chocs entre entités.

Première approche : appliquer un raisonnement déductif pour expliquer une

transformation	96
1. Rappel sur la polarité d'une liaison	97
2. Acte élémentaire	99
3. Représentation d'un acte élémentaire.....	101
4. Intermédiaire réactionnel	105
5. Interprétation microscopique de la vitesse de disparition ou d'apparition d'espèces chimiques.....	109
6. Modification du mécanisme réactionnel par ajout d'un catalyseur.....	111
Le temps du bilan	114
Exercices.....	115

CHAPITRE 4. Absorbance et spectroscopie 127

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Exploiter la loi de Beer-Lambert ou l'équation d'état du gaz parfait pour déterminer une concentration ou une quantité de matière.
- Citer le domaine de validité de la loi de Beer-Lambert et de l'équation d'état du gaz parfait.
- Exploiter, à partir de données, un spectre d'absorption infrarouge ou UV-visible pour identifier un groupe caractéristique ou une espèce chimique.

Première approche : analyser des documents pour comprendre un phénomène physique.. 128

1. Rappel sur les familles et groupes caractéristiques	130
2. Absorbance	132
3. Identification d'une espèce chimique par spectroscopie d'absorption UV-visible	136
4. Détermination d'une concentration par dosage spectrophotométrique.....	138
5. Spectroscopie infrarouge (IR).....	141
Le temps du bilan	147
Exercices.....	148
Les Clés du Bac	159

CORRIGÉS à vous de jouer et exercices..... 163



SUGGESTIONS CULTURELLES

ESSAIS

- **Une histoire de la physique et de la chimie** *Jean Rosmorduc*
- **Des chimistes de A à Z** *Eric Brown*
- **Une histoire de tout, ou presque...** *Bill Bryson*
- **Les forces de la nature** *Paul Davies*
- **La structure des révolutions scientifiques** *Thomas Khun*

PHILOSOPHIE DES SCIENCES

- **La nature des choses** *Lucrèce*
- **Penseurs grecs avant Socrate** *Jean Voilquin*
- **Discours de la méthode** *René Descartes*
- **Préface pour un traité du vide** *Blaise Pascal*
- **La science et l'hypothèse** *Henri Poincaré*
- **La valeur de la science** *Henri Poincaré*
- **Comment je vois le monde** *Albert Einstein*
- **Le nouvel esprit scientifique** *Gaston Bachelard*
- **La nature dans la physique contemporaine** *Werner Heisenberg*
- **Le Nouvel esprit scientifique** *Gaston Bachelard*

BANDES-DESSINÉES

- **La physique en BD** *Larry Gonick*
- **La chimie en BD** *Larry Gonick*

DOCUMENTAIRES AUDIOVISUELS

- **Les secrets de la matière (3 épisodes)** *Jim Al-Khalili*
- **L'histoire de l'électricité (3 épisodes)** *Jim Al-Khalili*

PODCASTS

- **Les podcasts du CEA** www.cea.fr
- **La méthode scientifique** *France Culture*

CHAÎNES YOUTUBE

- **E-penser**
- **Dr Nozman**
- **Le blob, l'extra-média**
- **ScienceEtonnante**
- **ScienceClic**

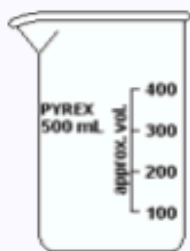


PRÉLIMINAIRES : LA VERRERIE DE LABORATOIRE

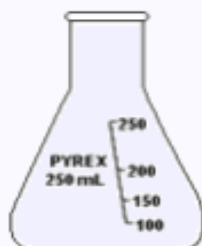
La **verrerie de laboratoire** désigne divers récipients, instruments et équipements en verre (verrerie) utilisés en laboratoire par les chimistes et les biologistes pour des expériences scientifiques ou des procédures à petite échelle. Par extension elle peut également désigner ces mêmes éléments lorsqu'ils sont fabriqués en matières plastiques, mais traditionnellement c'est le verre qui est utilisé, il convient à la plupart des situations. Transparent, non déformable et résistant à des températures élevées, il s'use peu et supporte la stérilisation en autoclave et le nettoyage en autolaveur. Il est chimiquement très résistant à l'eau, aux halogènes, aux solvants et composés organiques et aux acides.



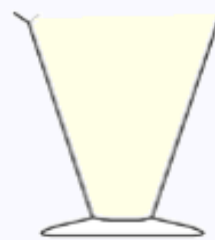
Tube à essais



Bêcher



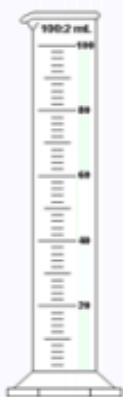
Erlenmeyer



Verre à pied



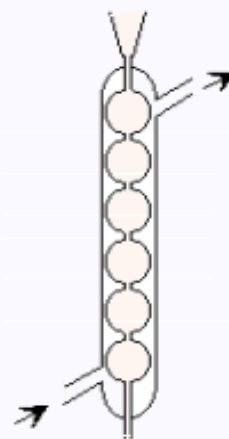
Pipette graduée



Eprouvette graduée



Burette graduée



Réfrigérant à boules



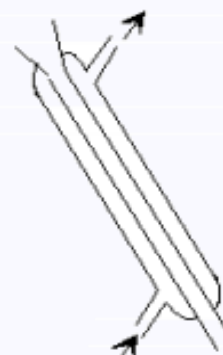
Pipette jaugée



Fiolle jaugée



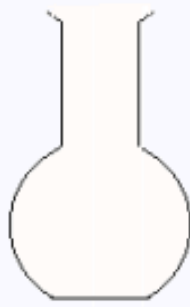
Ampoule à décanter



Réfrigérant droit



Agitateur en verre



Ballon à fond rond



Entonnoir



Colonne de Vigreux

(ou colonne à distiller)



Verre de montre
(ou coupelle)



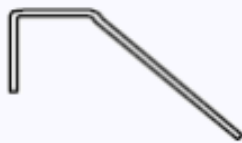
Fiole à vide



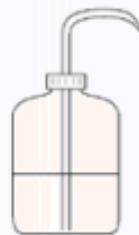
Cristallisateur



Spatule



Tube à dégagement



Pissette



Pince



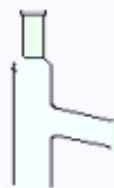
Pince en bois



Ampoule de coulée



Propipette



Tête de colonne



Creuset



Bec Bunsen



Potence



Compte-gouttes

PRÉLIMINAIRES : LA MESURE EN CHIMIE

Une unité de mesure est un étalon nécessaire pour la mesure d'une grandeur physique.

Les systèmes d'unités, définis en cherchant le plus large accord dans le domaine considéré, sont rendus nécessaires par la méthode scientifique dont un des fondements est la reproductibilité des expériences (donc des mesures), ainsi que par le développement des échanges d'informations commerciales ou industrielles.

NOMBRE D'AVOGADRO ET MOLE

Le **nombre d'Avogadro** a pour valeur $N_A = 6,02214076 \times 10^{23}$

- On retiendra généralement $N_A = 6,02 \times 10^{23}$

La mole (mol) est l'unité de quantité de matière.

- Comme pour ces unités, on peut utiliser les sous-unités comme la millimole ($1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$)
- Il faut faire attention aux entités concernées : on parle de "*n* moles de..."

Exemples :

Une mole d'atome d'oxygène contient $6,02 \times 10^{23}$ atomes d'oxygène.

Une mole de dioxygène contient $6,02 \times 10^{23}$ de molécules de O_2 ,
donc $2 \times 6,02 \times 10^{23}$ atomes de O.

3 mmol de carbone contient $3 \times 10^{-3} \times 6,02 \times 10^{23} = 1,806 \times 10^{19}$ atomes de carbone.

MASSE MOLAIRES

La masse molaire atomique d'un élément est la masse d'une mole d'atomes de cet élément.

- La masse molaire s'exprime généralement en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Exemple : $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La masse molaire moléculaire d'une espèce moléculaire est la masse d'une mole de ses molécules. Elle est la somme des masses molaires atomiques correspondant aux atomes constituant une molécule

Exemple : $M(\text{H}_2\text{O}) = 2 \times M(\text{H}) + M(\text{O}) = 2 \times 1 + 16 = 18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Pour les ions, on procède comme pour les atomes et les molécules (on néglige les masses des électrons en excès ou en défaut).

VOLUME MOLAIRES

Le volume molaire d'un gaz est le volume occupé par 1 mole de ce gaz.

- Le volume molaire s'exprime généralement en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Il dépend de la température, mais est identique en première approximation pour les gaz courants.

TITRE MOLAIRES ET MASSIQUES

Le titre (ou concentration) massique *t* est la masse de soluté par litre de solution.

- Le titre massique s'exprime généralement en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Le titre (ou concentration) molaire *c* est la quantité de matière de soluté par litre de solution.

- La concentration molaire s'exprime généralement en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

MASSE VOLUMIQUE ET DENSITÉ

Pour un même volume occupé, les espèces chimiques ne possèdent pas la même masse.

Si le volume V (en m^3) d'un corps homogène a une masse de m (en kg), on définit la **masse volumique** ρ (en $kg \cdot m^{-3}$) comme étant le rapport :

$$\rho = \frac{m}{V}$$

➤ La **masse volumique de l'eau** à température ambiante ($20^\circ C$) est :

$$\rho(\text{eau}) = 1000 \text{ kg} \cdot m^{-3} = 1 \text{ kg} \cdot L^{-1} = 1 \text{ g} \cdot cm^{-3}$$

La **densité** d d'un liquide ou d'un solide de masse volumique ρ se définit généralement par rapport à l'eau.

$$d = \frac{\rho}{\rho(\text{eau})}$$

➤ La densité est **une grandeur sans unité**.

➤ La densité d'un gaz se définit généralement par rapport à l'air.

RELATIONS UTILES POUR LES SOLUTIONS

On appelle n la quantité de matière du soluté, M sa masse molaire, t le titre massique, c la concentration molaire, V le volume.

$$m = n \times M \quad \text{ou} \quad n = \frac{m}{M}$$
$$t = \frac{m}{V} \quad c = \frac{n}{V} \quad t = c \times M$$



RAPPELS DE CHIMIE ORGANIQUE

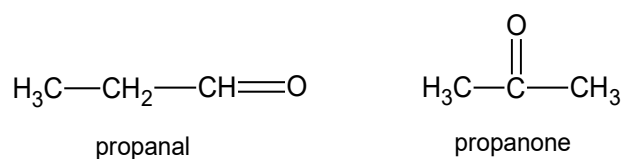
1- Représentation des molécules organiques

- La **formule brute** d'une molécule organique est la **représentation écrite de la molécule**. Elle indique le **type et le nombre d'atomes** qui composent la molécule. Cette formule ne donne pas d'indication de structure. Ainsi, à une formule brute peut correspondre plusieurs molécules différentes.

Exemple : la formule brute du propanal et de la propanone est C_3H_6O

- La **formule semi-développée** d'une molécule organique permet de **connaître l'enchaînement des atomes dans la molécule et la façon dont ils sont liés**. Elle est la plus utilisée.
 - ✓ Ce type de représentation fait apparaître toutes **les liaisons covalentes entre les éléments chimiques** qui constituent la molécule, **sauf celles avec les atomes d'hydrogène**.

Exemples :



2- Squelette carboné

Les molécules organiques sont toutes composées d'un **squelette carboné**, c'est-à-dire, **une suite de liaisons C-C** (ou à minima un carbone comme par exemple le méthane CH_4).

Si toutes les liaisons entre deux atomes de carbone sont **simples**, le squelette carboné est **saturé**. Tous les atomes de carbone sont reliés à 4 autres atomes.

Une molécule qui ne possède que des liaisons C-C simples et C-H est un **alcane**.

Les molécules ne possédant que des atomes de carbone et d'hydrogène sont des **hydrocarbures**.

- Le tableau suivant répertorie le nom de différents alcanes linéaires :

NOMBRE DE CARBONE	ALCANES LINEAIRE	FORME SEMI-DEVELOPPEE
1	Méthane	CH_4
2	Ethane	CH_3-CH_3
3	Propane	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
4	Butane	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
5	Pentane	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
6	Hexane	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

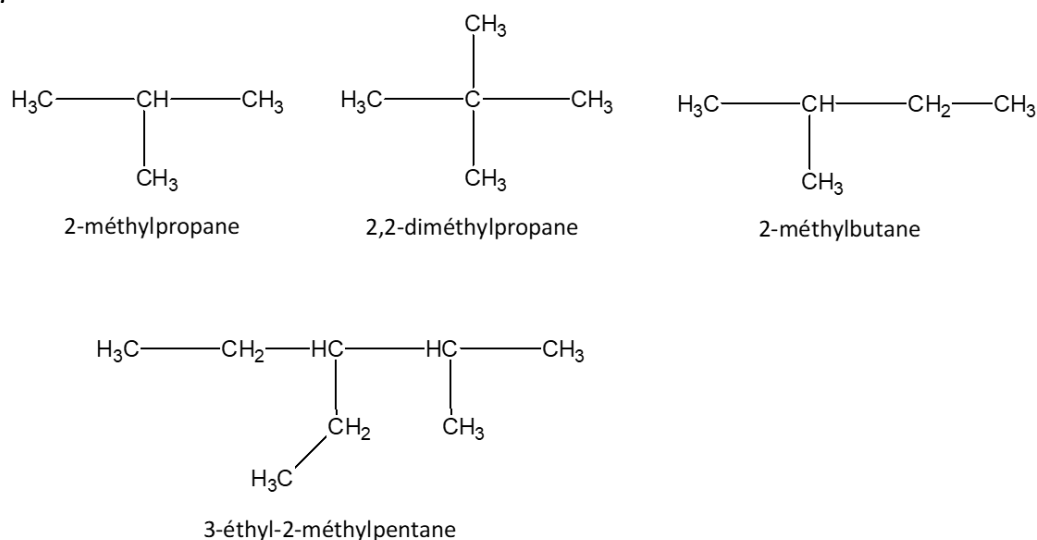
↳ Nom des alcanes

- Certains alcanes possèdent des ramifications ou substituants, dont le nom sera mentionné en préfixe dans celui de la molécule.
- La chaîne carbonée la plus grande sera numérotée en attribuant le plus petit indice de position possible à la ramification.
 - ✓ En présence de plusieurs ramifications, on comparera l'ensemble des indices des ramifications, classés par ordre croissant. On choisira l'ensemble qui présente **l'indice le plus bas à la 1^{ère} différence** entre ces ensembles.
 - ✓ Si des **ramifications identiques** sont présentes dans la molécule, les **indices des positions** seront **indiqués successivement** et séparés par des virgules.
 - ✓ En présence de **ramifications différentes**, celles-ci seront nommées par **ordre alphabétique** sans tenir compte des multiplicateurs di, tri...

- Le nom de la molécule se compose du **nom de l'alcane correspondant à la chaîne la plus longue**, et d'un **préfixe précédé de la position des ramifications** suivi d'un tiret.
- Le tableau suivant répertorie le nom de quelques substituants (ramifications alkyles) :

SUBSTITUANT		PREFIXE
Nom	Formule	
Méthyle	CH ₃ -	Méthyl
Ethyle	CH ₃ -CH ₂ -	Ethyl
Propyle	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -	Propyl
Butyle	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -	Butyl

Exemples :



3- familles fonctionnelles (ou fonctions) et groupes caractéristiques

En plus du squelette carboné, de nombreuses molécules organiques possèdent un ou plusieurs **groupe(s) caractéristique(s)** incluant d'autres atomes que les atomes de carbone et d'hydrogène.

Une molécule appartient à une **famille organique** donnée en fonction du groupe caractéristique qu'elle possède dans sa structure.

- Le tableau suivant répertorie certaines familles organiques et groupes caractéristiques associés.

FAMILLE	GRUPE CARACTERISTIQUE	EXEMPLE
Alcool	-OH <i>Groupe hydroxyle</i>	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ propan-1-ol
Aldéhyde	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ <i>Groupe carbonyle</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ éthanal
Cétone		$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$ propanone
Acide carboxylique	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <i>Groupe carboxyle</i>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ Acide éthanoïque

4- Nomenclature

- La nomenclature des molécules organiques repose sur des principes simples, basés sur la nomenclature des hydrocarbures saturés et linéaires ou alcanes.
- Si la molécule contient une fonction ou groupe caractéristique :
 - ✓ La chaîne carbonée principale **intégrera ce groupe caractéristique** s'il comprend un carbone, **ou le carbone qui le porte** sinon.
 - ✓ La chaîne carbonée principale sera telle que le **carbone du groupe caractéristique** ou le carbone qui le porte, ait l'indice le plus petit possible. Le groupe caractéristique **impose donc la numérotation**.
 - ✓ La chaîne doit être **la plus longue possible** tout en respectant ces critères.

Le nom d'une molécule organique constituée de ramification(s) et d'un groupe caractéristique, se compose **d'un préfixe, d'une partie centrale et d'un suffixe**.

- ✓ Le nom associé à la **partie centrale** est celui de **l'alcane (sans le « e » final)** dont le nombre d'atomes de carbone est égal à celui de la chaîne carbonée principale.
- ✓ Le préfixe indique la position suivie du nom des ramifications.
- ✓ Le suffixe indique la position et le nom de la famille organique.

Remarque : les indices de position des groupes caractéristiques qui sont forcément situés en position 1 ne sont généralement pas précisés dans le nom de la molécule.

FAMILLE	SUFFIXE	EXEMPLE (Chaîne à 3 atomes de carbone)
Alcool	ol	Propanol
Aldéhyde	al	Propanal
Cétone	one	Propanone
Acide carboxylique	oïque (+ mot « acide » devant le nom de la chaîne)	Acide propanoïque

↳ Construction du nom d'une molécule

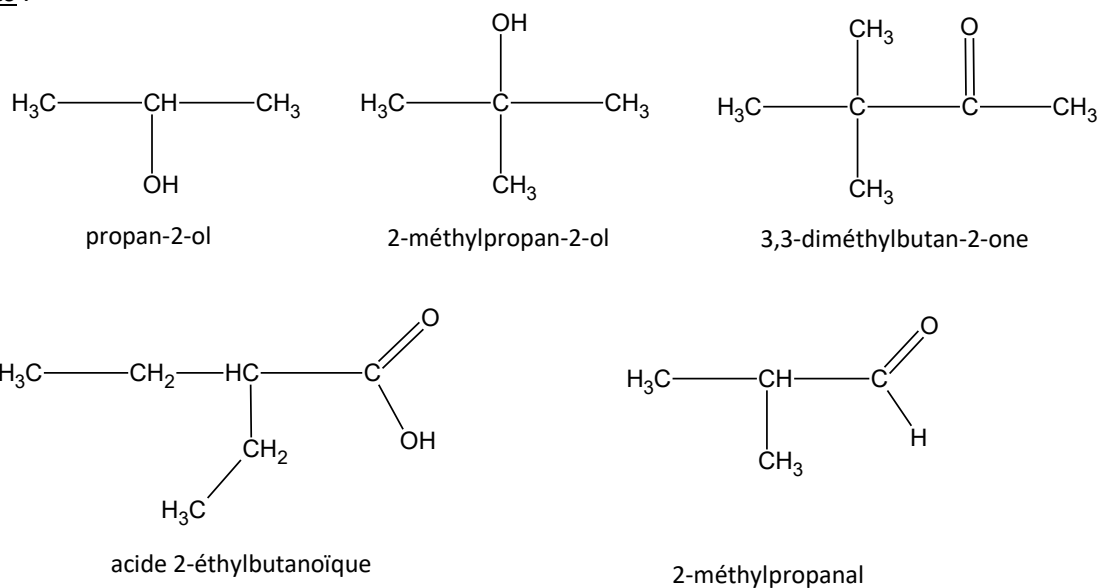
1. **Identifier la chaîne carbonée linéaire la plus longue** qui inclut la fonction ou groupe caractéristique (ou le carbone porteur de la fonction si elle ne possède pas de carbone), et le plus grand nombre de substituants.
2. **Numéroter cette chaîne carbonée** en attribuant le plus petit numéro ou indice possible au groupe caractéristique (ou au carbone qui le porte en l'absence de carbone dans le groupe caractéristique).
3. **Nommer les ramifications alkyles et les placer en préfixe** en les **précédant de l'indice de position** dans la chaîne carbonée **suivi d'un tiret**.
 - Si le sens de la numérotation de la chaîne carbonée n'est pas imposé par un groupe caractéristique, on comparera l'ensemble des indices des ramifications, classés par ordre croissant. On choisira l'ensemble qui présente **l'indice le plus bas à la 1^{ère} différence** entre ces ensembles.
 - Si des **ramifications identiques** sont présentes dans la molécule, les **indices des positions** seront **indiqués successivement** et séparés par des virgules.
 - En présence de **ramifications différentes**, celles-ci seront nommées par **ordre alphabétique** sans tenir compte des multiplicateurs di, tri...

4. **Identifier le suffixe du groupe caractéristique.** Pour mentionner sa présence, ajouter le suffixe approprié à la suite de la terminaison « an ».

→ **La position** de la fonction principale précèdera le suffixe et se situera **entre deux tirets**.

Remarque : le « e » final des substituants est supprimé quand il est en préfixe. Il en est de même du « e » final de la chaîne principale quand il est suivi d'une voyelle.

Exemples :



Remarque : les fonctions acides carboxylique et aldéhyde sont forcément placées en bout de chaîne. Leur position n'est donc pas précisée dans le nom de la molécule.

LE TABLEAU PÉRIODIQUE

On dénombre aujourd'hui 118 éléments connus, répertoriés dans le tableau de Mendeleïev. Cette diversité d'éléments chimiques montre la richesse de la matière. Les êtres vivants, la Terre et l'Univers sont composés d'une multitude d'atomes différents et dans des proportions différentes.

Tableau périodique des éléments chimiques

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18			
Période	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII	IX	X	I B	II B	III B	IV B	V B	VI B	VII B	O			
1	Hydrogène 1 1,00794																		Hélium 2 4,002602		
2	Lithium 3 6,938	Béryllium 4 9,0121831																		Néon 10 20,1797	
3	Sodium 11 22,98976928	Magnésium 12 24,305																		Argon 18 39,948	
4	Potassium 19 39,0983	Calcium 20 40,078	Scandium 21 44,955908	Titane 22 47,867	Vanadium 23 50,9415	Chrome 24 51,9961	Manganèse 25 54,938044	Fer 26 55,845	Cobalt 27 58,933194	Nickel 28 58,6934	Cuivre 29 63,546	Zinc 30 65,38		Carbone 6 12,0106	Azote 7 14,0064316	Oxygène 8 15,9994	Fluor 9 18,99840316			Krypton 36 83,798	
5	Rubidium 37 85,4678	Sr 38 87,62	Yttrium 39 88,90584	Zirconium 40 91,224	Niobium 41 92,90637	Molibdène 42 95,95	Technétium 43 [98]	Ruthénium 44 101,07	Rhodium 45 102,90550	Palladium 46 106,42	Argent 47 107,8682	Cadmium 48 112,414		Étain 50 118,710	Antimoine 51 121,760	Tellure 52 127,60	Iode 53 126,90447			Xénon 54 131,293	
6	Césium 55 132,905452	Baryum 56 137,327	Lanthanides 57-71	Hafnium 72 178,49	Tantale 73 180,94788	Tungstène 74 183,84	Rhénium 75 186,207	Osmium 76 190,23	Iridium 77 192,217	Platine 78 195,084	Or 79 196,966569	Mercure 80 200,592		Plomb 82 207,2	Bismuth 83 208,98040	Polonium 84 [209]	Astato 85 [210]			Radon 86 [222]	
7	Francium 87 [223]	Radium 88 [226]	Actinides 89-103	Rutherfordium 104 [267]	Dubnium 105 [268]	Seaborgium 106 [269]	Bohrium 107 [270]	Hassium 108 [277]	Meitnerium 109 [278]	Darmstadtium 110 [281]	Roentgenium 111 [282]	Copernicium 112 [285]		Flerovium 114 [289]	Moscovium 115 [289]	Livermorium 116 [293]	Tennesse 117 [294]	Ognesson 118 [294]			
				Lanthane 57 138,90547	Cérium 58 140,116	Praseodyme 59 140,90766	Néodyme 60 144,242	Prométhium 61 [145]	Samarium 62 150,36	Europium 63 151,964	Gadolinium 64 157,25	Terbium 65 158,92535	Dysprosium 66 162,500	Holmium 67 164,93033	Erbium 68 167,259	Thulium 69 168,93422	Ytterbium 70 173,045			Lutécium 71 174,9668	
				Actinium 89 [227]	Thorium 90 232,0377	Protactinium 91 231,03588	Uranium 92 238,02891	Neptunium 93 [237]	Plutonium 94 [244]	Americium 95 [243]	Curium 96 [247]	Berkélium 97 [247]	Californium 98 [251]	Einsteinium 99 [252]	Fermium 100 [257]	Mendélévium 101 [258]	Nobelium 102 [259]			Lawrencium 103 [266]	

← nom de l'élément (gaz, liquide ou solide à 0°C et 101,3 kPa)
 ← numéro atomique
 ← symbole chimique
 ← masse atomique relative (ou celle de l'isotope le plus stable)
 © [CIAAW "Atomic Weights 2013" + rev. 2015.]

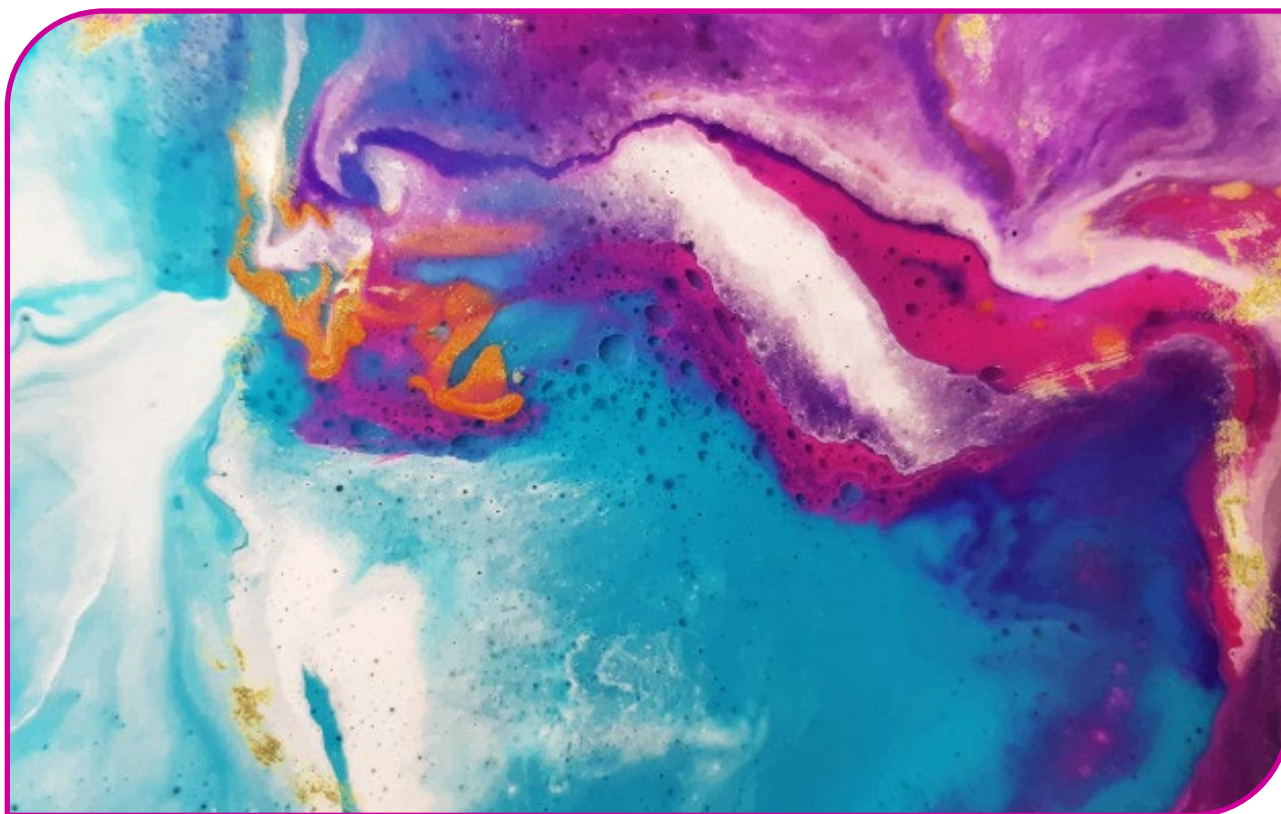
Métaux

- Alcalins
- Alcalino-terreux
- Lanthanides
- Actinides
- Métaux de transition
- Métaux pauvres
- Métalloïdes
- Autres non-métaux
- Halogènes
- Gaz nobles
- Non classés

Non métaux

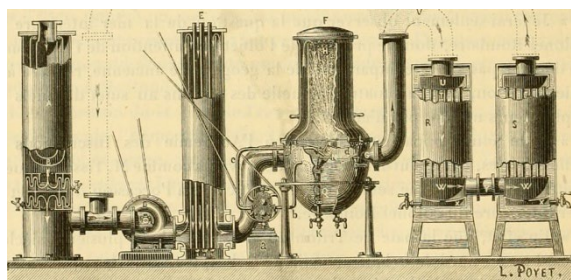
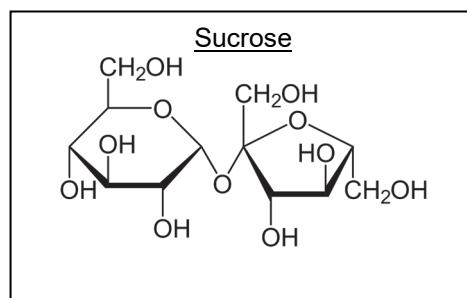
- synthétique
- désintégration d'autres éléments
- primordial

INTRODUCTION



La chimie organique est une science qui étudie les molécules composées partiellement d'atomes de carbone. Ces molécules sont également constituées d'autres éléments comme l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre, le phosphore et les halogènes (fluor, chlore, brome, iode).

La taille des molécules diffère selon le type de molécules : le méthane CH_4 est une petite molécule alors que d'autres ont des structures bien plus longues et complexes. Par exemple, les molécules de la famille des sucres sont constituées de cycles reliés entre eux. Les polymères sont des molécules constituées d'une longue chaîne carbonée. On peut citer le polyamide et le polyester qui sont des polymères synthétiques utilisés couramment comme fibre textile.

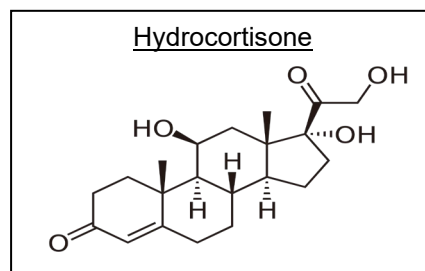


Historiquement, la « chimie organique » est une science qui apparaît en 1807. Elle constitue une partie de la chimie qui s'intéresse aux molécules du vivant. Les chimistes ont ensuite développé la chimie organique dans le but, dans un premier temps, de reproduire les molécules déjà présentes dans la nature. Ceci permettant de réduire les coûts et de résoudre le problème de la rareté des ressources naturelles et de leur utilisation.

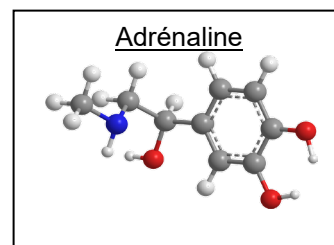
Les synthèses organiques se sont ensuite développées pour créer de nouvelles molécules afin d'améliorer le confort, la sécurité des hommes mais également dans un but économique. Aujourd'hui, de nombreuses synthèses organiques utilisent les composés organiques provenant du pétrole.

Une synthèse organique correspond à la transformation des fonctions des molécules initialement présentes. Elle peut correspondre à une seule réaction, ou le plus souvent, à un enchaînement de réactions.

Par exemple, les médicaments se composent d'un mélange de molécules organiques. Le principe actif correspond à la molécule qui agit. Il est associé à des excipients. Il s'agit de molécules synthétiques qui sont, en général, obtenues après de nombreuses étapes et traitements.

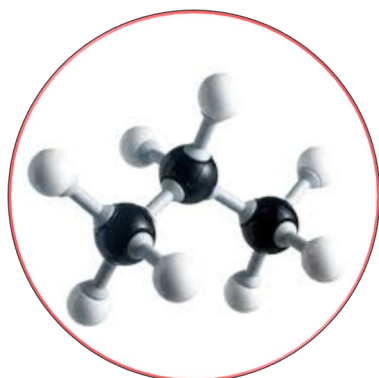


Les synthèses organiques utilisent des réactifs, des solvants, des catalyseurs... et produisent des déchets. Un des enjeux est de réduire les coûts en utilisant un protocole expérimental qui nécessite le moins d'énergie possible, qui permet d'obtenir un bon rendement, ceci dans un minimum de temps. De nos jours, un autre enjeu est celui de l'environnement. La notion de synthèse organique écoresponsable est apparue et a pour but de réduire les déchets et d'utiliser des solvants adaptés afin de réduire l'impact environnemental des productions.



Dans ce module, nous étudierons la structure des molécules organiques et les stratégies de synthèse organique utilisées par les chimistes. Nous analyserons ce qu'il se passe au niveau microscopique afin de travailler sur l'évolution temporelle d'un système chimique. Pour terminer, nous verrons comment un chimiste peut vérifier la nature et la pureté d'un produit synthétisé par spectroscopie.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES ORGANIQUES



Les molécules organiques appartiennent à différentes familles selon le ou les groupe(s) caractéristique(s) dont elles se composent. Leur structure peut être représentée de différentes manières.

Alors que la formule brute donne uniquement une indication sur les atomes présents dans la molécule, la formule semi-développée donne une information supplémentaire sur l'enchaînement des atomes présents. D'autres types de représentation permettent également de fournir des informations de structure tridimensionnelle.

A une même formule brute peut être associée plusieurs molécules différentes possédant des propriétés très éloignées. Par exemple, la molécule de formule brute C_2H_6O peut correspondre à l'éthanol ou à l'éther méthylique.

L'éthanol est l'alcool présent dans les désinfectants classiques et dans les boissons alcoolisées. Il est également utilisé comme solvant dans l'industrie et dans les biocarburants. Il se présente à température ambiante sous forme de liquide incolore, volatil et inflammable et se mélange facilement à l'eau.

L'éther méthylique (ou méthoxyméthane ou diméthyléther) est utilisé comme biocarburant dans l'industrie pétrolière. C'est un gaz incolore à température ambiante.

Selon la structure et les groupes caractéristiques présents dans la molécule, les molécules ont des propriétés physico-chimiques particulières que l'homme va pouvoir exploiter pour améliorer son quotidien et ses richesses.

Dans ce chapitre, nous découvrirons de nouvelles familles de composés (esters, amides, halogénoalcanes) et travaillerons sur le nom, leur formule, leur représentation et leur structure.

Nous analyserons également la constitution et les propriétés de longues molécules appelées les polymères.

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Exploiter les règles de nomenclature fournies pour nommer une espèce chimique ou représenter l'entité associée.
- Représenter des formules topologiques d'isomères de constitution, à partir d'une formule brute ou semi-développée.
- Identifier le motif d'un polymère à partir de sa formule.
- Citer des polymères naturels et synthétiques et des utilisations courantes des polymères.

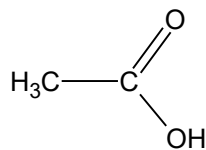
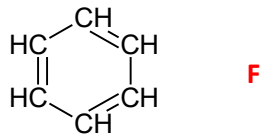
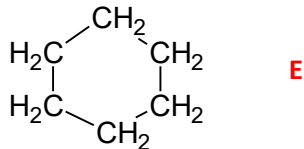
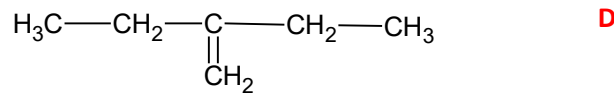
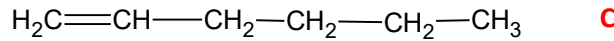
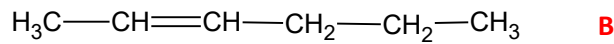
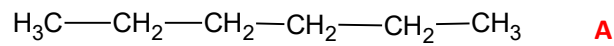
Q PRÉ-REQUIS

- Formules brutes et semi-développées
- Squelette carbonée saturé
- Groupes caractéristiques et familles fonctionnelles (alcools, aldéhydes, cétones, acide carboxylique, cétones)
- Lien entre nom et formule chimique

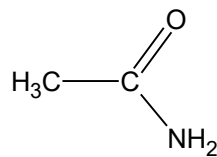


Première approche

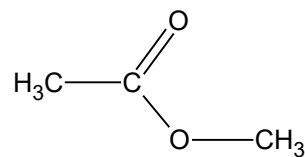
Analyser la structure de molécules



G



H



I

1. Donnez la formule brute des molécules A, B, C, D, E et F.

.....

.....

2. Quelle est la différence entre la molécule A et les molécules B et C ?

.....

.....

3. Quelle est la différence entre la molécule A et la molécule E ?

.....

.....

4. Quelle est la différence entre la molécule E et la molécule F ?

.....

.....

5. Sachant que la formule brute générale d'un alcane possédant n atomes de carbone s'écrit C_nH_{2n+2} , écrivez la formule brute générale d'une molécule du même type que B, C et D et possédant n atomes de carbone.

.....

.....

6. Ecrivez la formule brute générale d'une molécule du même type que E et possédant n atomes de carbone.

.....

.....

7. Ecrivez la formule brute générale d'une molécule du même type que F et possédant n atomes de carbone.

.....

.....

8. Les molécules G, H et I appartiennent à des familles de molécules différentes. Pour chaque molécule, entourez son groupe caractéristique. Quelle est la famille de la molécule G ?

.....

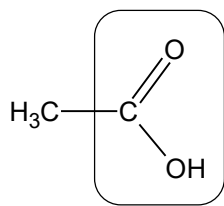
.....

.....

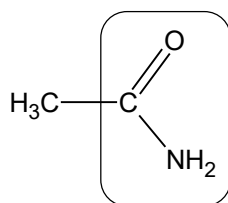
.....

CORRECTION

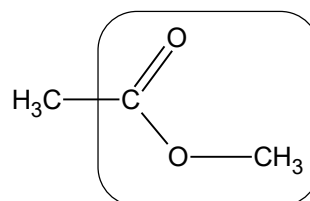
1. $A \rightarrow C_6H_{14}$; B, C, D et E $\rightarrow C_6H_{12}$; F $\rightarrow C_6H_6$
2. Contrairement à la molécule A qui contient uniquement des liaisons simples C-C, les molécules B et C contiennent une **double liaison C=C**.
3. La molécule A est **linéaire** alors que la molécule E est **cyclique**.
4. La molécule E est un cycle à 6 atomes de carbone reliés par des **liaisons simples C-C** alors que la molécule F est un cycle à 6 atomes de carbone qui contient une **alternance de liaisons simples C-C et de liaisons doubles C=C**.
5. Pour les molécules du même type que B, C et D, soit contenant une double liaison C=C, contenant n atomes de carbone, la formule brute générale est : C_nH_{2n} .
6. Pour les molécules du même type que E, soit un cycle formé de liaisons simples C-C, à n atomes de carbones, la formule brute générale est : C_nH_{2n} .
7. Pour les molécules du même type que F, soit un cycle formé d'une **alternance de liaisons simples C-C et de liaisons doubles C=C**, à n atomes de carbones, la formule brute générale est : C_nH_n .
8. La molécule G appartient à la famille des **acides carboxyliques**.



G



H

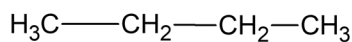


I

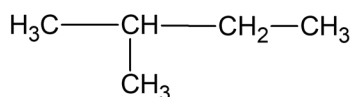
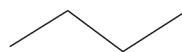


RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

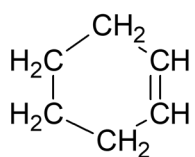
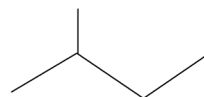
Les molécules A, B, C, D et E ci-dessous sont représentées en formule semi-développée. Un autre type de formule est également utilisé : la formule topologique.



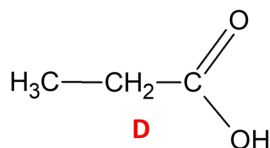
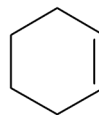
A



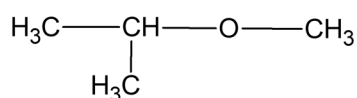
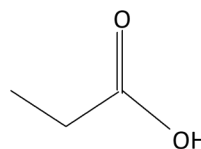
B



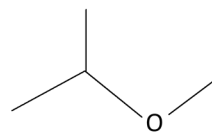
C



D



E



Formule semi-développée

Formule topologique

① Dans la formule topologique, quels sont les atomes qui ne sont pas explicitement écrits ?

② Dans la formule topologique, quel type de liaison n'apparaît pas et est totalement sous-entendue ?

③ Comment représente-t-on une chaîne carbonée dans une formule topologique ?

Solution :

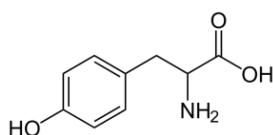
- ① Les atomes qui ne sont pas explicitement écrits dans la formule topologique sont les atomes de carbone et les atomes d'hydrogène lorsqu'ils sont liés à un atome de carbone.
- ② Les liaisons qui sont totalement sous-entendues sont les liaisons C-H qui n'apparaissent pas. Donc, l'atome d'hydrogène lié à un atome de carbone n'apparaît pas du tout.
- ③ Une chaîne carbonée est représentée par une ligne brisée (= en zig-zag) dans une formule topologique.

Une molécule organique peut être représentée facilement en **formule topologique**.

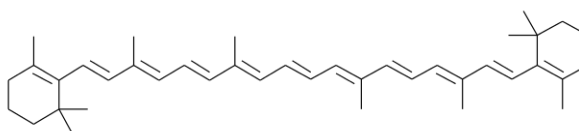
- ✓ Les atomes de **carbone** et les atomes **d'hydrogène qui sont liés à un atome de carbone** ne sont **pas écrits**.
- ✓ Les liaisons entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène ne sont pas représentées.
- ✓ La chaîne carbonée est représentée par **une ligne brisée**.
- ✓ Les liaisons entre un atome d'hydrogène et un atome autre que le carbone ne sont pas représentées mais l'atome d'hydrogène est écrit. Il est accolé à l'autre atome comme dans une formule semi-développée.

La formule topologique permet de représenter rapidement une molécule, surtout si celle-ci contient une longue chaîne carbonée.

Exemple :

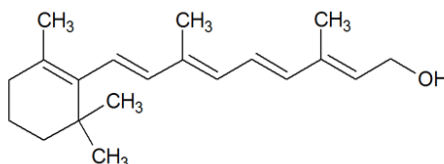


Tyrosine



Béta-carotène

Remarque : il est possible de rencontrer des formules topologiques dans lesquelles les groupements CH_3 placés en bout de chaîne sont indiqués en toutes lettres.

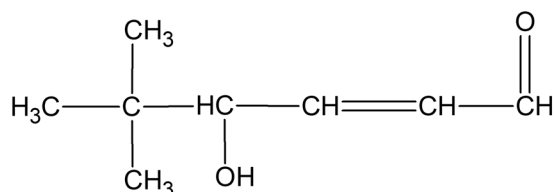


Vitamine A



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

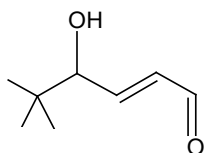
① Ecrivez la formule topologique de la molécule dont la formule semi-développée est écrite ci-dessous.



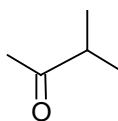
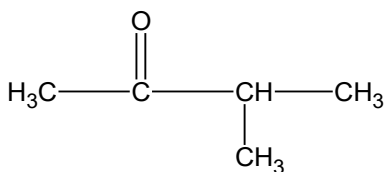
② Ecrivez la formule brute, la formule semi-développée et la formule topologique du 3-méthylbutan-2-one (ou 3-méthylbutanone).

Solution :

①



② Formule brute (on utilise une des formules ci-dessous) : **C₅H₁₀O**



L'ESSENTIEL

- Une molécule organique peut être représentée facilement en **formule topologique**.
- Dans une formule topologique :
 - ✓ La chaîne carbonée est représentée par une **ligne brisée**.
 - ✓ Les **atomes de carbone et les atomes d'hydrogène** qui sont liés à un carbone ne sont pas écrits.

02

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES ORGANIQUES

Squelette carboné insaturé linéaire

Des molécules, autres que les alcanes, se composent uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il s'agit de molécules dont le squelette carboné comporte une ou plusieurs **liaison(s) multiple(s)**.

✓ La molécule carbonée est alors **insaturée**.

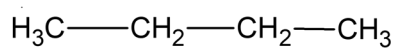
Une molécule qui possède une double liaison C=C est un **alcène**.

- ✓ Les atomes de carbone impliqués dans une double liaison sont reliés à 3 autres atomes.
- ✓ Un **alcène linéaire** composé de n atomes de carbone a pour formule brute : **C_nH_{2n}**.

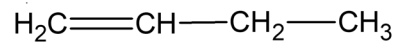


RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

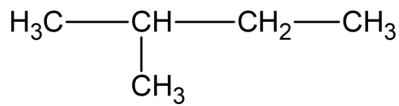
Soient les formules semi-développées de 6 molécules, dont 4 sont nommées :



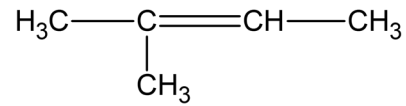
butane



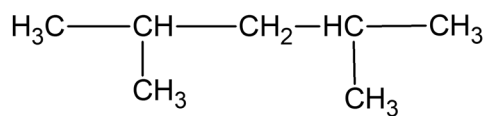
but-1-ène



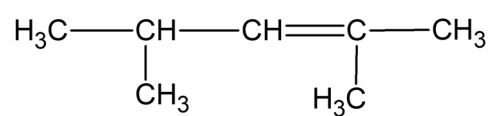
2-méthylbutane



2-méthylbut-2-ène



A



B

① Nommez la molécule A.

② En s'inspirant des 4 molécules nommées, nommez la molécule B.

③ En déduire une règle générale pour nommer un alcène.

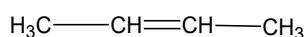
Solution :

- ① La chaîne carbonée la plus longue possède 5 atomes de carbone. Il y a 2 substituants méthyle en positions 2 et 4. La molécule A est le **2,4-diméthylpentane**.
- ② On numérote la chaîne de droite à gauche pour que la double liaison ait l'indice le plus petit, soit l'indice 2 porté par le premier atome de carbone de la double liaison. On remplace la terminaison « ane » par la terminaison « ène ». On obtient alors pour la molécule B : le **2,4-diméthylpent-2-ène**.
- ③ Pour nommer un alcène, on numérote la chaîne carbonée la plus longue contenant la double liaison de telle sorte que celle-ci porte l'indice le plus petit. On remplace la terminaison « ane » de l'alcane par la terminaison « ène », que l'on précède du numéro de la position de la double liaison (le plus petit indice d'un des carbones de la double liaison) placé entre deux tirets.

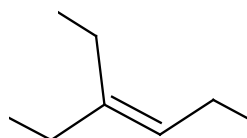
Pour nommer un alcène :

1. Identifier la chaîne carbonée linéaire la plus longue **contenant la double liaison**.
2. Identifier la **position de la double liaison**. Cet indice sera placé **entre deux tirets** juste avant la terminaison « ène » et doit être le plus petit possible.
3. **Nommer les substituants ou radicaux carbonés** sous forme de préfixes précédés de leur indice de position et suivis d'un tiret

Exemples :



but-2-ène

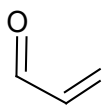


3-éthylhex-3-ène

Pour une molécule **qui possède à la fois un groupe caractéristique (ou fonction) et une double liaison :**

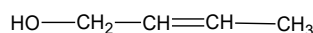
- ✓ La chaîne carbonée la plus longue **contenant le groupe caractéristique et la double liaison**, doit être numérotée de telle sorte que la **fonction ait l'indice le plus petit possible**.
- ✓ La terminaison « an » est remplacée par la terminaison « èn » précédée de l'indice de position de la double liaison mis entre deux tirets.
- ✓ Le **suffixe** correspond à **celui de la fonction** (famille de la molécule).

Exemples :

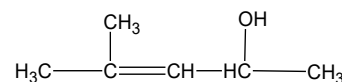


propène ou prop-2-ène

(la double liaison ne peut être qu'en position 2 donc il n'est pas obligatoire de préciser sa position)



but-2-èn-1-ol

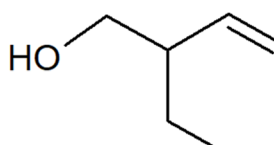


4-méthylpent-3-èn-2-ol



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

① On donne la formule topologique de la molécule suivante. Ecrivez sa formule semi-développée et sa formule brute puis la nommer.

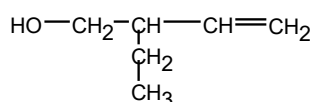


② Ecrivez la formule semi-développée et la formule topologique du 2-méthylpropène

③ Ecrivez la formule semi-développée et la formule topologique de l'acide 2-méthylbut-3-énoïque.

Solution :

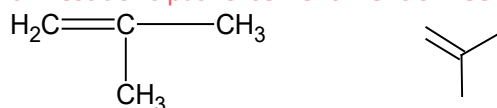
① Formule brute : $C_6H_{12}O$



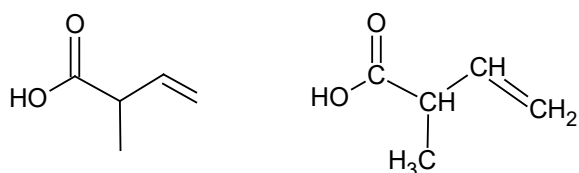
La chaîne carbonée la plus longue contenant la fonction OH et la double liaison, est constituée de 4 atomes de carbone. OH est en position 1 et le 1^{er} atome de carbone de la double liaison est en position 3. Un radical éthyl est placé en position 2.

⇒ Il s'agit du **2-éthylbut-3-èn-1-ol**

② Le premier atome de carbone de la double liaison est forcément en position 1 dans cette molécule. Celle-ci n'est donc pas forcément mentionnée dans le nom de la molécule (comme c'est le cas ici)



② le premier atome de carbone de la double liaison est en position 3. La fonction acide carboxylique est obligatoirement en position 1. Un radical méthyle est en position 2.





L'ESSENTIEL

- Une molécule composée d'atomes de carbone et d'hydrogène et possédant une double liaison C=C est un **alcène**.
 - ✓ Le squelette carboné est insaturé.
 - ✓ La formule brute d'un alcène linéaire à n atomes de carbone est C_nH_{2n} .
- Pour nommer un alcène, la terminaison « **ène** » remplace la terminaison « ane » et **l'indice le plus bas parmi les deux atomes de carbone impliqués** dans la liaison double est placé avant **entre deux tirets**.
 - ✓ En présence d'un groupe caractéristique, le « e » de la terminaison est remplacé par le suffixe associé à la famille de la molécule.

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES ORGANIQUES

Squelette carboné cyclique

Certains alcanes et alcènes sont linéaires alors que d'autres sont **cycliques**.

Si le cycle contient n atomes de carbone et s'il est uniquement formé de liaisons simples C-C (sans substituant), sa formule brute est C_nH_{2n} .

Si le cycle contient n atomes de carbone et x liaisons doubles C=C (sans substituant), sa formule brute est C_nH_{2n-2x} .

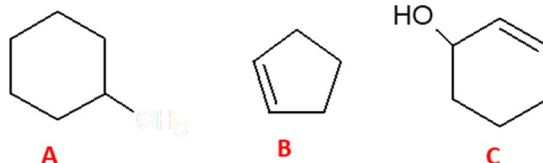


RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

La formule brute d'une molécule cyclique est celle de la molécule linéaire associée, à laquelle on ajoute le préfixe « cyclo ». En présence d'un groupe caractéristique porté par un des atomes de carbone du cycle, la numérotation des atomes commencera à partir du carbone porteur du groupe caractéristique. Sinon, la numérotation commencera à partir du carbone porteur d'un radical.

Le sens de la numérotation et les règles de numérotation en présence de plusieurs radicaux (ou substituants) sont les mêmes que celles des alcanes linéaires.

Nommez les molécules A, B et C suivantes.



Solution :

A = cycle à 6 atomes de carbone avec un radical méthyl (forcément en position 1) \Rightarrow **1-méthylcyclohexane** (ou méthylcyclohexane)

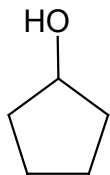
B = cycle à 5 atomes de carbone avec une double liaison (forcément en position 1) \Rightarrow **cyclopentène**

C = cycle à 6 atomes de carbone avec un groupement OH en position 1 et une double liaison en position 2 \Rightarrow **cyclohex-2-èn-1-ol**

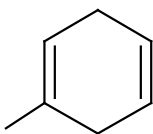
Pour nommer une molécule cyclique :

1. Calculer le nombre d'atomes de carbone présents dans le cycle.
2. Par ordre de priorité, la numérotation du cycle débutera sur l'atome de carbone porteur d'un groupe caractéristique (s'il y en a), sinon sur celui porteur d'une double liaison, sinon sur celui porteur d'un substituant.
3. Identifier la position du groupe fonctionnel, des doubles liaisons et/ou des substituants.
4. Nommer la molécule avec la même méthode que pour une molécule linéaire en ajoutant le **terme « cyclo » devant** celui le nom de l'alcane ou de l'alcène linéaire possédant le même nombre d'atomes de carbone que le cycle.

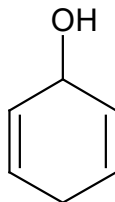
Exemples :



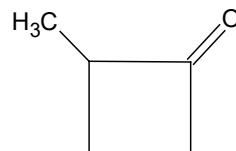
cyclopentanol



1-méthylcyclohex-1,4-diène



cyclohex-2,5-diène-1-ol



2-méthylcyclobutanone



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

① Donnez la formule topologique du cyclopropane.

② Donnez la formule topologique du cyclopentanone.

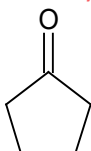
③ Donnez la formule topologique du 3-méthylcyclohexène.

Solution :

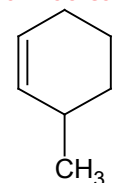
① Le cyclopropane est un cycle à 3 atomes de carbone.



② Le cyclopentanone est un cycle à 5 atomes de carbone possédant une fonction cétone.



③ Le 3-méthylcyclohexène est un cycle à 6 atomes de carbone avec une double liaison C=C en position 1 et un radical méthyl en position 3.





L'ESSENTIEL

- Certains alcanes et alcènes sont **cycliques**.
- ✓ Un **alcane cyclique** qui contient n atomes de carbone a pour formule brute C_nH_{2n} .
- ✓ Un **alcène cyclique** qui contient n atomes de carbone a pour formule brute C_nH_{2n-2} .
- Le nom de la molécule cyclique est celui de l'alcane ou de l'alcène linéaire correspondant, précédé du **préfixe « cyclo »**.



POUR ALLER PLUS LOIN

Le benzène est un liquide incolore, volatil, inflammable et très cancérigène. Autrefois, le benzène était très utilisé comme réactif dans diverses synthèses organiques. De nos jours, il est encore utilisé en tant que solvant dans les laboratoires de recherche ou en tant qu'intermédiaire de synthèse.

Le benzène est une molécule cyclique à 6 atomes de carbone comportant 3 liaisons doubles C=C en alternance avec 3 liaisons simples. Le cercle formé par les 6 atomes de carbone est alors plan. Sa formule brute est C_6H_6 . La détermination de la structure du benzène a pris plus d'un siècle.

C'est Kékulé en 1872 qui proposa une représentation plus réaliste par rapport à ses propriétés : les 6 liaisons entre les atomes de carbone sont équivalentes car les liaisons simples et doubles s'échangent par déplacement de doublets d'électrons.

🔗 Visualisez la vidéo intitulée « Kékulé et le benzène » situé sur le site [mediachimie.org](https://www.mediachimie.org), et dont le lien est mentionné ci-dessous.

<https://www.mediachimie.org/ressource/kekul%C3%A9-et-le-benz%C3%A8ne>



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES ORGANIQUES

Esters, amides et halogénoalcanes



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Afin d'en savoir plus sur les familles fonctionnelles suivantes : esters, amides et halogénoalcanes, on effectue une recherche internet nous donnant les informations suivantes :

Ester : groupement caractéristique formé d'un atome de carbone lié simultanément à un atome d'oxygène par une double liaison et à un groupement alkoxy (groupement alkyle lié à un oxygène). Les esters sont des dérivés des acides carboxyliques. Ils résultent généralement de l'action d'un alcool sur ces acides avec élimination d'eau. Les esters ont souvent une odeur agréable et sont souvent à l'origine de l'arôme naturel des fruits. Ils sont aussi beaucoup utilisés pour les arômes synthétiques et dans la parfumerie.

Amide : composé organique dérivé d'un acide carboxylique qui possède un atome d'azote lié à son groupe carbonyle. Selon le nombre de substituant porté par l'azote, un amide peut être non substitué, monosubstitué ou disubstitué. Les amides sont responsables de la liaison entre les acides aminés qui forment les protéines.

Halogénoalcane : alcane dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par des atomes d'halogène (fluor, chlore, brome, iode). Un halogénoalcane peut être mono s'il comporte un seul atome d'halogène, ou polysubstitué s'il comporte au moins deux atomes d'halogène substituant les atomes d'hydrogène. Certaines familles d'halogénoalcane ne comportent qu'un seul type d'halogène alors que d'autres en comportent plusieurs. Les halogénoalcane sont utilisés en tant que gaz propulseur dans les aérosols, liquides frigorigènes, solvants industriels ...

↪ A l'aide des définitions données, répondre aux questions ci-dessous (dans les formules semi-développées, on notera R_1 , R_2 , R_3 ... les chaînes carbonées ou groupements alkyles lorsqu'il y en a plusieurs dans une même molécule. On notera X un atome d'halogène).

① Donnez la formule semi-développée générale d'un ester.

② Quelle propriété des esters est à l'origine de leur utilisation en parfumerie ?

③ Donnez les formules semi-développées générales d'un amide non substitué, monosubstitué et disubstitué.

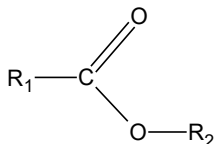
④ Les amides jouent un rôle en biochimie. Expliquez.

⑤ Donnez la formule semi-développée générale d'un halogénoalcane monohalogéné.

⑥ Citez des exemples d'utilisation des halogénoalcane.

Solution :

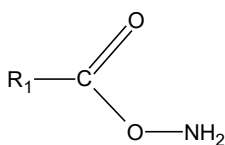
① D'après les informations données, un ester comporte un atome de carbone lié à un atome d'oxygène par une double liaison et à un groupement de type $-O-R_2$. Un ester est formé à partir d'un acide carboxylique R_1-COOH et d'un alcool R_2-OH . On en déduit donc la formule semi-développée suivante :



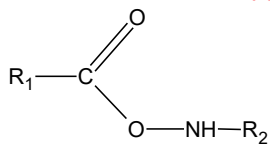
② Les esters ont souvent **une odeur agréable** ; ce qui explique leur utilisation en parfumerie.

③ D'après les informations données, un amide dérive d'un acide carboxylique R_1COOH et possède un atome d'azote lié à $C=O$. Dans un amide non substitué, l'atome d'azote est lié à 2 atomes d'hydrogène. Dans un amide monosubstitué, l'atome d'azote porte un substituant et 1 atome d'hydrogène. Dans un amide disubstitué, l'atome d'azote porte deux substituants et pas d'atome d'hydrogène.

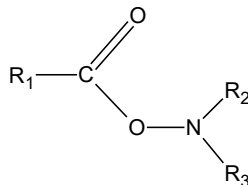
On en déduit donc les formules semi-développées suivantes :



Amide non substitué



Amide monosubstitué



Amide disubstitué

④ Les amides sont responsables de la **liaison entre les acides aminés** qui forment les protéines.

⑤ D'après les informations données, un halogénoalcane est un alcane dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène ont été substitués par un ou plusieurs atomes d'halogène.

La formule semi-développée d'un halogénoalcane monohalogéné est : R_1-X .

⑥ Les halogénoalcane peuvent être utilisés en tant que gaz propulseur dans les aérosols, solvant, liquide frigorifique...

↳ Les halogénoalcane

Les halogénoalcane sont des molécules organiques constituées d'une **chaîne carbonée et d'un ou plusieurs atome(s) d'halogène lié(s) à un atome de carbone**. Par rapport à un alcane, l'atome d'halogène prend la place d'un atome d'hydrogène.

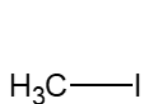
- ✓ L'atome d'halogène que l'on notera X peut être du **fluor (F), du brome (Br), du chlore (Cl) ou de l'iode (I)**.
- ✓ Un halogénoalcane possédant un seul atome d'halogène est monohalogéné.

La **formule semi-développée** générale d'un halogénoalcane monohalogéné est : $R-X$ (R = chaîne carbonée).

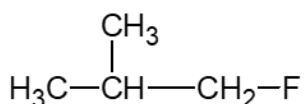
Nom d'un halogénoalcane (X = halogène) : **Position des ramifications – Nom des ramifications - Position de X – Nom de X avec une terminaison « o » accolé au nom de la chaîne principale** (terminaison « ane »).

- ✓ La présence de l'atome d'halogène est indiquée par un **préfixe** correspondant au nom de l'halogène mais avec la **terminaison « o »**. Ce préfixe est **précédé de la position** de l'halogène sur la chaîne carbonée suivie d'un tiret.
- ✓ Si l'halogénoalcane contient des ramifications, leurs positions et leurs noms viendront **juste avant** la position et le préfixe correspondant à l'atome d'halogène, donc en premier.
- ✓ Le nom de la chaîne carbonée principale (chaîne carbonée la plus longue et contenant l'atome d'halogène) est celui de l'alcane correspondant.
- ✓ En présence d'une autre fonction dans la molécule, la terminaison « an » sera associée au suffixe qui correspond à celui de la fonction. Au niveau de la numérotation de la chaîne carbonée, c'est cette fonction (et non l'atome de carbone porteur de l'halogène) qui aura l'indice de position le plus petit possible.

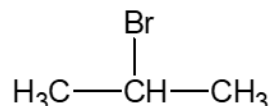
Exemples :



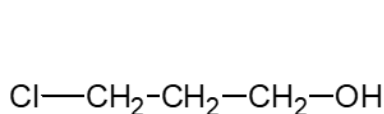
iodométhane



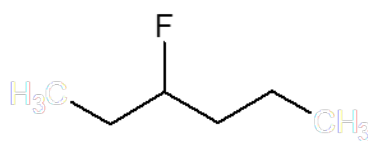
2-méthyl-1-fluoropropane



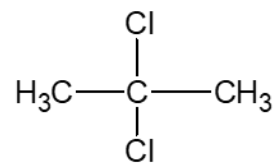
2-bromopropane



3-chloropropan-1-ol



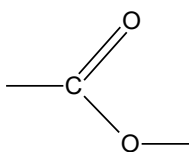
3-fluorohexane



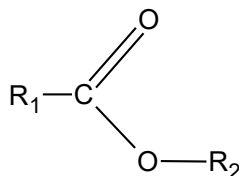
2,2-dichloropropane

↳ Les esters

- Les esters sont des molécules organiques dont le **groupe caractéristique** est le suivant :

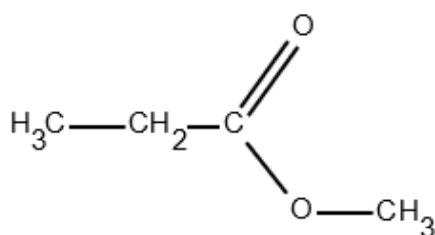


- ✓ L'atome de carbone a une structure trigonale. Il est lié à deux atomes d'oxygène, respectivement par une double liaison et une simple liaison.
- ✓ L'atome d'oxygène lié au carbone par une liaison simple est également relié à un groupement alkyle.

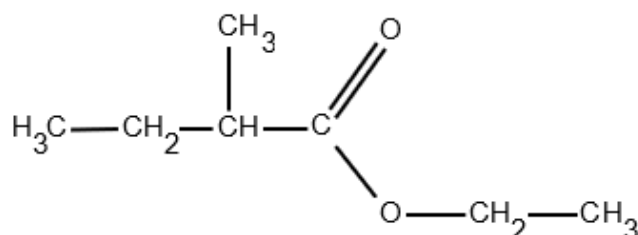


- Le nom d'un ester comporte **deux termes** séparés par « de » :
 - ✓ Le premier terme désigne la **chaîne carbonée principale** (R_1) **dérivant de l'acide carboxylique** et lié à l'atome de carbone du groupe caractéristique. Le suffixe « oïque » de l'acide carboxylique est remplacé par le **suffixe « oate »**.
 - ⇒ En présence de substituant sur R_1 , cette chaîne sera numérotée **à partir de l'atome de carbone du groupe caractéristique**.
 - ✓ Le second terme correspond au nom du **groupement alkyle lié à l'atome d'oxygène** (R_2) avec la **terminaison « yle »**.
 - ⇒ En présence de substituant sur R_2 , cette chaîne sera numérotée **à partir de l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène**.

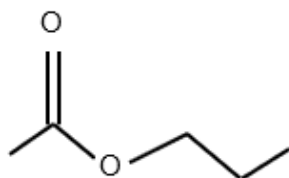
Exemples :



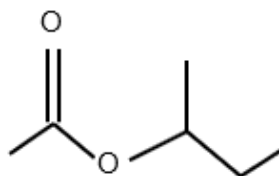
Propanoate de méthyle



2-méthylbutanoate d'éthyle



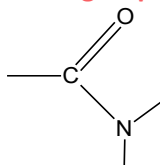
Ethanoate de propyle



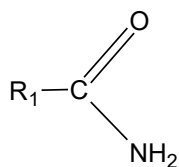
Ethanoate de 1-méthylpropyle

↪ Les amides

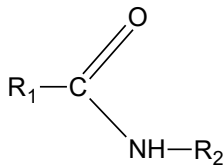
- Les amides sont des molécules organiques dont le **groupe caractéristique** est le suivant :



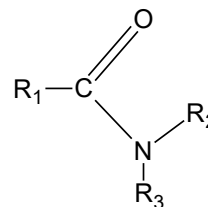
- ✓ L'atome de carbone a une structure trigonale. Il est lié à un atome d'oxygène par une liaison double, et à un atome d'azote par une liaison simple.
- ✓ L'atome d'azote est également relié à 2 atomes d'hydrogène, ou à 1 atome d'hydrogène et à un groupement alkyle, ou à 2 groupements alkyles.



Amide non substitué



Amide monosubstitué

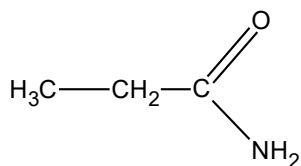


Amide disubstitué

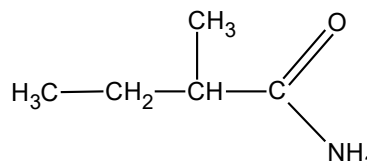
- Nom d'un amide :

- ✓ Le nom d'un amide non substitué est celui de la chaîne carbonée sans le « e » final, suivi du **suffixe « amide »**.
⇒ En présence de substituant sur R_1 , cette chaîne sera numérotée **à partir de l'atome de carbone du groupe caractéristique**.
- ✓ Pour un amide substitué, les substituants portés par l'atome d'azote seront indiqués en préfixe par le terme « **N-alkyl** » pour un amide monosubstitué, ou par le terme « **N-alkyl1-N-alkyl2** » pour un amide disubstitué.
⇒ La chaîne des substituants sera numérotée **à partir de l'atome d'azote**.

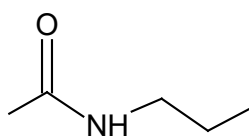
Exemples :



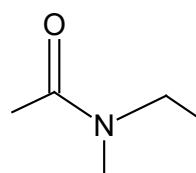
Propanamide



2-méthylbutanamide



N-propyléthanamide

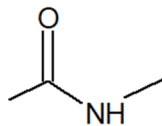
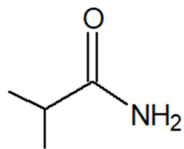
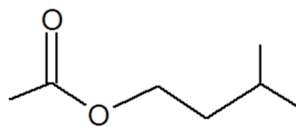
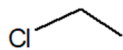


N-éthyl-N-méthyléthanamide



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

① Donnez le nom des molécules suivantes représentées en formule topologique.



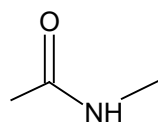
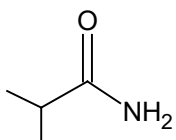
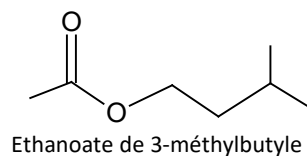
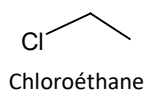
② Donnez la formule topologique des trois molécules suivantes :
2-méthyl-2-fluorobutane ;

méthanoate d'éthyle ;

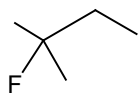
2,2-diméthylpropanamide.

Solution :

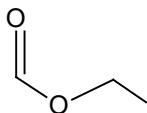
①



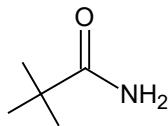
②



2-méthyl-2-fluorobutane



Méthanoate d'éthyle



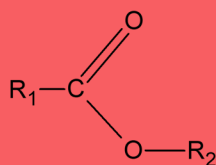
2,2-diméthylpropanamide



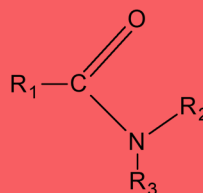
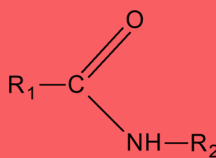
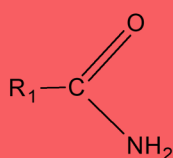
L'ESSENTIEL

- Les halogénoalcane sont constitués d'une **chaîne carbonée** et d'un ou plusieurs **atome(s) d'halogène lié(s) à un atome de carbone**.
 - ✓ L'atome d'halogène (noté X) est un atome de fluor (F), de brome (Br), de chlore (Cl) ou d'iode (I).
 - ✓ Formule semi-développée = R-X (R = chaîne carbonée).
 - ✓ Nom (exemple si X = Br) = position de Br – bromo – nom de la chaîne carbonée (terminaison « ane »).
→ En présence de radicaux sur la chaîne carbonée, ils seront placés en préfixe.

- Les esters sont des molécules organiques du type (R_1 et R_2 = chaînes carbonées) :



- ✓ Le premier terme du nom d'un ester est le nom de la **chaîne carbonée principale** (R_1) avec le suffixe « oate »
- ✓ Le second terme du nom d'un ester est le nom du **groupement alkyle lié à l'atome d'oxygène** (R_2) avec la **terminaison « yle »**.
- Les amides sont des molécules organiques du type :



- ✓ Le nom d'un amide non substitué est celui la chaîne carbonée sans le « e » final, suivi du **suffixe « amide »**.
- ✓ Pour un amide substitué, les substituants portés par l'atome d'azote seront indiqués en préfixe par le (ou les) terme(s) « N-alkyl » (placés à la suite si 2 substituants sont présents).

05

STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES ORGANIQUES

Isomérie de constitution

Deux molécules sont des isomères si elles ont **même formule brute mais ne sont pas superposables**. Dans le cas de l'isomérie de constitution, les isomères ont **même formule brute mais l'enchaînement des atomes est différent**.



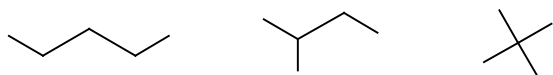
RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

① Soit une molécule de formule brute C_5H_{12} . Représentez les formules topologiques des molécules possédant cette formule brute. Les molécules représentées sont des isomères de squelette.

② Soit une molécule de formule brute C_3H_6O . Représentez les formules semi-développées de molécules possédant cette formule brute : un alcool cyclique, un aldéhyde et une cétone sont attendus (remarque : d'autres molécules que celles demandées possèdent cette formule brute).

Solution :

① C_5H_{12} correspond à la formule brute d'un alcane. Il peut s'agir des 3 molécules suivantes :



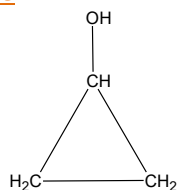
② Commençons par représenter un alcool possédant 3 atomes de carbone : $CH_3-CH_2-CH_2-OH$. Sa formule brute est : C_3H_8O . Par rapport à la formule brute donnée dans l'énoncé, l'alcool représenté comporte 2 atomes d'hydrogène en trop.

Concernant la molécule de formule brute C_3H_6O :

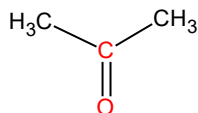
⇒ Il peut s'agir d'une molécule cyclique à 3 atomes de carbone.

⇒ Il peut s'agir d'une molécule linéaire qui possède une double liaison $C=O$ caractéristique de la famille des cétones ou des aldéhydes.

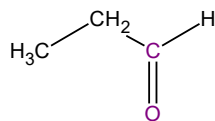
• S'il s'agit d'un alcool cyclique :



• S'il s'agit d'une cétone :

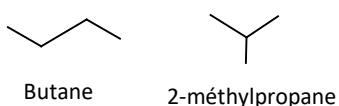


• S'il s'agit d'un aldéhyde :



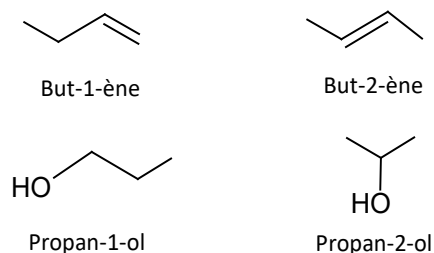
Isomères de squelette ou de chaîne : l'isomérisie de squelette concerne les molécules de **même formule brute et dont le squelette carboné est différent**.

Exemple :



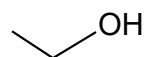
Isomères de position : l'isomérisie de position concerne les molécules qui possèdent la **même formule brute et le même squelette carboné, et dont la position de la fonction diffère** (ou de la double liaison s'il s'agit d'un alcène).

Exemples :

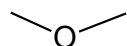


Isomères de fonction : l'isomérisie de fonction concerne les molécules qui possèdent la **même formule brute et qui diffèrent par leur fonction** (ou famille fonctionnelle).

Exemple :



Alcool



Etheroxyde

Isomères d'insaturation : l'isomérisation d'insaturation concerne les molécules qui possèdent la **même formule brute et qui ont des insaturations différentes**.

Exemples :



Propène



Cyclopropane



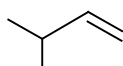
JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

① Ecrivez la formule brute et la formule topologique du 3-méthylbut-1-ène ainsi que ses deux isomères de position.

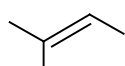
② Ecrivez la formule brute et la formule topologique de l'acide éthanoïque ainsi que son isomère de fonction.

Solution :

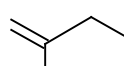
① Formule brute : C_5H_{10}



3-méthylbut-1-ène

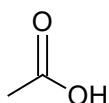


2-méthylbut-2-ène

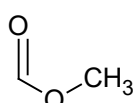


2-méthylbut-1-ène

② Formule brute : $C_2H_4O_2$



Acide éthanoïque



Méthanoate de méthyle



L'ESSENTIEL

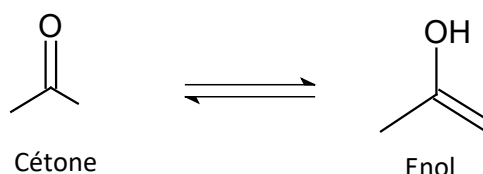
➤ Deux molécules sont des isomères de constitution si elles ont **même formule** mais un **enchaînement d'atomes différent**.

Différents types d'isomérisation de constitution :

- ✓ **L'isomérisation de squelette ou de chaîne** : les molécules isomères ont un **squelette carboné différent**.
- ✓ **L'isomérisation de position** : les molécules isomères diffèrent par la **position de la fonction** ou d'une double liaison.
- ✓ **L'isomérisation de fonction** : les molécules isomères diffèrent par leur **type de fonction** (ou famille fonctionnelle).
- ✓ **L'isomérisation d'insaturation** : les molécules isomères ont des insaturations différentes.

POUR ALLER PLUS LOIN...

↪ Il existe un autre type d'isomérisation de constitution appelé **tautomérisation**. Celui-ci est lié à l'existence d'un **équilibre** entre une cétone et une famille de molécule appelée **énol** (voir exemple ci-dessous). Cet équilibre est **fortement déplacé** dans le sens de formation de la cétone. Les deux composés, énol et cétone, sont des isomères de position par tautomérisation ou tautomères.



STRUCTURE ET PROPRIÉTÉS DES MOLÉCULES ORGANIQUES

Les polymères

Un polymère est une **molécule de grande dimension ou macromolécule** aux propriétés physiques et mécaniques intéressantes.

Les polymères font partie de notre quotidien car ils sont les constituants des fibres textiles et de nos objets en plastique.

Il existe deux grandes familles de polymères : les **polymères naturels** et les **polymères synthétiques**.

- ✓ Les **polymères naturels proviennent du monde animal ou végétal**. Parmi eux, on peut citer la cellulose, principal constituant du coton, le collagène, l'amidon, la soie...
- ✓ Les polymères synthétiques **sont fabriqués par l'homme**. Ils sont à l'origine de la création de matériaux aux propriétés nouvelles. Parmi eux, on peut citer les polyesters et polyamides qui entrent dans la composition de certains vêtements synthétiques, le polyéthylène qui est le composant d'objets en plastique, le poly(téréphtalate d'éthylène) qui est le composant de bouteilles en plastique...

Exemple : le **Téflon** est le nom de marque du **tétrafluoroéthylène**. Le **Goretex®**, tissu breveté en 1969 et qui présente l'avantage d'être à la fois **imperméable et respirant**, incorpore du **Téflon**.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Le polyéthylène est le polymère « le plus simple ». Il se compose d'une longue chaîne de « CH₂ » liés entre eux. Il est par exemple le composant des sacs plastiques. Il est synthétisé par une réaction dite de polymérisation, à partir d'un motif qui se répète de nombreuses fois. La molécule de départ est un alcène appelée monomère, possédant deux atomes de carbone dans le cas de la formation de polyéthylène.

① Représentez le polyéthylène en formule semi-développée.

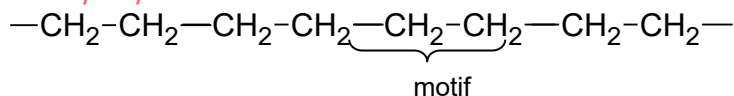
② Par quelle réaction le polyéthylène est-il obtenu ?

③ Comment nomme-t-on la molécule à l'origine de la formation d'un polymère ?

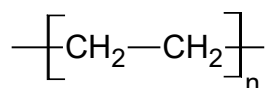
④ Représentez la formule semi-développée de la molécule à l'origine de la formation du polyéthylène.

Solution :

① Polyéthylène :



ou



② Le polyéthylène est obtenu par une réaction de **polymérisation**.

③ La molécule réactive dans une réaction de polymérisation est un **monomère**.

④ Le monomère qui entre dans la synthèse du polyéthylène est un alcène à deux atomes de carbone. Il s'agit donc de l'**éthène** $\text{CH}_2=\text{CH}_2$.

Un polymère est une grande molécule dans laquelle **un motif de base se répète un grand nombre de fois**.

La synthèse d'un polymère ou **polymérisation** est une réaction chimique au cours de laquelle des petites molécules, appelées **monomères**, réagissent entre elles.

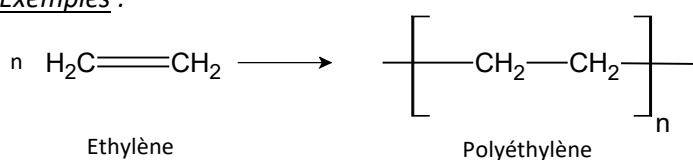
La réaction nécessite généralement un catalyseur et des conditions de température et de pression adaptées pour amorcer la transformation.

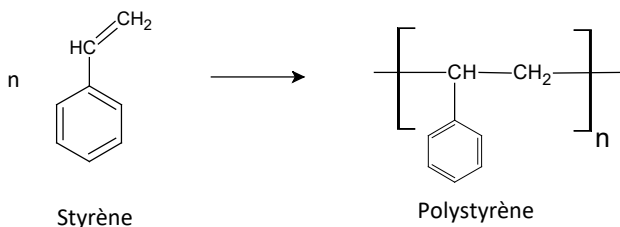
Les motifs se relient entre eux par des liaisons covalentes.

Dans le cas où le polymère se forme par la réaction entre deux monomères différents ou **comonomères**, le motif correspond à l'association des deux molécules.

Remarque : il existe deux types de réaction de polymérisation selon la manière dont les monomères vont s'assembler : la polyaddition ou la polycondensation (nous ne rentrerons pas dans les détails).

Exemples :





JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

On donne dans le tableau suivant des exemples de polymères. Pour chacun d'entre eux, identifiez le motif et la formule du (ou des) monomère(s) associé(s). Complétez les deux dernières lignes de chaque tableau.

Nom	Polychlorure de vinyle (PVC)
Exemples d'utilisation	<ul style="list-style-type: none"> - PVC rigide : tuyaux de canalisation, carte de crédit - PVC souple : sols plastiques, plafonds tendus
Formule semi-développée	
Motif	
Monomère(s)	

Nom	Polypropylène
Exemples d'utilisation	- Pièces moulées dans l'automobile, emballages alimentaires, pailles
Formule semi-développée	
Motif	
Monomère(s)	

Nom	Nylon (polyamide)
Exemples d'utilisation	- Constituant des toiles de parachute, industrie textile
Formule semi-développée	$\left[\text{NH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - (\text{CH}_2)_4 - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$
Motif	
Monomère(s)	2 monomères dont 1 diacide carboxylique

Solution

Nom	Polychlorure de vinyle (PVC)
Exemples d'utilisation	- PVC rigide : tuyaux de canalisation, carte de crédit - PVC souple : sols plastiques, plafonds tendus
Formule semi-développée	$\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]_n$
Motif	$-\text{CH}_2 - \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$
Monomère(s)	$\text{H}_2\text{C} = \overset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{CH}}}$
Nom	Polypropylène
Exemples d'utilisation	- Pièces moulées dans l'automobile, emballages alimentaires, pailles
Formule semi-développée	$\left[\text{CH}_2 - \overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{ }{\text{CH}}} \right]_n$
Motif	$-\text{CH}_2 - \overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{ }{\text{CH}}}-$
Monomère(s)	$\text{H}_2\text{C} = \overset{\text{H}_3\text{C}}{\underset{ }{\text{CH}}}$

Nom	Nylon (polyamide)
Exemples d'utilisation	- Constituant des toiles de parachute, industrie textile
Formule semi-développée	$\left[\text{NH} - (\text{CH}_2)_4 - \text{NH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \right]_n$
Motif	$\text{---NH---}(\text{CH}_2)_4\text{---NH---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---}(\text{CH}_2)_4\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---}$
Monomère(s)	<p>2 monomères dont 1 diacide carboxylique</p> $\text{H}_2\text{N---}(\text{CH}_2)_4\text{---NH}_2$ <p>ET</p> $\text{HO---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---}(\text{CH}_2)_4\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C---OH}$



L'ESSENTIEL

- Un polymère est une **molécule de grande dimension** dans laquelle **un motif de base se répète un grand nombre de fois**.
- Il existe deux grandes familles de polymères :
 - ✓ Les **polymères naturels** proviennent du monde animal ou végétal.
 - ✓ Les **polymères synthétiques** sont fabriqués par l'homme.
- La synthèse d'un polymère ou **polymérisation** est une réaction chimique au cours de laquelle des petites molécules, appelées **monomères**, réagissent entre elles.
 - ✓ Les **motifs se relient** entre eux par des liaisons covalentes.
 - ✓ Le polymère se forme soit à **partir d'un seul type de monomère**, soit à partir de **deux monomères différents**.



POUR ALLER PLUS LOIN

Ramène tes sciences – Synthèse du Nylon à partir du chlorure d'adipoyle

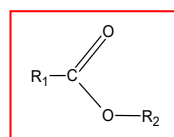
Visualisez la vidéo de synthèse du nylon qui s'effectue simplement au laboratoire en utilisant le lien indiqué ci-dessous. La vidéo se situe en bas de la page qui s'affiche.

<https://ramenetessciences.wordpress.com/2017/06/20/la-synthese-du-nylon-a-partir-du-chlorure-dadipoyle/>

LE TEMPS DU BILAN

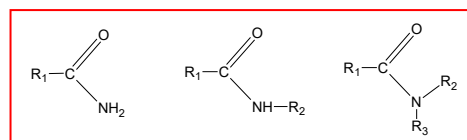
- Dans la représentation d'une molécule organique en **formule topologique**, la **chaîne carbonée** est représentée par une **ligne brisée** et les atomes de **carbone et d'hydrogène** qui sont liés à un carbone ne sont pas écrits.
- Une molécule composée d'atomes de **carbone et d'hydrogène** et possédant une **double liaison C=C** est un **alcène**. Le squelette carboné est alors **insaturé**.
 - ✓ Le nom d'un alcène se termine par « **ène** » précédé de l'**indice de position de la double liaison** qui doit être **le plus petit possible** en l'absence de groupe caractéristique dans la molécule. En présence d'un **groupe caractéristique**, l'**indice le plus petit possible** doit lui être attribué et le « e » de la terminaison est remplacé par le **suffixe associé à la famille** de la molécule.
- Certains alcanes et alcènes sont **cycliques**.
 - ✓ Formules brutes générales : C_nH_{2n} pour un alcane cyclique ; C_nH_{2n-2} pour un alcène cyclique.
 - ✓ Le nom de la molécule cyclique est celui de l'alcane ou de l'alcène linéaire précédé du **préfixe « cyclo »**.
- Les **halogénoalcanes** sont constituées d'une chaîne carbonée (notée R) et d'un ou plusieurs atome(s) d'halogène (noté(s) X) lié(s) à un atome de carbone.
 - ✓ **Formule semi-développée** = R-X (R = chaîne carbonée).
 - ✓ **Nom** (exemple si X = brome sur le carbone 2 et R = chaîne à 3 atomes de carbone) = **2-bromopropane**.

- Les **esters** sont des molécules organiques du type :



- ✓ **Nom** : 1^{er} terme du nom = **nom chaîne carbonée principale (R₁)** avec le suffixe « **oate** » ; 2^{ème} terme du nom = **nom du groupement alkyle lié à l'atome d'oxygène (R₂)** avec la terminaison « **yle** ».

- Les **amides** sont des molécules organiques du type :



Nom : chaîne carbonée sans le « e » final, suivi du **suffixe « amide »**. Si l'atome d'azote est substitué, le terme « **N-alkyl** » associé à chaque substituant précède le nom de la chaîne.

- Deux molécules sont des isomères de constitution si elles ont même formule mais un enchaînement d'atomes différent.
 - ✓ **Isomérisation de squelette ou de chaîne** : squelette carboné différent.
 - ✓ **Isomérisation de position** : position de la fonction ou d'une double liaison différente ; même squelette carboné
 - ✓ **Isomérisation de fonction** : famille fonctionnelle différente ; même squelette carboné
 - ✓ **Isomérisation d'insaturation** : insaturation différente
- Un polymère est une molécule de **grande dimension** dans laquelle un **motif de base se répète** un grand nombre de fois.
 - ✓ Les polymères **naturels** proviennent du monde animal ou végétal et les polymères **synthétiques** sont fabriqués par l'homme.
 - ✓ La **polymérisation** est une réaction chimique au cours de laquelle des monomères, identiques ou non, **réagissent entre eux**. Les motifs se relient entre eux par des liaisons covalentes.

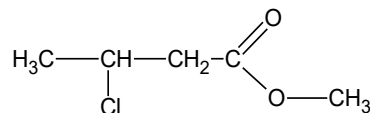
Abordons maintenant une série d'exercices, afin de vérifier vos connaissances. Les exercices ont été classés dans un ordre d'approfondissement croissant. Les réponses aux exercices se trouvent en fin de manuel.

EXERCICE

01

Dans les questions suivantes, trouvez la seule proposition fautive.

1 – La molécule représentée ci-dessous possède les fonctions suivantes :



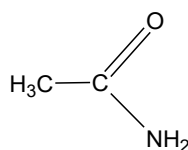
- a) Cétone.
- b) Ester.
- c) Halogénoalcane.

2 – Dans l'écriture topologique d'une molécule :

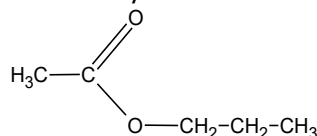
- a) Le symbole C des atomes de carbone n'est pas écrit.
- b) Les atomes de carbone sont reliés entre eux par une ligne brisée.
- c) Aucun atome d'hydrogène ne doit être écrit.
- d) Les atomes d'hydrogène qui sont liés aux atomes de carbone n'apparaissent pas.

3 – A propos des familles fonctionnelles :

- a) -COOH est le groupe caractéristique d'un acide carboxylique.
- b) $\text{CH}_3\text{-Br}$ est un halogénoalcane appelé bromométhane.
- c) La molécule suivante est un amide.



- d) La molécule suivante est le propanoate d'éthyle.



4- Isomérisie :

- a) Deux isomères ont même formule brute.
- b) Deux isomères de position ont une chaîne carbonée de même longueur.
- c) Deux isomères de fonction diffèrent par la position de leur fonction sur la chaîne carbonée.
- d) Le propane et le propène ne sont pas des molécules isomères.

5- Les polymères synthétiques :

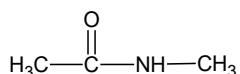
- a) sont synthétisés par l'homme par une réaction de polymérisation.
- b) se forment toujours à partir d'un monomère qui réagit sur lui-même.
- c) sont des molécules de très grande taille aux propriétés intéressantes.
- d) sont constitués d'un motif de base qui se répète de nombreuses fois.

EXERCICE

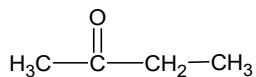
02

A quelle famille fonctionnelle appartient les composés organiques suivants ?

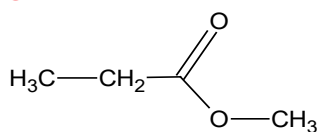
1-



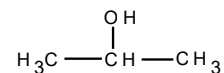
2-



3-



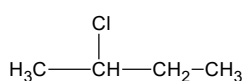
4-



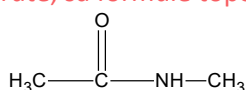
EXERCICE

03

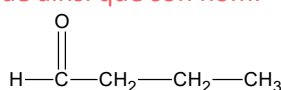
On considère les molécules représentées ci-dessous en formule semi-développée. Pour chacune d'entre elles, écrivez sa formule brute, sa formule topologique ainsi que son nom.



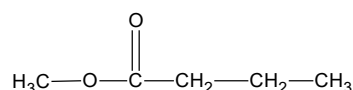
1



2



3

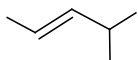


4

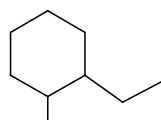
EXERCICE

04

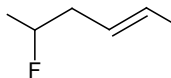
1- Donnez le nom des molécules A, B, C, D et E représentées en formule topologique.



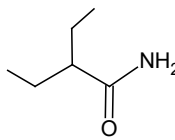
A



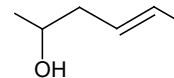
B



C



D



E

2- Les molécules C et E sont-elles des isomères de fonction ? Justifiez.

EXERCICE

05

Donnez la formule semi-développée et la formule topologique des molécules suivantes :

1- but-3-èn-2-one

2- N-méthyl-N-propyléthanamide

3- Méthanoate de 1-méthylpropyle

4- Trichlorométhane

EXERCICE

06

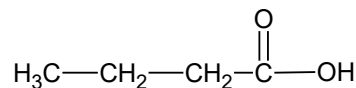
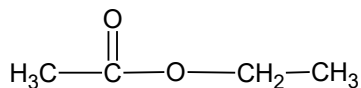
1- Nommez les isomères de constitution associés à la formule brute C_4H_8 et les représentez en formule topologique.

2- Identifiez le ou les type(s) d'isomérisation de constitution qu'il existe entre ces molécules.

EXERCICE

07

Soient les deux molécules suivantes :



1- Nommez ces deux molécules.

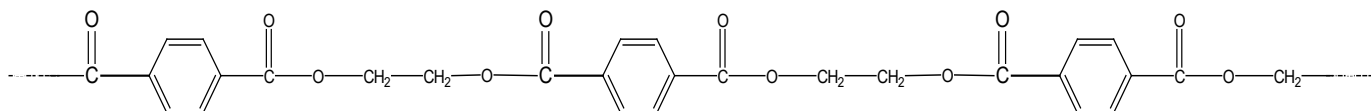
2- Ces molécules sont-elles isomères ? Justifiez.

3- Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre ces molécules ? Justifiez.

EXERCICE

08

Soit le polytétraphtalate d'éthylène ou PET utilisé dans la fabrication de certaines bouteilles d'eau. Sa formule semi-développée est la suivante (les pointillés indiquent que la chaîne se poursuit car le motif se répète de nombreuses fois).



1- Identifiez le motif du polymère.

2- Ce polymère est-il naturel ou synthétique.

EXERCICE

09

D'après baccalauréat 2014, Asie

Document 1

L'origine des molécules prébiotiques dont l'évolution chimique aurait conduit aux polymères aujourd'hui caractéristiques de la vie, comme les polynucléotides et les protéines, n'est pas connue. Diverses hypothèses ont été formulées. Les premières molécules organiques auraient pu se former sur la Terre par réactions

chimiques entre certains constituants de l'atmosphère primitive dissous dans l'eau. Diverses expériences ont en effet montré la possibilité de synthèse de constituants organiques à partir des composants de l'atmosphère primitive. Les premières molécules organiques auraient pu aussi se former au fond des océans au niveau des sources hydrothermales où on a en effet montré expérimentalement la possibilité de synthèse de substances organiques à partir de composés soufrés et d'oxydes de carbone. Enfin, elles auraient pu provenir de l'espace car on a identifié divers précurseurs organiques, notamment des acides aminés, dans des météorites, comètes, etc.

acces.ens-lyon.fr/biotic/evolut/orivie/html/syn-pre.htm

Document 2

Ce genre de molécules organiques avait été découvert dans la **météorite** tombée près de la petite ville de Murchison en Australie en 1969.

Dans cette **chondrite** carbonée, les cosmochimistes de l'époque et leurs successeurs ont dénombré plus de 70 acides aminés.

Ils y ont ainsi découvert, sous forme de traces, l'alanine, la glycine, la valine, la leucine, l'isoleucine, la proline, l'acide aspartique et l'acide glutamique, molécules toutes précurseurs pour former les diverses protéines des êtres vivants terrestres. Bien mieux, des purines et des pyrimidines y ont également été trouvées. Or ces molécules sont les bases azotées précurseurs de l'ADN et de l'ARN qui constituent le matériel génétique de tous les êtres vivants que porte la Terre.

Grâce à la technique de spectrométrie de masse, Philippe Schmitt-Kopplin, du *Helmholtz Centre* de Munich, a détecté plus de 14 000 molécules organiques différentes au sein de la célèbre météorite. Selon les chercheurs, ces analyses impliqueraient que cette roche abriterait en réalité des millions de molécules organiques différentes.

www.futura-sciences.com/

Document 3

Entre les étoiles, l'espace est extraordinairement froid. Pourtant, les scientifiques ont découvert il y a un demi-siècle que des réactions chimiques d'une étonnante complexité y ont cours : les briques élémentaires du vivant y sont façonnées. Comment est-ce possible ? Louis d'Hendecourt, de l'*Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS)* explique comment les grains, sorte de paillettes faites de carbone et de silicate, jouent un rôle essentiel de catalyseur. Selon les résultats de ses dernières recherches, l'une des conditions sine qua non au développement de la vie, la chiralité, résulte aussi de processus à l'œuvre entre les étoiles. Ce n'est pas pour autant que la vie est banale dans l'Univers : les planètes sont loin de toujours offrir le nid douillet requis pour qu'elle émerge...

Résumé de l'entretien de Louis d'Hendecourt astrophysicien à l'IAS, au magazine Ciel et Espace

1. En 1953, Stanley Miller a enfermé dans un ballon des gaz (méthane, ammoniac (NH_3), dihydrogène et eau) et soumis le mélange à des décharges électriques pendant sept jours.

Il a obtenu des molécules organiques, les briques du vivant, et notamment de l'urée (CON_2H_4), du formaldéhyde (H_2CO), de l'acide cyanhydrique (HCN) et des acides aminés.

1.1. Quel scénario des origines de la vie voulait ainsi mettre en évidence Miller ?

.....

.....

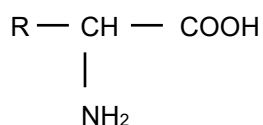
.....

1.2. Miller recherchant à fabriquer des briques du vivant, justifiez le choix des réactifs fait dans son expérience.

.....

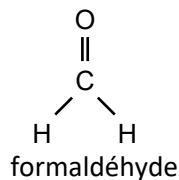
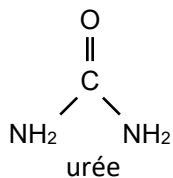
.....

1.3. La formule générale des acides aminés est donnée ci-dessous. R est un radical variable qui diffère d'un acide aminé à l'autre ; il peut être soit un atome H, soit un groupe alkyle, soit une chaîne comportant des groupes caractéristiques divers (les molécules de type R-NH₂ sont des amines).



Justifiez le nom d'acide aminé attribué à cette molécule.

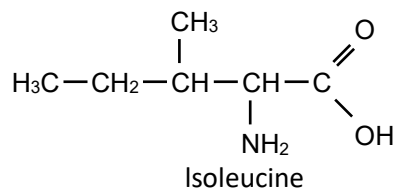
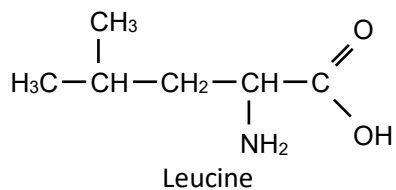
1.4. Parmi les produits obtenus dans cette expérience se trouvent l'urée et le formaldéhyde dont les formules sont données ci-dessous :



1.4.1. Reproduisez le schéma de la molécule d'urée et représentez, en le justifiant, l'ensemble des doublets libres présents dans cette molécule.

1.4.2. Quel est le nom officiel du formaldéhyde ?

Parmi les acides aminés identifiés dans la météorite de Murchison se trouvent la leucine (abréviation Leu) et l'isoleucine (abréviation Ile) dont les formules semi-développées sont données ci-dessous :



2. Identification des molécules

2.1. Écrivez la formule topologique de la leucine.

2.2. Quelle relation lie ces deux molécules ?



REPRÉSENTER UNE MOLÉCULE ORGANIQUE



- Il existe plusieurs façons de représenter une molécule organique à partir de son nom. Alors que la formule brute ne donne aucune information sur l'agencement des atomes les uns par rapport aux autres, la forme semi-développée et la formule topologique permettent de connaître l'enchaînement des différents atomes.
- Pour aller plus loin, il faudrait utiliser une représentation en trois dimensions.

↳ Comment représenter une molécule à partir de son nom ?

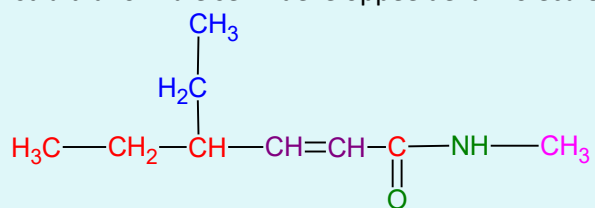
Prenons l'exemple du : **4-éthyl-N-méthylhex-2-èneamide**

① La première représentation à utiliser est la **formule semi-développée**. Celle-ci permettra ensuite d'en déduire la formule brute et d'identifier le type et le nombre d'atomes présents. On écrit ensuite la formule topologique.

⇒ Il faut d'abord décortiquer le nom de la molécule : **4-éthyl-N-méthylhex-2-èneamide**

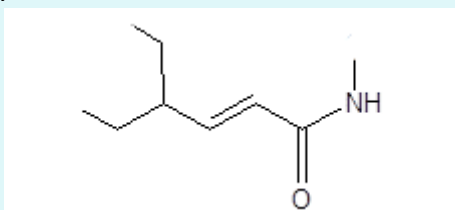
- En rouge : chaîne carbonée la plus longue ⇒ **hex** donc il y a 6 atomes de carbone dans la chaîne la plus longue
- En bleu : radical sur la chaîne carbonée ⇒ **éthyl en position 4** à partir de l'atome de carbone de la fonction
- En violet : type de chaîne ⇒ **2-èn** donc il y a une **double liaison en position 2**
- En vert : famille fonctionnelle ⇒ **amide**
- En rose : radical porté par l'atome d'azote de la fonction ⇒ **N-méthyl** ⇒ CONH-CH₃

Avec ces informations, on construit la formule semi-développée de la molécule :



② A partir de la formule semi-développée, on calcule le nombre de chaque type d'atomes présents : **C₉H₁₇NO**.

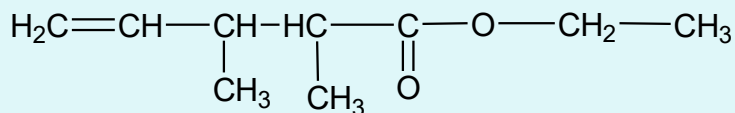
③ On transforme la formule semi-développée en formule topologique (enlever les C et H liés à C + faire une chaîne de carbone en ligne brisée).



Et si on s'entraînait un peu ?

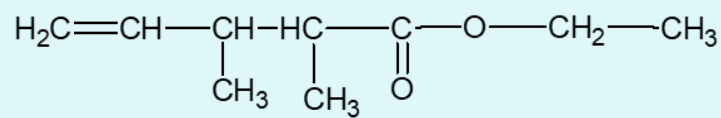
Ecrivez les formule brute, semi-développée et topologique du 2,3-diméthylpent-4-ène d'éthyle.

Solution :



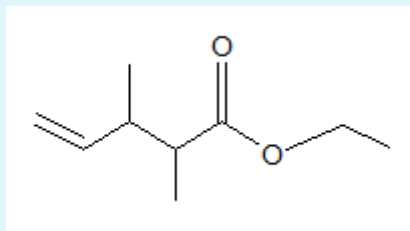
① 2,3-diméthylpent-4-ène d'éthyle.

- En rouge : chaînes carbonées 1 et 2 les plus longues \Rightarrow **pent** et **éth** donc il y a 5 atomes de carbone dans la chaîne 1 la plus longue et 2 dans l'autre
- En bleu : radicaux sur la chaîne carbonée 1 \Rightarrow 2 groupements **méthyl en positions 2 et 3** à partir de l'atome de carbone de la fonction
- En violet : type de chaîne (chaîne 1) \Rightarrow **4-èn** donc il y a une **double liaison en position 4** sur la chaîne 1
- En vert : la famille fonctionnelle \Rightarrow **oate** donc il s'agit d'un **ester**



② Formule brute : **C₉H₁₆O₂**

③ Formule topologique :



CHAPITRE 2

STRATÉGIE DE SYNTHÈSE ORGANIQUE



Qu'elles soient effectuées en laboratoire ou à l'échelle industrielle, les synthèses organiques doivent suivre un protocole expérimental comportant une ou plusieurs étape(s) de synthèse, mais aussi des étapes de traitement et de purification. La dernière étape consiste à analyser le produit obtenu et sa pureté.

L'étape de synthèse correspond aux transformations chimiques qui se produisent entre les réactifs. Il est essentiel d'optimiser les conditions opératoires afin que les réactions ne soient ni trop lentes car elles ne seraient pas rentables, ni trop rapides car elles peuvent être dangereuses si elles s'emballent. De plus, le rendement d'une synthèse doit être le plus élevé possible. Il faut donc éviter les pertes et, si possible, déplacer les transformations équilibrées vers la formation des produits. De nombreuses synthèses organiques au laboratoire se font à chaud, à l'aide d'un chauffage à reflux. Ce type de montage offre plusieurs avantages mais il ne faut pas oublier que l'apport d'énergie pour chauffer le mélange réactionnel a un coût énergétique et financier, coût que les industriels devront prendre en compte pour optimiser les synthèses organiques. Outre le coût énergétique qui a un impact sur l'environnement, il faudra aussi faire attention aux solvants utilisés et aux sous-produits des étapes de synthèse, afin qu'elles respectent au mieux l'environnement. Dans ce chapitre, nous découvrirons les moyens que le chimiste met en place pour optimiser les étapes de synthèse. Puis, après avoir passé en revue différents types de réaction, nous analyserons celles qui composent une synthèse multi-étapes. Ceci permettra de découvrir l'importance des étapes de protection/déprotection lorsque la molécule organique réactive à transformer est polyfonctionnelle.

Q COMPÉTENCES VISÉES

- Identifier, dans un protocole, les opérations réalisées pour optimiser la vitesse de formation d'un produit.
- Justifier l'augmentation du rendement d'une synthèse par introduction d'un excès de réactif ou par élimination d'un produit du milieu réactionnel.
- Mettre en œuvre un protocole de synthèse pour étudier l'influence de la modification des conditions expérimentales sur le rendement ou la vitesse.
- Elaborer une séquence réactionnelle de synthèse d'une espèce à partir d'une banque de réactions.
- Identifier les réactions d'oxydo-réduction, acide-base, de substitution, d'addition, d'élimination.
- Identifier des étapes de protection/déprotection et justifier leur intérêt, à partir d'une banque de réactions.
- Mettre en œuvre un protocole de synthèse conduisant à la modification d'un groupe caractéristique ou d'une chaîne carbonée.
- Discuter de l'impact environnemental d'une synthèse et proposer des améliorations à l'aide de données fournies, par exemple en termes d'énergie, de formation et valorisation de sous-produits et de choix des réactifs et solvants.

Q PRÉ-REQUIS

- Formules brutes et semi-développées
- Lien entre nom et formule chimique
- Groupes caractéristiques et familles fonctionnelles (alcools, aldéhydes, cétones, acide carboxylique, cétones)
- Etapes d'un protocole (transformation, séparation, purification, identification)
- Rendement d'une synthèse



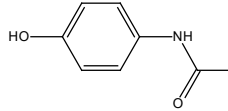
Première approche

Analyser un protocole expérimental

Le paracétamol est présent dans plus d'une cinquantaine de médicaments de la vie quotidienne (Doliprane®, Efferalgan®...). Les indications thérapeutiques du paracétamol sont proches de celle de l'aspirine mais il présente moins de contre-indications. Il possède des propriétés analgésiques (action contre la douleur) et antipyrétique (action contre la fièvre).

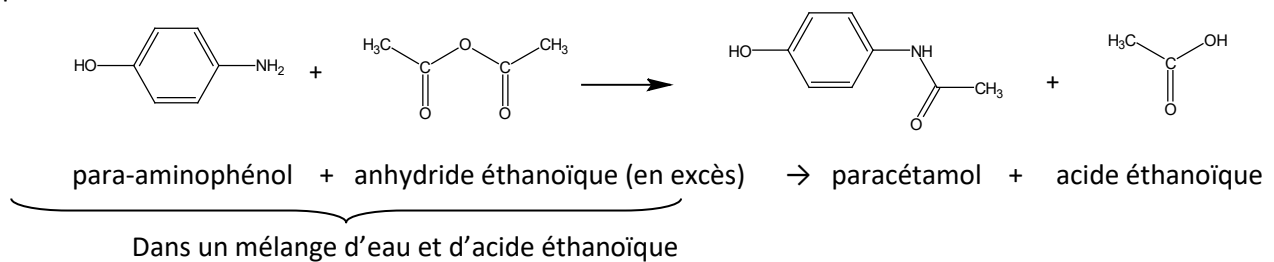
I- Réaction de synthèse

Le paracétamol (ou N-4-hydroxyphényléthanamide) contient le groupement caractéristique amide.



Il est obtenu par réaction entre une amine : le 1-aminohydroxybenzène, aussi appelé **para-aminophénol** ; et un anhydride d'acide : l'**anhydride éthanoïque**.

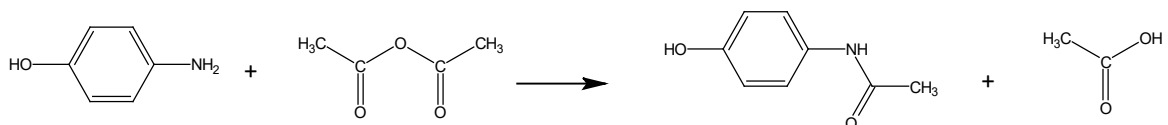
Equation de la transformation :



Données :

Composé	Aspect à 25°C et P atmosphérique	Risques	Solubilité dans l'eau	T _{fus} (°C)	T _{éb} (°C)
Para-aminophénol	Solide blanc	/	8 g.L ⁻¹ à 20°C 33 g.L ⁻¹ à 60°C 85 g.L ⁻¹ à 100°C	186	/
Anhydride éthanoïque	Liquide incolore Densité: 1,08	Corrosif, inflammable et irritant	Réagit avec l'eau en donnant l'acide dont il est issu	-73	136
Paracétamol	Solide blanc	/	10 g.L ⁻¹ à 20°C 250 g.L ⁻¹ à 100°C	168	/
Acide éthanoïque	Liquide incolore	Odeur piquante	Très grande solubilité	17	118

① Entourez les groupes caractéristiques azotés portés par les différentes espèces dans les réactions ci-dessous.



② A l'aide des températures de changement d'état données, indiquez sous quelle forme se trouvent les réactifs et les produits de la synthèse à température ambiante.

.....

.....

.....

.....

③ La réaction de synthèse devant se dérouler en phase liquide, quelle est la première opération à effectuer concernant le para-aminophénol ?

II- Mode opératoire

→ Dissolution du para-aminophénol et synthèse

- Dans un erlenmeyer de 100 mL, introduire successivement :
 - 2,5 g de para-aminophénol
 - 8 mL d'eau prélevés à l'éprouvette
 - **Sous hotte et avec un ajout lent**, 3,0 mL d'anhydride éthanoïque prélevés à la dispenseuse
- Adapter un réfrigérant à air sur l'erlenmeyer. Placer l'erlenmeyer dans un bain-marie à 75°C (+/- 5°C) en agitant l'erlenmeyer tenu par une potence pendant 15 minutes. Observer la dissolution du para-aminophénol.
- La solution est ensuite ramenée à la température ambiante en refroidissant l'erlenmeyer sous un courant d'eau froide (eau du robinet).
- Ajouter 20 mL d'eau du robinet. Boucher l'erlenmeyer puis agiter vigoureusement. Observer l'apparition progressive d'un solide blanc.
- Refroidir dans un bain d'eau glacée et attendre la cristallisation.
- Filtrer et essorer les cristaux à l'aide de la fiole à vide et du Büchner, en tirant sous vide à la trompe à eau. Rincer l'erlenmeyer à l'eau froide et verser le tout dans le filtre.
- Retirer le tuyau faisant le vide de la fiole et laver les cristaux à l'eau distillée bien froide (5mL). Remettre le tuyau faisant le vide. Le retirer avant fermeture du robinet.
- Transvaser les cristaux bruts dans un erlenmeyer de 100 mL.

① La réaction de synthèse libère de la chaleur (on dit qu'elle est exothermique) et peut donc s'emballer. Quelle précaution, indiquée dans le protocole, permet d'éviter cet emballement ?

② Pourquoi la synthèse n'est-elle pas réalisée à froid, ce qui permettrait de la sécuriser davantage ?

③ Quelle technique est utilisée pour séparer le paracétamol du milieu réactionnel ?

→ Purification par recristallisation

- Transvaser les cristaux bruts dans un erlenmeyer de 100 mL et les dissoudre dans environ 20 mL d'eau. Porter à l'ébullition en agitant l'erlenmeyer tenu par une pince en bois. Si la dissolution n'est pas totale, rajouter 5 mL d'eau distillée (utiliser le minimum d'eau distillée possible pour avoir la dissolution totale).
- La solution obtenue est refroidie doucement à l'air, puis sous un courant d'eau froide, puis dans un bain d'eau glacée jusqu'à cristallisation du paracétamol. Les impuretés, plus solubles dans l'eau restent sous forme liquide.
- Filtrer alors à nouveau sur Büchner, essorer, laver à l'eau froide (5 mL) et sécher entre deux feuilles de papier filtre.
- Dans un récipient préalablement taré (petit cristalliseur), mettre à l'étuve (à 80 °C) pendant 20 minutes environ. Peser.

④ Que se passe-t-il lorsqu'on chauffe le mélange ?

.....

.....

⑤ Qu'arrive-t-il au paracétamol lorsque l'on refroidit le mélange ?

.....

.....

⑥ Lors de la filtration, où se retrouvent les impuretés et comment peut-on les éliminer ?

.....

.....

⑦ Quel est donc l'intérêt de la recristallisation ?

.....

.....

⑧ A quoi sert le passage dans l'étuve ? Comment appelle-t-on cette étape ?

.....

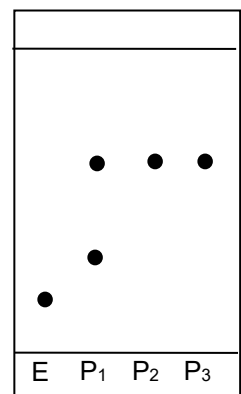
.....

→ Analyse par chromatographie du produit obtenu

Sur une plaque de silice sensible aux UV, on effectue les dépôts suivants :

- para-aminophénol (E) en solution dans l'éthanol (une pointe de spatule de soluté dans 1 mL d'éthanol).
- solide obtenu avant purification en solution dans l'éthanol (P₁).
- solide obtenu après purification en solution dans l'éthanol (P₂).
- paracétamol issu d'un comprimé pharmaceutique (Doliprane) en solution dans l'éthanol (P₃).

⇒ Deux taches issues de dépôts différents et situées à même hauteur, est la preuve que les dépôts contiennent le même composé.



⑨ Interprétez ce chromatogramme. Que peut-on dire de la pureté du produit synthétisé ?

.....

.....

.....

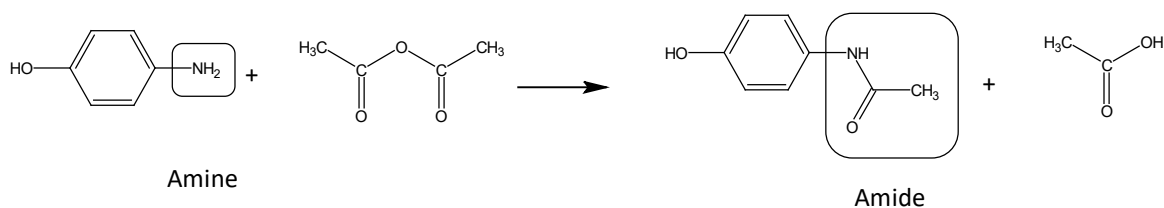
.....

NB : il est également possible de vérifier la pureté du produit par spectroscopie infrarouge ou par analyse RMN.

CORRECTION

I- Réaction de synthèse

①



② A température ambiante (20-25°C) :

- Le para-aminophénol est sous forme solide.
- L'anhydride éthanoïque est sous forme liquide.
- Le paracétamol est sous forme solide.
- L'acide éthanoïque est sous forme liquide.

③ La réaction de synthèse devant se dérouler en phase liquide, la première opération à effectuer concernant le para-aminophénol est de le **mettre en solution en le solubilisant dans un solvant** (l'eau en l'occurrence ici).

II- Mode opératoire

→ Dissolution du para-aminophénol et synthèse

① Pour éviter l'emballement de la réaction, **la température est contrôlée** en plaçant le milieu réactionnel dans un bain-marie et en le refroidissant ensuite. La synthèse n'est d'ailleurs pas effectuée à l'aide d'un montage de chauffage à reflux car celui-ci porte le mélange réactionnel à ébullition, donc à une température trop élevée pour ce type de réaction.

② La température est un **facteur cinétique**. La réaction à froid est certainement **trop lente**.

③ La technique utilisée pour séparer le paracétamol du milieu réactionnel est **la filtration**.

→ Purification par recristallisation

④ Lorsque l'on chauffe le mélange, le solide obtenu se dissout en solution. Le paracétamol et ses impuretés se retrouvent sous forme liquide.

⑤ Lorsqu'on refroidit le mélange, le **paracétamol cristallise sans ses impuretés**. Il repasse sous forme solide

⑥ Les impuretés sont plus solubles dans l'eau à froid que le paracétamol. Lors de la filtration, **les impuretés se retrouvent dans le filtrat** alors que le paracétamol est récupéré dans le papier filtre.

⑦ La recristallisation a permis **de purifier le produit de synthèse** en le séparant de ses impuretés.

⑧ Le passage dans l'étuve permet d'éliminer l'eau présente dans le solide obtenu. Il s'agit d'une **étape de séchage**.

→ Analyse par chromatographie du produit obtenu

⑨ Le produit synthétisé P₂ a la **même composition que le paracétamol** issu du comprimé P₃ (tâches à la même hauteur). Il ne contient pas de para-aminophénol (E) et ne contient plus d'impureté contrairement au produit P₁. Il est donc **pur**.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

On s'intéresse à la réaction d'estérification conduisant à la formation d'un ester. Celle-ci s'effectue en une étape à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique.

L'équation de la réaction de synthèse effectuée avec le butan-1-ol et l'acide éthanoïque est la suivante :



La transformation est équilibrée avec la réaction inverse qui correspond à l'hydrolyse de l'ester. La synthèse est habituellement réalisée à chaud avec un montage de chauffage à reflux, mais il est également possible d'utiliser un bain-marie.

Afin de comparer l'influence de différents paramètres sur la vitesse de formation de l'ester, on réalise cette synthèse dans des erlenmeyers placés dans des bains thermostatés différents : l'un réglé à 20°C et l'autre réglé à 80°C.

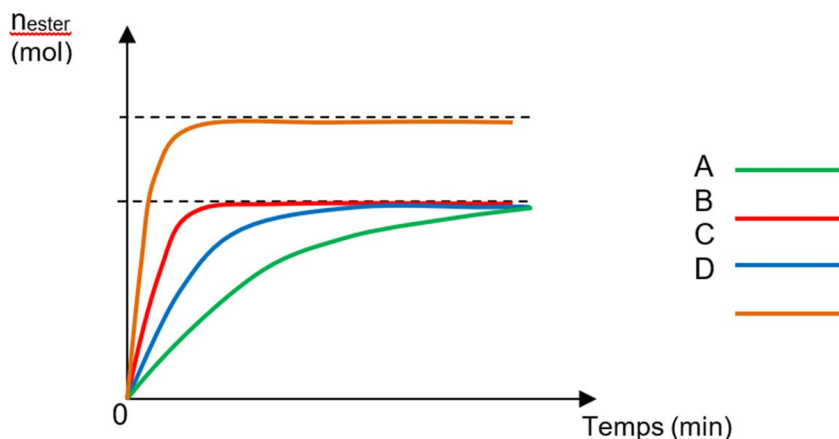
Mode opératoire de l'étape de synthèse

Les réactifs sont l'acide éthanoïque et le butan-1-ol (ou butanol).

- Placer 4 erlenmeyers A, B, C et D, dans un bain d'eau glacée.
- Dans les erlenmeyers A, B, C et D, mélanger $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide éthanoïque et la même quantité de butan-1-ol. Boucher et agiter puis déboucher. Dans l'erlenmeyer D, ajouter encore plus d'acide éthanoïque pour qu'il soit en excès.
- Placer l'erlenmeyer A dans le bain thermostaté à 20°C et l'erlenmeyer C dans le bain thermostaté à 80°C.
- Dans les erlenmeyers B et D, ajouter quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Les placer ensuite dans le bain thermostaté à 80°C.
- Lancer le chronomètre.
- Le suivi de l'évolution temporelle du système chimique est effectué par une méthode chimique. Des prélèvements du milieu réactionnel sont effectués à différents instants et sont suivis d'un titrage par une solution de soude afin de déterminer la quantité de matière d'acide éthanoïque restante et d'en déduire, par calcul, la quantité de matière d'ester formée.

Remarque : pour les mélanges réactionnels contenant de l'acide sulfurique, cette quantité d'acide est déduite de la quantité d'acide globale déterminée par titrage.

- Les mesures récoltées permettent de tracer la courbe d'évolution de la quantité d'ester formée en fonction du temps pour les erlenmeyers A, B, C et D (voir ci-dessous).



① Donnez le nom de l'ester formé.

② Quel est l'effet d'une augmentation de température sur la vitesse de formation de l'ester ? Justifiez.

③ Quel est l'effet de l'acide sulfurique sur la vitesse de formation de l'ester ? Justifiez.

④ Par rapport au rôle qu'il joue dans la transformation, quel nom donne-t-on à l'acide sulfurique dans cette synthèse ? Justifiez.

⑤ Quel est l'effet d'une augmentation de concentration initiale en un des réactifs sur la vitesse de formation de l'ester ? Justifiez.

⑥ Si la synthèse était effectuée avec le mélange réactionnel de l'erlenmeyer B dans un montage de chauffage à reflux, l'ester se formerait-il plus rapidement ?

Solution :

- ① L'ester formé est **l'éthanoate de butyle**.
- ② Si on compare les courbes bleue (C) et verte (A), associées respectivement à une température de 80°C et 20°C, on remarque que l'ester est formé plus rapidement dans les conditions du mélange C, soit à une température de 80°C. Ainsi, **une température plus élevée augmente la vitesse de formation de l'ester**.
- ③ Si on compare les courbes rouge (mélange B) et bleue (mélange C), associées à une température de 80°C et à l'ajout d'acide sulfurique pour le mélange B, on remarque que l'ester est **formé plus rapidement en présence d'acide sulfurique**.
- ④ L'acide sulfurique augmente la vitesse de formation de l'ester mais n'est pas présent dans l'équation de la transformation. Il s'agit donc d'un **catalyseur**.
- ⑤ Si on compare les courbes orange (mélange D) et rouge (mélange B), associées respectivement à une température de 80°C en présence d'acide sulfurique, avec pour le mélange D de l'acide éthanoïque en excès, on remarque que l'ester est formé plus rapidement dans les conditions du mélange D (pente de la tangente à la courbe plus grande à $t = 0$), soit avec une concentration initiale en réactif plus grande. Ainsi, **une concentration initiale en un des réactifs augmente la vitesse de formation de l'ester**.
- ⑥ Dans un montage de chauffage à reflux, le mélange réactionnel est porté à ébullition. Ainsi, la synthèse se fait à plus haute température (sans perte de produit grâce au reflux) et l'ester se **forme plus rapidement**.

Une synthèse organique peut nécessiter **l'utilisation d'un solvant** afin de **solubiliser les réactifs** et qu'ils se situent dans la même phase. Les réactifs sont alors facilement en contact pour que la réaction se produise. L'agitation peut également permettre de mettre en contact les réactifs plus efficacement.

Le **choix du solvant** peut donc avoir une **influence sur la vitesse** de formation des produits.

- ✓ Certaines synthèses organiques ne nécessitent pas de solvant. C'est le cas de la réaction d'estérification pour laquelle les deux réactifs sont miscibles entre eux. Ils appartiennent donc à la même phase.
- ✓ Le choix du solvant **dépend de la miscibilité des réactifs** et des produits à celui-ci. Sa **dangerosité et sa toxicité envers l'environnement** sont également des critères à prendre en compte.
- ✓ Dans l'équation de la transformation, le solvant peut être indiqué au-dessus de la flèche.

Afin d'augmenter la vitesse de formation d'un produit, il est possible d'**augmenter la température** du milieu réactionnel.

- ✓ Il faut toutefois faire attention à ne pas dégrader les espèces chimiques.
- ✓ Si le mélange nécessite un chauffage assez fort, la réaction peut être effectuée à ébullition à l'aide d'un chauffage à reflux.
- ✓ Certaines réactions s'emballent à chaud ou même à température ambiante. Elles doivent donc être réalisées à froid pour plus de sécurité.

Une **augmentation de la concentration en réactif augmente la vitesse** de formation des produits.

L'ajout d'un **catalyseur** judicieusement choisi, et donc adapté à l'étape de synthèse ou à la synthèse réalisée, augmente la vitesse de formation des produits.

- ✓ Un catalyseur est une espèce chimique ajoutée au milieu réactionnel **qui n'apparaît pas dans l'équation de la transformation**. Sa présence est souvent indiquée au-dessus de la flèche.
- ✓ Un catalyseur est **régénéré en fin de réaction**.



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

On donne les valeurs d'électronégativité des atomes suivant : $\chi(\text{Cl}) = 3,2$; $\chi(\text{C}) = 2,6$; $\chi(\text{O}) = 3,4$; $\chi(\text{Mg}) = 1,3$. Pour les molécules indiquées ci-dessous, représentez la liaison demandée en précisant les charges partielles portées par les atomes impliqués dans cette liaison.

Solution :

Pour augmenter la vitesse de formation des produits, l'expérimentateur peut augmenter la température, augmenter la concentration en réactif ou ajouter un catalyseur adapté.



L'ESSENTIEL

- Une synthèse organique peut nécessiter l'utilisation d'un solvant afin de solubiliser les réactifs. Le choix du solvant peut avoir une influence sur la vitesse de formation des produits.
- Afin d'augmenter la vitesse de formation d'un produit, le chimiste peut :
 - ✓ Augmenter la température du milieu réactionnel
 - ✓ Augmenter la concentration en réactif
 - ✓ Ajouter un catalyseur



STRATÉGIE DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

Optimisation du rendement d'une synthèse

Le rendement η d'une synthèse organique est le **rapport de la quantité de matière de produit obtenue expérimentalement sur celle qui serait obtenue si la transformation était totale.**

$$\eta = \frac{n_{\text{produit expérimental}}}{n_{\text{produit maximal}}}$$

- ✓ Le rendement est une grandeur sans unité.
- ✓ Pour exprimer le rendement en pourcentage, il faut multiplier la valeur obtenue par 100.

Dans le cas d'une transformation totale, le rendement attendu est de 100 %, cependant, les différentes étapes de traitement occasionnent souvent quelques pertes et le rendement réel est donc inférieur à 100 %.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

On reprend le mode opératoire de la synthèse d'un ester de la partie précédente (sans la partie associée au suivi temporel), mais en utilisant cette fois le propan-1-ol afin d'obtenir l'éthanoate de propyle. Cet ester se présente sous la forme d'un liquide incolore connu pour son odeur de poire.

On étudie l'effet de différents paramètres sur le rendement de la synthèse organique



Les conditions opératoires qui sont associées aux mélanges réactionnels A, B, C et D sont les suivantes :

- A : $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide éthanoïque et $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol de propan-1-ol ; 20°C
- B : $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide éthanoïque et $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol de propan-1-ol + acide sulfurique ; 80°C
- C : $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide éthanoïque et $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol de propan-1-ol ; 80°C
- D : $15,0 \cdot 10^{-2}$ mol d'acide éthanoïque et $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol de propan-1-ol + acide sulfurique ; 80°C

Mode opératoire : étapes de traitement et calcul du rendement

La transformation étant équilibrée, à la fin de celle-ci, le milieu réactionnel contient un mélange d'alcool, d'acide, d'ester et d'eau. Il faut donc isoler l'ester des autres espèces chimiques en utilisant la technique d'extraction par un solvant. Le choix du solvant dépend de la miscibilité des espèces chimiques dans celui-ci.

Espèce chimique	Acide éthanoïque	Propan-1-ol	Ethanoate de propyle
-----------------	------------------	-------------	----------------------

Miscibilité à l'eau	Miscible	Miscible	Très peu miscible
---------------------	----------	----------	-------------------

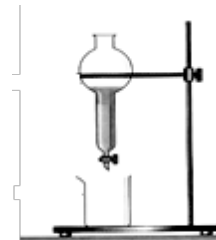
Miscibilité à l'eau salée	Miscible	Miscible	Vraiment très peu miscible
---------------------------	----------	----------	----------------------------

Miscibilité à l'alcool	Miscible	Miscible	Miscible
------------------------	----------	----------	----------

Espèce chimique	Acide éthanoïque	Propan-1-ol	Ethanoate de propyle
Miscibilité à l'eau	Miscible	Miscible	Très peu miscible
Miscibilité à l'eau salée	Miscible	Miscible	Vraiment très peu miscible
Miscibilité à l'alcool	Miscible	Miscible	Miscible

NB : Miscible signifie que les espèces sont capables de se mélanger.

→ Relargage = ajout d'eau salée : ajoutez au mélange réactionnel une solution aqueuse de chlorure de sodium. Versez le mélange dans une ampoule à décanter, agitez à plusieurs reprises de façon dynamique puis laissez reposer sur le support. Séparez les deux phases.



① Pourquoi avoir choisi l'eau salée comme solvant d'extraction ?

.....

.....

② L'ester se situe en phase organique. Pourquoi ?

.....

.....

③ Sachant que la densité de la phase aqueuse est supérieure à celle de la phase organique, où se situe la phase organique par rapport à la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter ?

.....

.....

→ Lavage : pour éviter que de l'acide soit encore présent avec l'ester, on ajoute à la phase organique une solution aqueuse basique d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+_{(\text{aq})}$, $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$). L'ensemble est placé dans l'ampoule à décanter. Du dioxyde de carbone se dégage. Bouchez l'ampoule et agitez le mélange progressivement en ouvrant le robinet de l'ampoule régulièrement pour laisser le gaz s'échapper. Laissez reposer sur le support. Séparez les deux phases.

④ Ecrivez l'équation de la transformation qui se produit entre l'acide éthanoïque restant et les ions $\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$.

.....

.....

⑤ Les ions formés lors de la transformation acide-base vont-ils en phase aqueuse ou en phase organique ?

.....

.....

→ Séchage : ajoutez un solide desséchant dans la phase organique pour éliminer les dernières traces d'eau. Réalisez une filtration pour éliminer le solide. Récupérez le filtrat.

→ Calcul du rendement : mesurez à l'aide d'une éprouvette graduée le volume d'ester récupéré.

On obtient les mesures suivantes :

Mélange A, B et C : $V_{\text{ester}} = 3,85 \text{ mL}$

Mélange D : $V_{\text{ester}} = 5,20 \text{ mL}$

Données pour l'éthanoate de propyle : Masse molaire $M = 102,1 \text{ g.mol}^{-1}$; masse volumique $\rho = 888 \text{ g.L}^{-1}$

⑥ Exprimez la quantité de matière d'ester formée en fonction du volume obtenu, de sa masse volumique et de sa masse molaire.

.....

.....

⑦ Calculez le rendement de la synthèse pour chacun des mélanges.

.....

.....

⑦ Quel est l'effet de la température et de l'acide sulfurique sur le rendement de la transformation ? Justifiez.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

⑧ Quel est l'effet d'une augmentation de concentration initiale en un des réactifs sur le rendement de la transformation ? Justifiez.

.....

.....

Solution :

- ① L'eau salée a été choisie comme solvant d'extraction car l'ester y est très peu miscible alors que l'acide et l'alcool y sont miscibles. Il sera alors possible de séparer l'ester des autres espèces chimiques.
- ② L'ester se situe en phase organique car il n'est pas miscible à l'eau. La phase organique est, en théorie, uniquement composée d'ester.
- ③ La densité de la phase aqueuse est supérieure à celle de la phase organique, donc la phase organique se situe au-dessus de la phase aqueuse dans l'ampoule à décanner.
- ④ $\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$
- ⑤ Les ions formés vont en phase aqueuse et sont donc facilement séparés de l'ester.

$$\textcircled{6} n_{\text{ester formé}} = \frac{m}{M} \quad \text{et} \quad \rho = \frac{m}{V} \quad \Rightarrow \quad m = \rho \times V$$

$$\text{Ainsi : } n_{\text{ester formé}} = \frac{\rho \times V}{M}$$

- ⑦ Le rendement correspond au rapport de la quantité de matière d'ester formée sur la quantité de matière d'ester attendue si la transformation était totale.

- Mélanges A, B et C : sachant que $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol de chacun des réactifs ont été introduits initialement et que les nombres stœchiométriques sont tous égaux, la quantité de matière d'ester attendue est de $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.

$$n_{\text{ester formé}} = \frac{888 \times 3,85 \cdot 10^{-3}}{102,1} = 3,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le rendement de la synthèse pour chacun de ces mélanges est :

$$\eta = n_{\text{ester formé}} / n_{\text{ester théorique}} = 3,35 \cdot 10^{-2} / (5,0 \cdot 10^{-2}) = 0,67$$

Le rendement de la synthèse est donc de **67 %**.

- Mélange D : le réactif en défaut (propan-1-ol) est introduit avec une quantité de matière de $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol. Ceci correspond à la quantité de matière d'ester attendue (raisonnement valable uniquement lorsque les nombres stœchiométriques sont tous égaux).

$$n_{\text{ester formé}} = \frac{888 \times 5,20 \cdot 10^{-3}}{102,1} = 4,52 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

Le rendement de la synthèse pour ce mélange est :

$$\eta = n_{\text{ester formé}} / n_{\text{ester théorique}} = 4,52 \cdot 10^{-2} / (5,0 \cdot 10^{-2}) = 0,90$$

Le rendement de la synthèse est donc de **90 %**.

- ⑧ Le même rendement est obtenu avec les mélanges A, B et C donc la température et l'acide sulfurique **n'ont pas d'influence sur le rendement** de la synthèse.

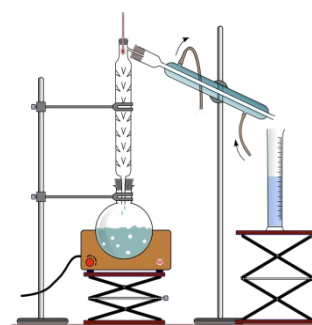
- ⑨ Le rendement obtenu avec le mélange D (excès d'acide éthanoïque) est supérieur à celui obtenu avec le mélange B, donc une **augmentation de concentration en un des réactifs augmente le rendement**.

Une modification de température ou l'ajout d'un catalyseur **n'a pas d'influence sur le rendement** d'une synthèse.

Une **augmentation de la concentration en réactif augmente le rendement** d'une synthèse si la transformation correspond à un équilibre.

Pour augmenter le rendement d'une transformation équilibrée, il est également parfois possible d'éliminer un des produits du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation, afin d'éviter que la transformation inverse se produise. Pour cela, on utilise un **montage de distillation fractionnée**.

- ✓ Les produits à séparer doivent posséder des températures d'ébullition suffisamment éloignées.
- ✓ Le produit le plus volatil (de plus basse température d'ébullition) se vaporise en premier et monte dans la colonne. Ces vapeurs arrivent dans le réfrigérant (\approx tube réfrigérant quasi horizontal) et repasse alors sous forme liquide. Le distillat, composé du produit le plus volatil, est récupéré dans une éprouvette graduée.
- ✓ La température en haut de la colonne augmente. Lors de la vaporisation du produit le plus volatil, la température en haut de la colonne à distiller se stabilise jusqu'à ce que toute la quantité de ce produit soit vaporisée. Ensuite, la température augmente à nouveau.



Remarque : un autre montage appelé « montage Dean Starck » permet d'extraire l'eau formée lors d'une synthèse organique au fur et à mesure de la transformation.



POUR ALLER PLUS LOIN

✎ Pour bien comprendre la technique de distillation fractionnée, visionnez la vidéo intitulée « distillation fractionnée » sur la chaîne YouTube MOOC 4edu dont le lien est le suivant :
<https://youtu.be/8KfnsTqLh8M>



JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

On réalise une synthèse du paracétamol (masse molaire $M = 151,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) en utilisant un montage de chauffage à reflux. La transformation est totale. Après traitement de purification, filtration et séchage, on pèse le solide obtenu et on mesure une masse de paracétamol formée de 13,6 g. La quantité de matière en paracétamol qui doit être théoriquement formée est de $9,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

① Calculez le rendement de la synthèse.

② La valeur expérimentale du rendement correspond-elle à celle attendue ? Justifiez la réponse en expliquant la cause de l'écart observé.

③ L'augmentation de la concentration initiale en un des réactifs peut-il permettre d'augmenter le rendement de cette synthèse ? Justifiez.

Solution :

$$\textcircled{1} \eta = \frac{n_{\text{produit expérimental}}}{n_{\text{produit maximal}}} = \frac{m_{\text{produit expérimental}} / M}{n_{\text{produit maximal}}} \Rightarrow \eta = \frac{13,6 / 151,2}{9,2 \cdot 10^{-2}} = 0,98 \Rightarrow \eta = \underline{98\%}$$

② La transformation étant totale, le rendement **devrait être égal à 100 %**. L'écart provient des **pertes** principalement associées aux différents traitements effectués après l'étape de synthèse.

③ L'augmentation de la concentration initiale en un des réactifs permet d'augmenter le rendement **dans le cas d'une transformation équilibrée**. Ce n'est pas le cas ici donc cela n'aura **aucun effet**.



L'ESSENTIEL

- Le rendement η d'une synthèse organique est le rapport de la quantité de matière de produit **obtenue expérimentalement** sur celle qui serait obtenue si la **transformation était totale**.

$$\eta = \frac{n_{\text{produit expérimental}}}{n_{\text{produit maximal}}}$$

- Une modification de température ou l'ajout d'un catalyseur **n'a pas d'influence sur le rendement** d'une synthèse.
- Pour augmenter le rendement d'une synthèse organique **associée à une transformation équilibrée** :
 - ✓ on peut **augmenter la concentration en réactif**.
 - ✓ on peut **éliminer un des produits du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation**. Ainsi, la transformation inverse sera impossible. On utilise un montage de **distillation fractionnée**.
 - ⇒ Les produits à séparer doivent posséder des températures d'ébullition suffisamment éloignées.



STRATÉGIE DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

Banque de réactions

De nombreuses synthèses organiques se font en plusieurs étapes. Ce sont des **synthèses multi-étapes**.

- ✓ A chaque étape correspond une **transformation chimique qui modifie le groupe caractéristique** de la molécule initiale **et/ou sa chaîne carbonée** (allongement, rétrécissement, cyclisation...).
- ✓ A une synthèse multi-étapes correspond une **séquence réactionnelle donnée**.
- ✓ A chaque étape, il faudra **choisir les meilleures conditions opératoires possibles** et donc être stratégique afin d'obtenir un bon rendement en un minimum de temps. Il faudra aussi tenir compte du coût énergétique de la synthèse, du coût des espèces chimiques utilisées et de la gestion des déchets (solvant et sous-produits des étapes de la synthèse).

En chimie organique, il existe des **familles de réaction** qui se retrouvent couramment dans les synthèses. Il s'agit des types de réactions suivants :

- ✓ les réactions d'**oxydo-réduction**
- ✓ les réactions **acide-base**
- ✓ les réactions de **substitution**
- ✓ les réactions d'**addition**
- ✓ les réactions d'**élimination**

Certaines **étapes de traitement** du produit formé, notamment pour le purifier, font aussi parfois appel à des transformations acide-base et d'oxydo-réduction.



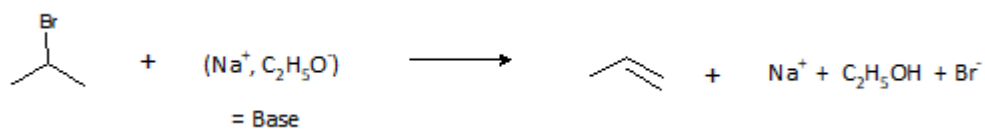
RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Soient les transformations chimiques ci-dessous. Pour chaque réaction, indiquez si la transformation correspond à une modification de fonction ou de chaîne carbonée ou les deux. Au regard des réactifs et des produits issus de la transformation, précisez s'il s'agit d'une réaction acide-base, d'oxydo-réduction, de substitution, d'addition ou d'élimination.

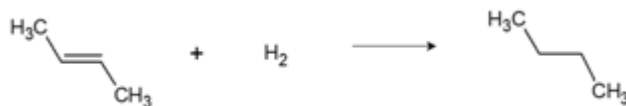
Transformation 1 :



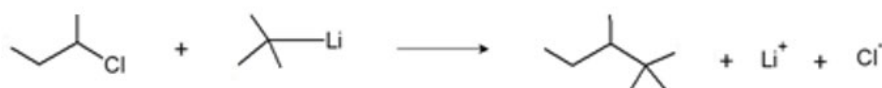
Transformation 2 :



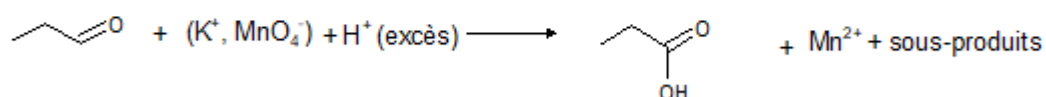
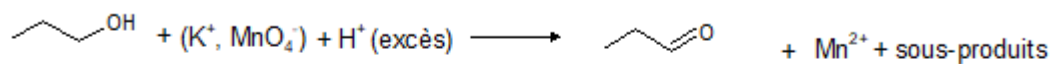
Transformation 3 :



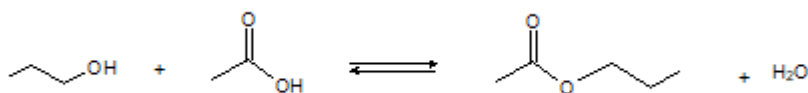
Transformation 4 :



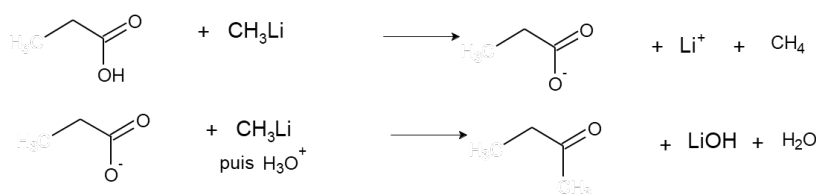
Transformation 5 (2 étapes qui s'enchaînent) :



Transformation 6 :



Transformation 7 (2 étapes qui s'enchaînent) :



Solution

Transformation 1 : il y a modification de fonction. L'halogénoalcane se transforme en alcool. Un groupement OH se substitue à l'atome de chlore. Il s'agit d'une réaction de **substitution**.

Transformation 2 : il y a disparition de fonction et modification de la chaîne carbonée (alcane → alcène). L'halogénoalcane se transforme en alcène sous l'action d'une base. Il s'agit d'une réaction d'**élimination**.

Transformation 3 : il y a modification de la chaîne carbonée. Une liaison double C=C se transforme en liaison simple C-C. H₂ s'additionne sur la double liaison. Il s'agit d'une réaction d'**addition**.

Transformation 4 : il y a disparition de fonction et allongement de la chaîne carbonée. L'halogénoalcane se transforme en alcane. Une chaîne carbonée se substitue à l'atome de chlore. Il s'agit d'une réaction de **substitution**.

Transformation 5 : il y a modification de fonction dans chaque étape. L'alcool se transforme en aldéhyde puis en acide carboxylique sous l'action de l'ion MnO₄⁻. Il se forme à chaque étape l'ion Mn²⁺. Le couple MnO₄⁻/Mn²⁺ est un couple oxydant/réducteur. Il s'agit donc d'une **réaction d'oxydo-réduction**. L'alcool puis l'aldéhyde sont oxydés.

Transformation 6 : il y a modification de fonction. L'acide carboxylique se transforme en ester sous l'action de l'alcool. Le groupement OH de l'acide est substitué par le propanol. Il s'agit d'une réaction de **substitution**.

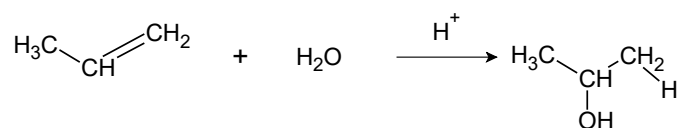
Transformation 7 : il y a modification de fonction dans chaque étape. Dans l'étape 1, CH₃Li arrache un proton à l'acide carboxylique pour former l'ion carboxylate (RCOO⁻). Il s'agit d'une réaction **acide-base**. Dans l'étape 2, l'ion carboxylate se transforme en cétone. Il s'agit d'une réaction de **substitution**. Dans cette étape, la chaîne carbonée est également allongée d'un atome de carbone.

Une **réaction d'addition** est une transformation au cours de laquelle **une liaison double se transforme en une liaison simple** par l'action d'une molécule symétrique ou non (H₂O, HCl, HBr, H₂, Br₂...) qui se scinde alors en deux parties pour **se fixer sur chaque atome de la double liaison**.

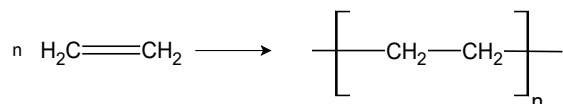
- ✓ Une réaction d'addition peut avoir lieu sur une double liaison C=O ou C=C.
- ✓ Deux liaisons simples sont formées sur chaque atome de la double liaison initialement présente.
- ✓ Certaines **réactions de polymérisation** sont des **polyadditions**. Elles correspondent à un enchaînement de réactions d'addition permettant à chaque étape, un allongement de la chaîne carbonée.

Remarque : ce type de réaction existe aussi avec les liaisons triples. Dans ce cas, la liaison triple est transformée en liaison double et si le réactif est en excès, la liaison double peut se transformer en liaison simple.

Exemple : réaction d'hydratation d'un alcène (cette réaction nécessite l'utilisation d'un catalyseur H^+)



Exemple : formation de polyéthylène (polyaddition de l'éthène)



Une **réaction d'élimination** transforme une liaison simple dont l'un des atomes est substitué par un groupement partant (halogénoalcane, alcool...) en une **liaison double**.

- ✓ Si la molécule de départ est une chaîne carbonée monofonctionnelle, il se forme un **alcène**.
- ✓ Deux liaisons simples sont rompues pour former la liaison double.
- ✓ Ce type de réaction correspond à la réaction inverse de la réaction d'addition.

Exemple : réaction de déshydratation d'un alcool

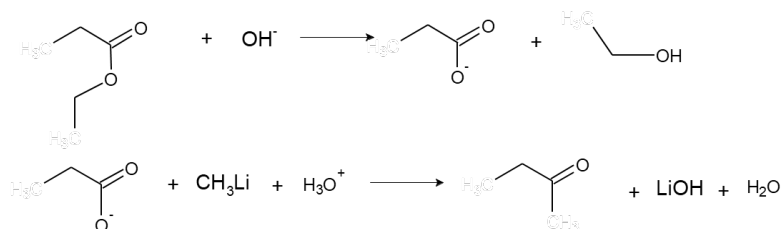


Une **réaction de substitution** est une transformation au cours de laquelle un atome ou un groupe d'atomes d'une molécule organique est **remplacé par un autre atome ou groupe d'atome**.

- ✓ La molécule qui subit la substitution contient donc un groupe partant qui sera substitué.
- ✓ Plusieurs familles de molécules peuvent subir une substitution : les halogénoalcanes, les alcools, les acides carboxyliques, les amides, les esters...

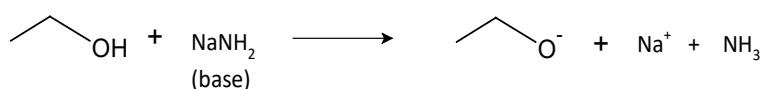
Remarque : avec les molécules porteuses du groupement carboxyle, la substitution correspond en réalité à une addition du réactif sur la double liaison $\text{C}=\text{O}$, suivie d'une élimination.

Exemples : réaction 1 = saponification d'un ester ; réaction 2 = action d'un organolithien sur un ion carboxylate



De nombreuses molécules organiques ont des propriétés acidobasiques. Elles peuvent donc réagir par transformation acide-base avec un acide ou une base. Il y a alors un **échange de proton** entre l'acide d'un couple acide/base et la base d'un autre couple.

Exemple : formation de l'ion éthanolate par action d'une base (l'amidure de sodium) NaNH_2 sur l'éthanol

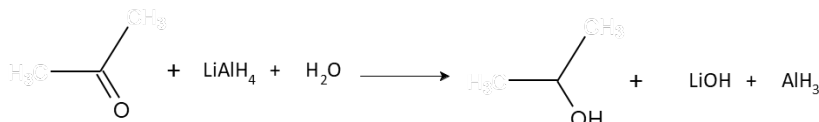


Certaines familles de molécules organiques peuvent subir des **réactions d'oxydation** ou de **réduction**. Il y a alors un **échange d'électron(s)** entre l'oxydant d'un couple oxydant/réducteur et le réducteur d'un autre couple.

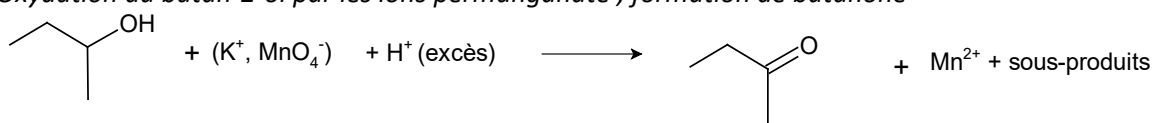
- ✓ Les **aldéhydes** peuvent être oxydés et alors se transformer en **acide carboxylique**.
- ✓ Les **alcools** peuvent être **oxydés** et alors se transformer en **aldéhyde** (puis en acide carboxylique) ou en **cétone**. Cela dépendra de l'alcool initial.
- ✓ Selon le réducteur utilisé, les **groupements carbonyles et carboxyles** peuvent être réduits et se transformer en **alcool** (la réduction totale de l'acide carboxylique passe par la formation intermédiaire d'un aldéhyde).
 - La réduction d'un **groupement carbonyle** par un hydrure H^- est une réaction **d'addition**.
 - La réduction d'un **groupement carboxyle** en groupement carbonyle par un hydrure H^- est une réaction **de substitution**.

Exemples :

→ Réduction de la propanone par un hydrure métallique H^- issu de $LiAlH_4$; formation de propan-2-ol



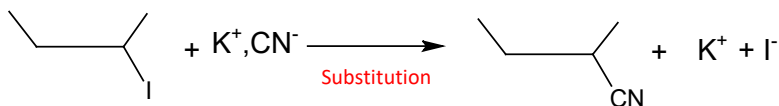
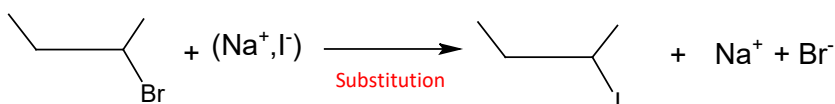
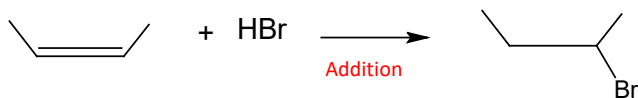
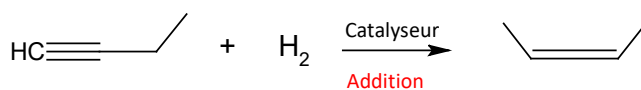
→ Oxydation du butan-2-ol par les ions permanganate; formation de butanone



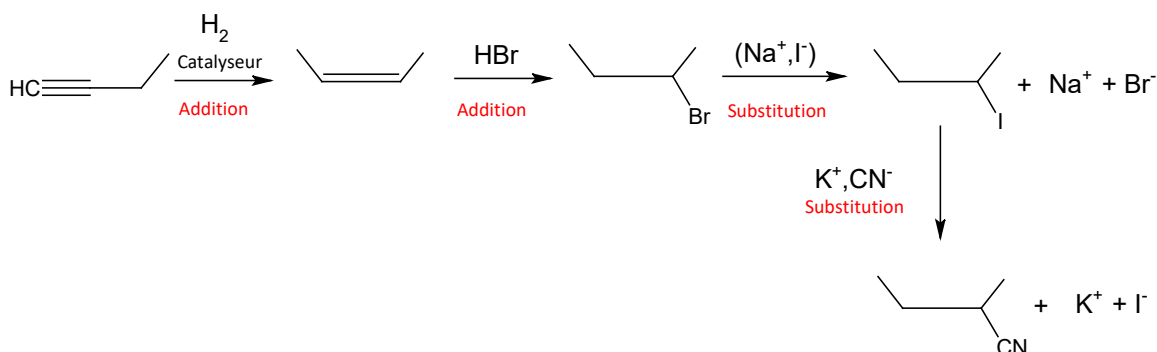
Une **séquence réactionnelle de synthèse** est constituée de plusieurs réactions qui s'enchaînent. La plupart d'entre elles correspondent aux familles de réactions décrites précédemment.

Exemples : deux écritures sont possibles

→ Écriture 1 : écriture réaction par réaction



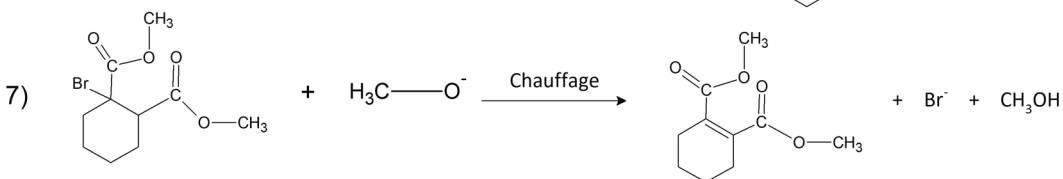
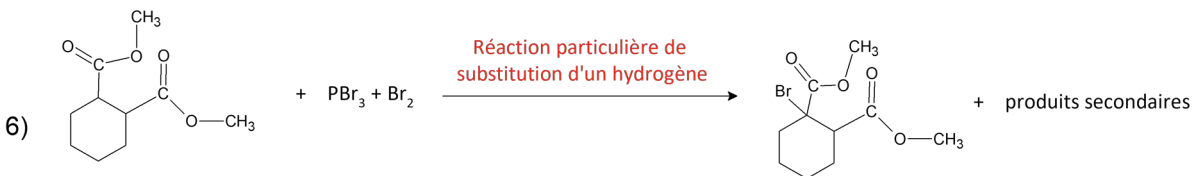
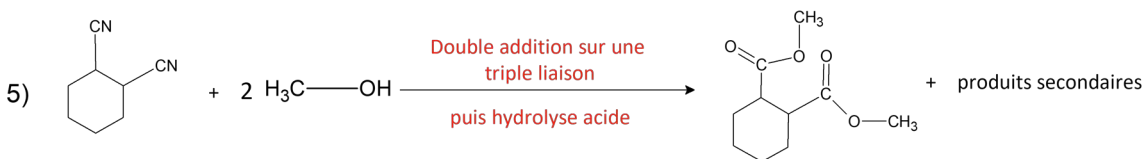
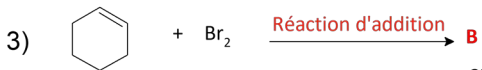
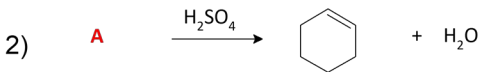
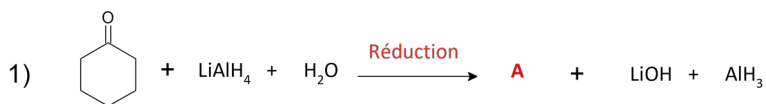
→ Écriture 2 (plus synthétique)





JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

Soit la séquence réactionnelle suivante comportant 7 étapes.



① Représentez les molécules A et B formées, respectivement, à l'étape 1 et à l'étape 3.

② Entourez les fonctions des molécules organiques présentes dans les étapes 1 à 5 et donner le nom de leur famille fonctionnelle (un composé de type R-CN est un nitrile).

③ Ajoutez au-dessus des flèches symbolisant les transformations, le nom des réactions associées aux étapes 2, 4 et 7.

④ Dans l'étape 2, quel est le rôle de l'acide sulfurique H_2SO_4 ?

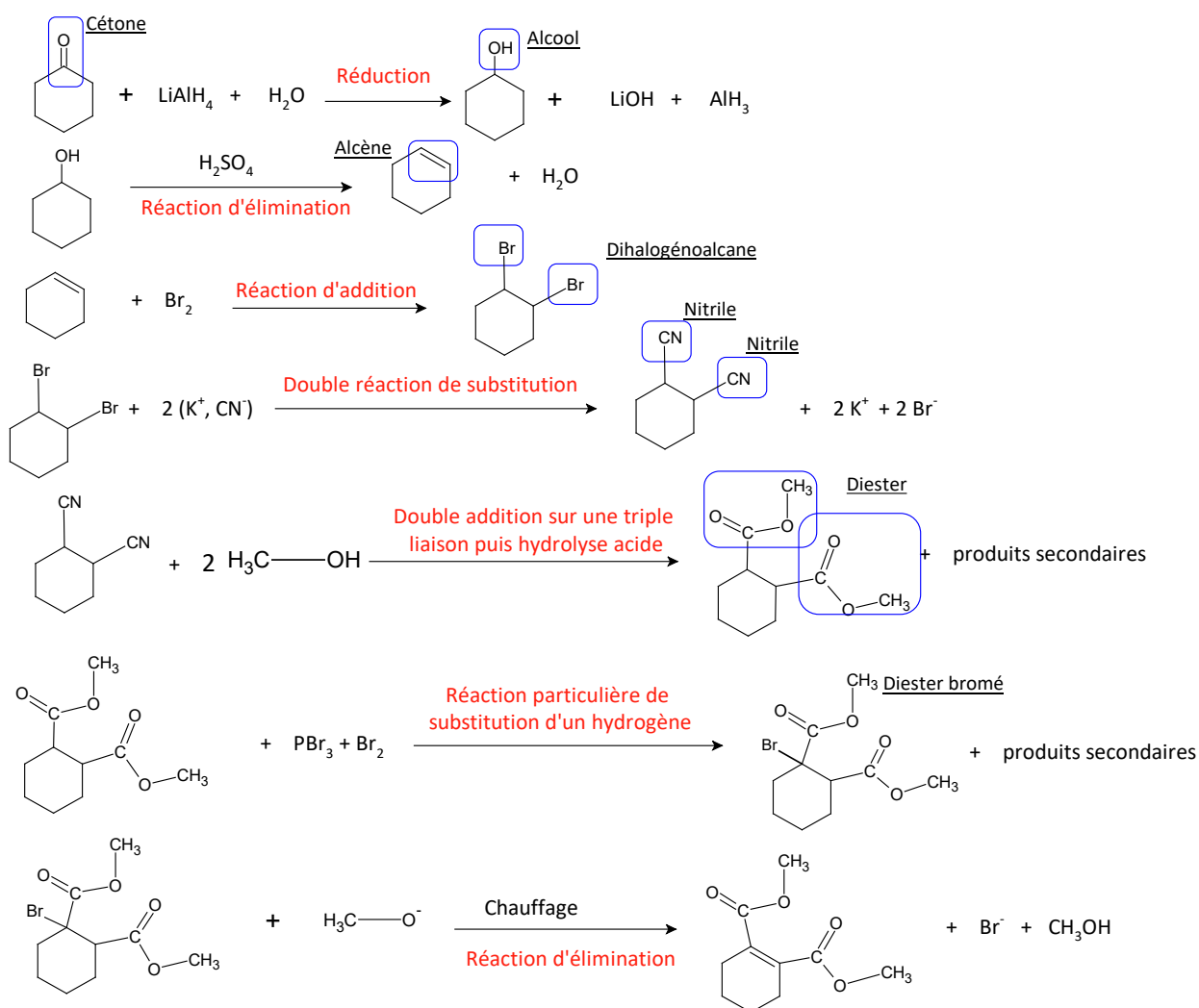
.....

.....

.....

Solution :

① ② ③



④ Dans l'étape 2, l'acide sulfurique H_2SO_4 joue le rôle de catalyseur. Il n'entre pas dans le bilan de la réaction. Il est d'ailleurs placé au-dessus de la flèche.



L'ESSENTIEL

- De nombreuses synthèses organiques sont des **synthèses multi-étapes**. Ces synthèses se composent d'une **séquence réactionnelle donnée**.
 - ✓ A chaque étape correspond une **transformation chimique** qui modifie le **groupe caractéristique** de la molécule initiale **et/ou sa chaîne carbonée**.
- Les réactions types qui sont très souvent présentes en chimie organique sont les réactions d'**oxydo-réduction**, **acide-base**, **de substitution**, **d'addition** et **d'élimination**.
 - ✓ Une **réaction d'addition** transforme une **liaison double** en une **liaison simple** par l'action d'une molécule qui se scinde alors en deux parties pour **se fixer sur chaque atome de la double liaison**.
 - Certaines **réactions de polymérisation** sont des **polyadditions**.
 - ✓ Une **réaction d'élimination** transforme une **liaison simple** dont l'un des atomes est substitué par un **groupe partant** (halogénoalcane, alcool ...) en une **liaison double**.
 - ✓ Une **réaction de substitution** remplace un atome ou un groupe d'atomes d'une molécule organique **par un autre**.
 - ✓ Une **réaction acide-base** correspond à un échange de proton(s) entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple.
 - ✓ Une **réaction d'oxydoréduction** correspond à un échange d'électron(s) entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple.



STRATÉGIE DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

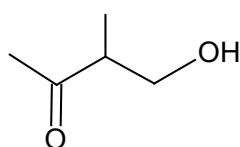
Protection et déprotection de fonction – stratégie de synthèse

De nombreuses molécules organiques sont **polyfonctionnelles**. Ce sont donc des molécules qui possèdent des **groupes caractéristiques identiques** ou qui **appartiennent à plusieurs familles fonctionnelles**.

Le nom de la molécule se compose alors d'une partie centrale correspondant au nom de la chaîne carbonée, d'un suffixe associé à la présence de la fonction dite « prioritaire » et de préfixe(s) associé(s) à la présence d'une ou plusieurs autre(s) fonction(s). La numérotation de la chaîne carbonée doit être telle que l'indice le plus petit possible soit attribué à la fonction prioritaire.

⇒ *Nous ne rentrerons pas dans les détails de nomenclature pour ces molécules.*

Exemple : la fonction prioritaire est la cétone (suffixe « one ») ; la fonction non prioritaire est la fonction alcool dont le préfixe est « hydroxy ». ; la chaîne carbonée comporte 4 atomes de carbone avec un radical méthyle en position 3.



4-hydroxy-3-méthylbutan-2-one

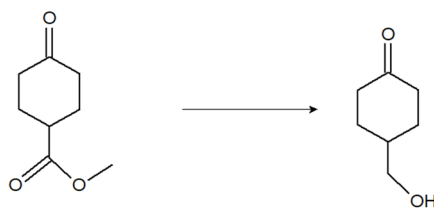
Dans certaines étapes de synthèse sur une espèce polyfonctionnelle, il est possible que le réactif réagisse sur plusieurs fonctions simultanément.

- ✓ Si une seule des fonctions doit réagir, il faudra au préalable, établir un protocole expérimental adapté qui tient compte de cela. On réalise alors une **réaction sélective**.
- ✓ Le chimiste doit choisir le réactif adapté à la transformation désirée (s'il existe) ou bien, agir sur la molécule organique à transformer.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

On désire réaliser la synthèse suivante dont la séquence réactionnelle comporte deux étapes :

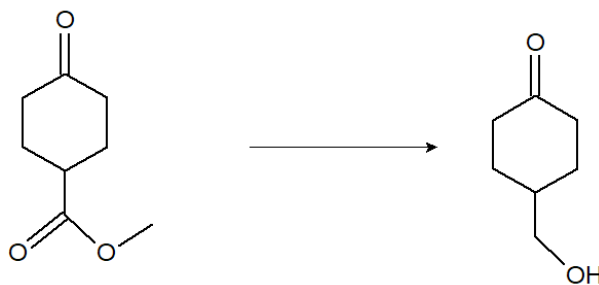


Celle-ci comporte une première étape correspondant à la réaction avec des ions hydrures H^- et la seconde étape est une réaction d'hydrolyse acide (action de l'eau en milieu acide) transformant un alcoolate RO^- en alcool ROH .

Pour réaliser la première étape, on dispose de différents réactifs capables de libérer des ions hydrures H^- : l'hydrure de lithium aluminium ($LiAlH_4$), l'hydrure de diisobutylaluminium (DIBAL) et le borohydrure de sodium ($NaBH_4$).

- $LiAlH_4$ est un réactif puissant capable de réagir avec les esters, les acides, les aldéhydes et les cétones pour former des alcools.
- $NaBH_4$ est un réactif doux capable de réagir avec les aldéhydes et les cétones uniquement pour former des alcools.
- DIBAL est un réactif capable de réagir avec les esters uniquement pour former des aldéhydes.

① Entourez les groupes caractéristiques présents dans les molécules initiales et finale. Donnez le nom des familles fonctionnelles associées à ces groupes caractéristiques.



② Dessinez le composé qui serait obtenu avec chacun des réactifs proposés.

③ En vous aidant de la banque de réactions étudiée dans le paragraphe précédent, pour chacun des réactifs identifiez le type de réaction mis en jeu.

.....

.....

④ Quel réactif peut-on choisir parmi ceux qui sont proposés ?

.....

.....

⑤ Quel problème survient avec LiAlH_4 ?

.....

.....

⑥ Imaginez des stratégies qui permettraient d'obtenir la molécule finale.

.....

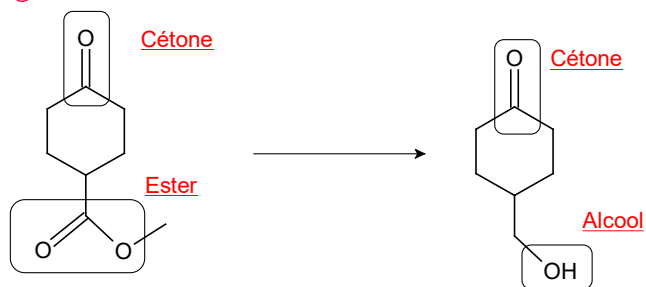
.....

.....

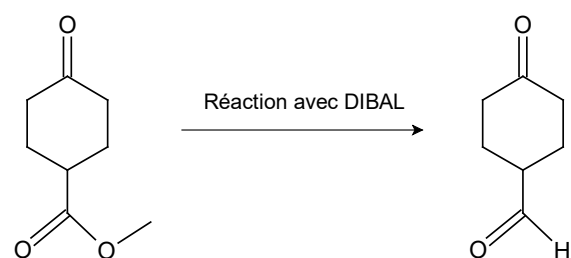
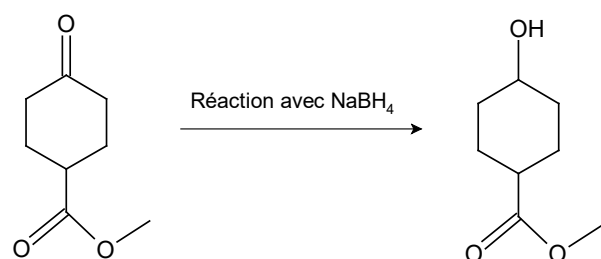
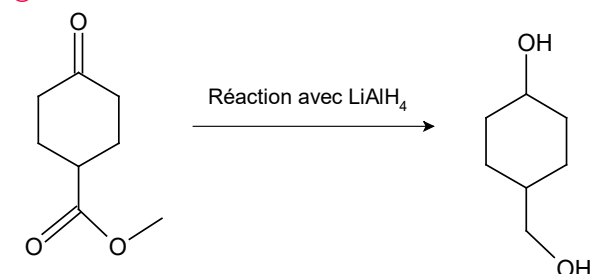
.....

Solution :

①



②



③ Il s'agit de **réactions de réduction** d'une fonction ester et/ou cétone.

- Avec la cétone, l'hydrure H⁻ **s'additionne** sur la liaison C=O.

- Avec l'ester, il y a **substitution** du groupement -OCH₃ par l'hydrogène provenant de l'hydrure et il se forme un aldéhyde. Avec LiAlH₄, cet aldéhyde réagit avec un deuxième hydrure par une **réaction d'addition** sur C=O.

④ **Aucun des réactifs** ne permet d'obtenir le composé désiré

⑤ Avec LiAlH₄, il n'y a **pas de sélectivité**. Il réagit avec toutes les fonctions présentes dans la molécule.

⑥ Hypothèses de stratégies (exemples) :

- On pourrait utiliser un réactif capable d'agir uniquement sur la fonction ester et qui forme un alcool.

- On pourrait transformer la fonction cétone pour qu'elle ne puisse plus réagir avec LiAlH₄, transformer l'ester avec ce réactif, puis faire réapparaître la fonction cétone.

- On pourrait transformer l'ester en une autre fonction puis utiliser d'autres réactions qui permettraient d'obtenir la fonction alcool.

- On pourrait utiliser DIBAL pour former l'aldéhyde puis utiliser un autre réactif capable de réduire uniquement l'aldéhyde sans toucher à la cétone.

Certains réactifs sont dits **chimiosélectifs** car ils sont capables de réagir qu'avec un seul type de groupement caractéristique ou type de fonction.

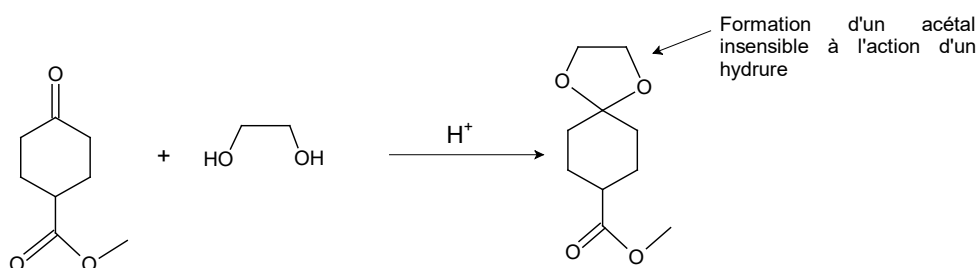
- ✓ Dans l'exemple traité, NaBH_4 est uniquement capable de réduire la fonction cétone sans toucher à la fonction ester. Il est chimiosélectif, contrairement à LiAlH_4 qui réduit indifféremment la cétone et l'ester.
- ✓ Il est donc parfois possible d'effectuer une réaction **sélective** en choisissant le réactif adéquat.

Il est parfois impossible d'avoir un réactif sélectif adapté. Ainsi, le chimiste à recours à la **protection de fonction**.

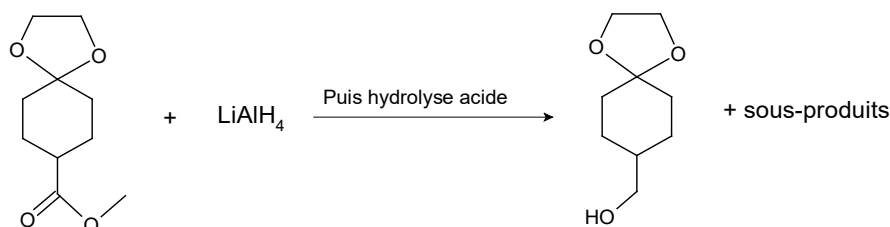
- ✓ La protection de fonction permet de réaliser une réaction sélective **sans utiliser de réactif chimiosélectif**.
- ✓ Elle consiste à **protéger une fonction** en la transformant transitoirement en une autre fonction, le temps que la réaction désirée se fasse. Cette protection doit être **réversible**.
- ✓ Lorsque la réaction est terminée, il faut **déprotéger** les fonctions protégées via une dernière transformation.

Exemple :

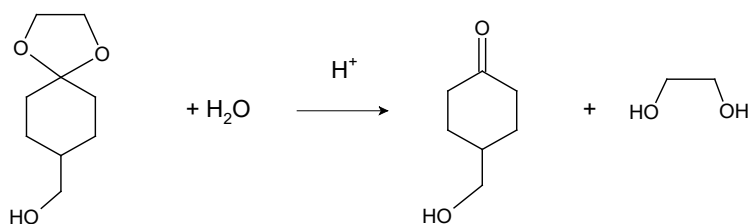
1. Protection de la fonction cétone (réaction d'acétalisation)



2. Transformation de la fonction ester



3. Déprotection de la fonction cétone (hydrolyse de l'acétal)

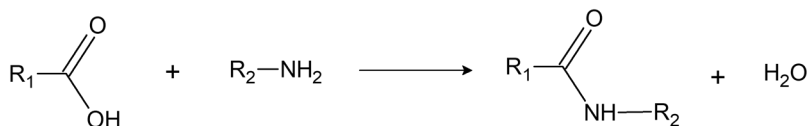


- Le choix du type de protection dépend de la fonction à protéger et des réactifs utilisés pour effectuer l'étape de synthèse désirée. Le groupe protecteur doit aussi réagir de façon sélective.
- La méthode de protection de fonction présente des inconvénients.
 - ✓ Le nombre de réactions à effectuer est plus important, ce qui occasionne forcément des pertes. Il faut donc absolument que ces réactions se fassent avec un bon rendement pour qu'elles occasionnent un minimum de pertes.
 - ✓ Le nombre de sous-produits associés aux réactions et de solvants utilisés est plus conséquent ce qui engendre plus de déchets.



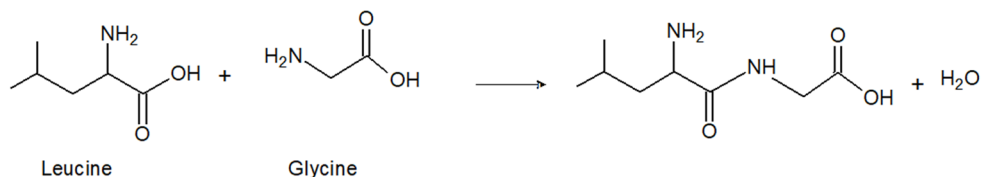
JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

Les amines de type $R-NH_2$ réagissent avec les acides carboxyliques pour former un amide.



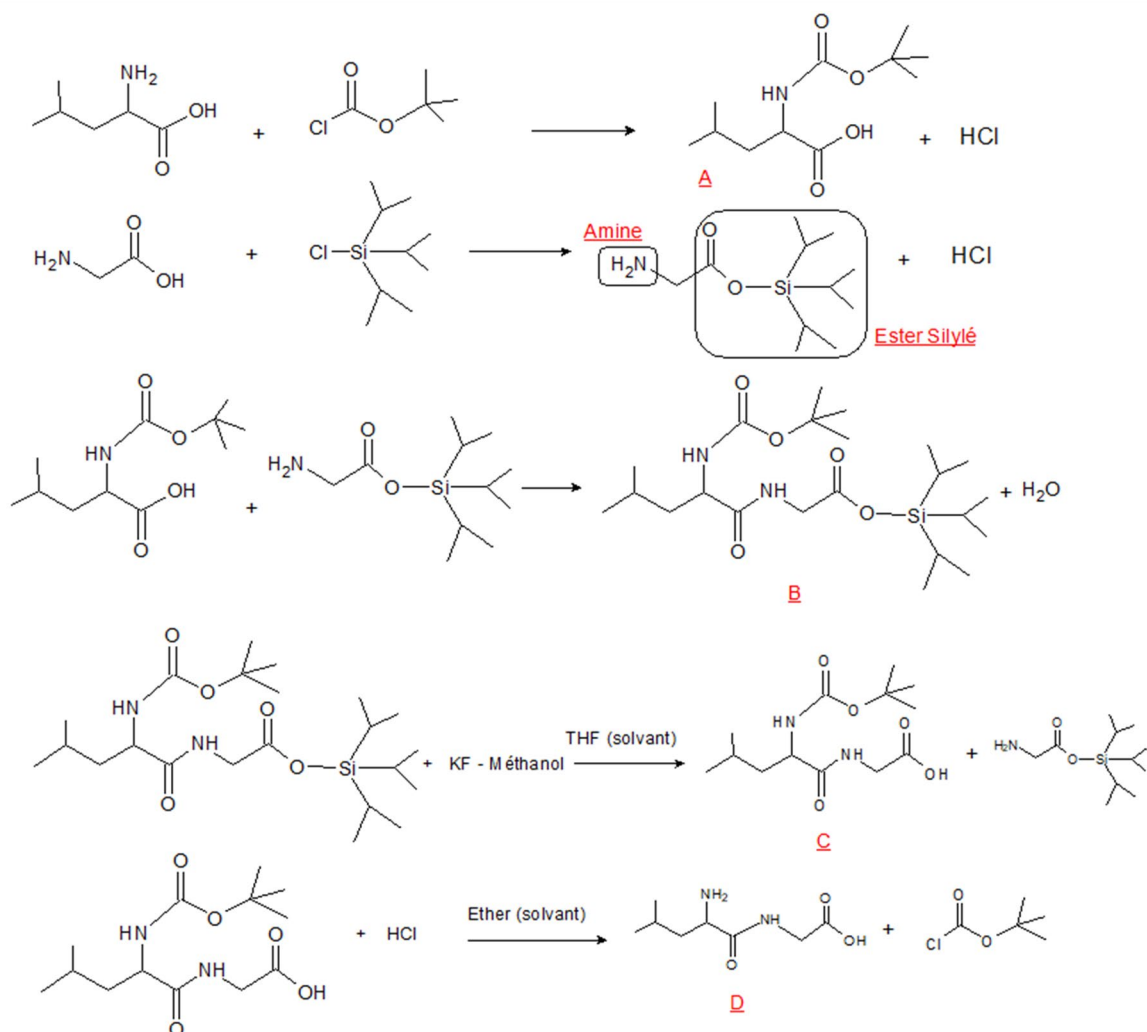
Cette réaction est à l'origine de la formation des acides α -aminés ainsi que de leur assemblage entre eux. Il se forme alors des peptides. La liaison simple qui s'est formée et qui relie les deux fonctions (amine et acide carboxylique) est une liaison peptidique.

On s'intéresse à la synthèse d'un dipeptide formé par « assemblage » de la leucine et de la glycine.



Sans étape de protection lors de la synthèse, le mélange des réactifs conduit à la formation de quatre dipeptides différents.

Une stratégie de synthèse multi-étapes est donc mise en place. Les réactions qui la composent sont listées ci-après.



① Représentez les quatre dipeptides qui peuvent se former dans le cas où la synthèse se fait sans protection.

② Dans cette séquence réactionnelle :

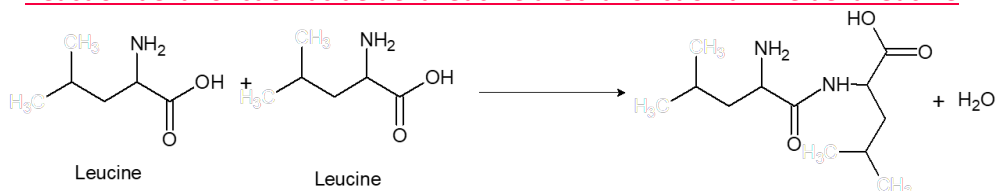
- Entourez et nommez les fonctions présentes dans les molécules A, B, C et D. Pour exemple, les fonctions présentes dans la molécule obtenue par la deuxième réaction sont déjà encadrées et nommées.
- Encadrez en rouge la ou les réaction(s) de protection, en précisant la fonction protégée.
- Encadrez en vert la réaction de formation de la liaison peptidique.
- Encadrez en bleu la ou les réaction(s) de déprotection.

③ Pour les 3 premières réactions, donner le type de réaction qui se produit.

Solution :

①

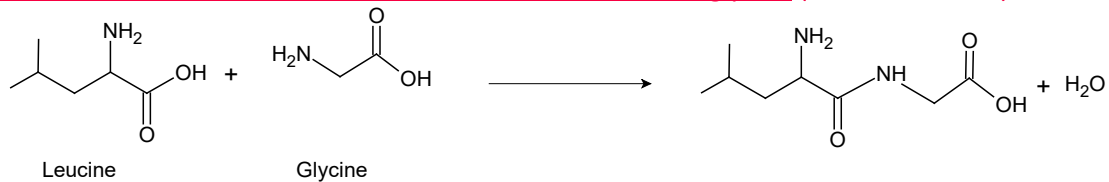
- Réaction de la fonction acide de la leucine avec la fonction amine de la leucine :



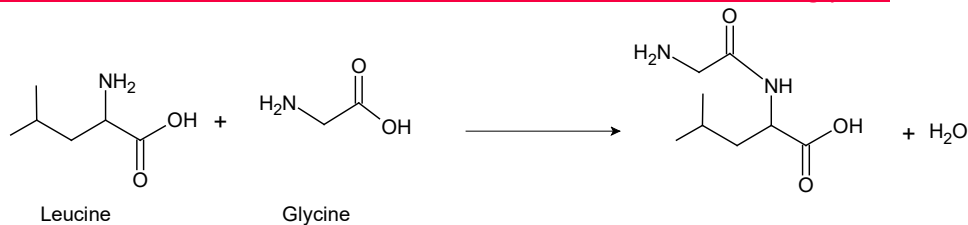
- Réaction de la fonction acide de la glycine avec la fonction amine de glycine :



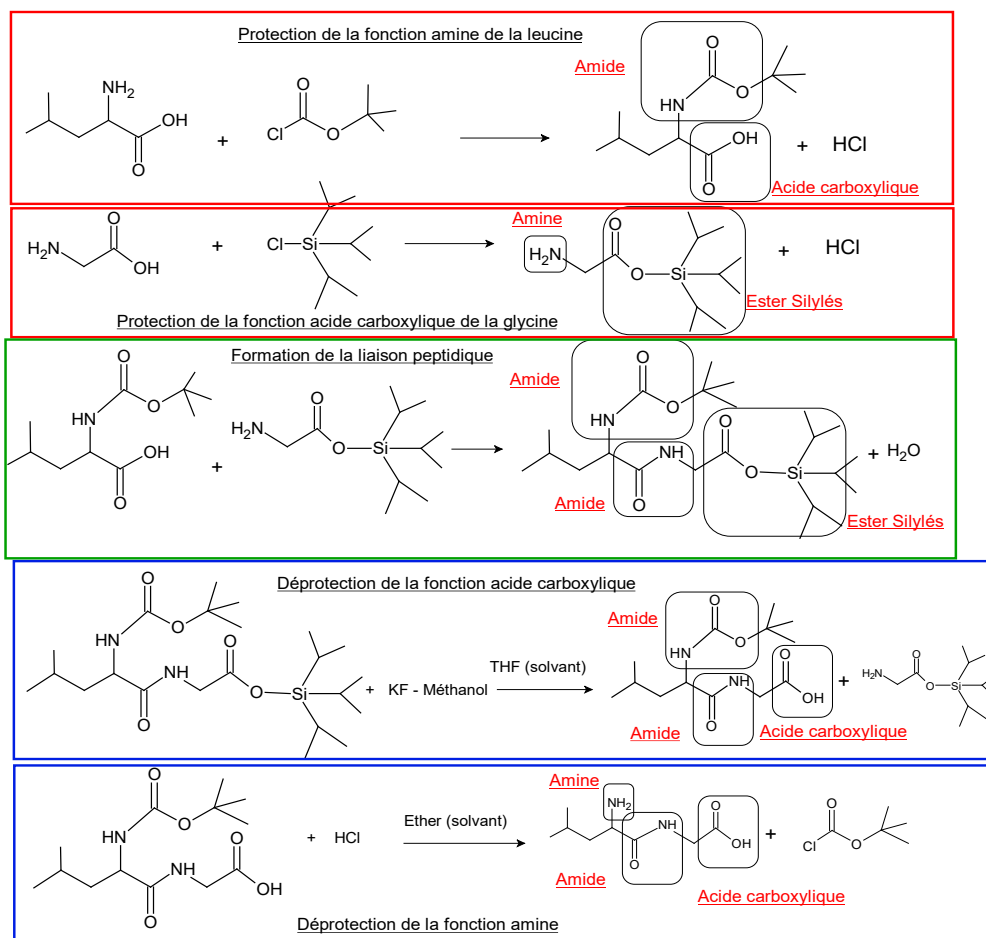
- Réaction de la fonction acide de la leucine avec la fonction amine de glycine (réaction désirée) :



- Réaction de la fonction amine de la leucine avec la fonction acide de glycine :



②



③ Les réactions 1, 2 et 3 sont des **réactions de substitution** sur les fonctions.



L'ESSENTIEL

- De nombreuses molécules organiques sont **polyfonctionnelles**.
- Dans certaines étapes de synthèse sur une espèce polyfonctionnelle, il est possible que le réactif réagisse sur plusieurs fonctions de la molécule, ce qui conduit alors à un mélange de produits.
- Pour éviter que cela se produise, le chimiste a plusieurs possibilités pour que les réactions soient **sélectives**.
 - ✓ Il peut choisir, s'il existe, un réactif **chimiosélectif** capable de réagir avec une seule fonction.
 - ✓ Il peut **protéger les fonctions qui ne doivent pas réagir** avec une autre fonction, le temps de la réaction. Il faudra alors **ensuite déprotéger** les fonctions protégées.
 - La protection d'une fonction nécessite de mettre en place des réactions supplémentaires.
 - La protection doit forcément être réversible.

05

STRATÉGIE DE SYNTHÈSE ORGANIQUE

Synthèses écoresponsables

- La chimie est une des sciences qui permet le progrès. Cependant, celle-ci a un impact sur l'environnement et la santé. La notion de **chimie verte** apparaît alors. L'objectif est de diminuer les conséquences de la chimie sur l'environnement en réalisant des modifications sur les synthèses organiques.



RÉFLÉCHISSONS ENSEMBLE

Lisez attentivement ces documents puis répondez aux questions.

Document 1 : Questions à Stéphane Sarrade – chef du département de physico-chimie du CEA **Comment définir la chimie verte ?**

Le concept est né à la fin des années 90 aux Etats-Unis, et repose sur quatre grandes idées. La première, fondatrice, est d'utiliser au maximum la matière première pour l'économiser et générer le moins possible de sous-produits, ces derniers devant être recyclables. Il faut également privilégier les matières premières renouvelables aux matières premières fossiles. Le deuxième est de remplacer les solvants toxiques et dangereux, tels que le chloroforme, le benzène, le trichloroéthylène, par des solvants propres tels que le CO₂ supercritique ou l'eau sous pression. La troisième concerne l'énergie, pour une meilleure utilisation en termes de rendement, d'économie de sources et de rejets. La dernière traite des déchets et des effluents. Il y en aura toujours. Il faut donc, lors de la conception de procédés industriels, faire en sorte qu'ils puissent constituer une matière première recyclable. Et rendre inerte, c'est-à-dire, non réactive, la quantité minimale de déchets qui resterait.

« le long de la chimie vers la durabilité » - Jean-Sébastien Lefebvre

Document 2 : Les douze principes de la chimie verte

Accidents d'usines chimiques, épuisement des ressources énergétiques, nombreuses pollutions nuisibles pour l'homme et l'environnement ... Autant de maux qui ont obligé l'industrie chimique à réagir. Face à l'urgence de sa mutation exigée par la société, les chercheurs doivent trouver des solutions nouvelles pour créer une chimie plus propre et plus sûre mais qui reste compétitive. Alors dans les laboratoires, la tendance se généralise et nombreux sont ceux qui ont déjà pris part à cette mutation quasi inévitable de leur filière. Mais comment concevoir une chimie verte et durable ? [...] Il s'agit désormais d'envisager les voies de synthèse et de transformation chimiques dans leur globalité.

1. Prévention de la pollution à la source
2. Economie d'atomes (incorporation des réactifs dans le produit final)
3. Synthèses moins dangereuses (conditions douces ; produits peu ou pas toxiques)
4. Conception de produits chimiques moins toxiques
5. Alternatives aux solvants polluants et auxiliaires de synthèse
6. Limitation des dépenses énergétiques
7. Utilisation de ressources renouvelables
8. Réduction du nombre de dérivés (groupes protecteurs ou auxiliaires)
9. Utilisation de procédés catalytiques
10. Conception des produits en vue de leur dégradation finale
11. Analyses en temps réel pour prévenir la pollution (contrôle du suivi des réactions)
12. Développement d'une chimie plus sûre (prévention des accidents)

CNRS le journal - article de Stéphanie Belaut – la chimie passe au vert

① A quelle période le concept de chimie verte a-t-il vu le jour ?

② Citez les 4 grandes idées initiales du concept de la chimie verte.

③ Quel principe de la chimie verte concerne les solvants ? L'expliquez.

④ Expliquez le principe N°9.

⑤ Que signifie « économie d'atomes » dans le principe N°2 ? Quel est le type de réaction qui respecte le mieux ce principe ? Justifiez la réponse.

⑥ On dispose de deux voies de synthèse A et B permettant de synthétiser une même molécule en utilisant les mêmes solvants.

A : 6 étapes ; rendement de 50 % ; économie d'atomes de 40 %

B : 3 étapes ; rendement de 82 % ; économie d'atomes de 60 % ; utilisation d'un catalyseur

Quelle voie de synthèse faut-il choisir pour respecter au mieux les principes de la chimie verte. Justifiez.

Solution :

① Le concept de chimie verte a vu le jour dans les **années 1990**.

② Les 4 grandes idées initiales du concept de la chimie verte sont :

- Utiliser au maximum la matière première pour l'économiser ; générer le moins de sous-produits possible.
- Remplacer les solvants toxiques et dangereux.
- Avoir une meilleure utilisation de l'énergie en termes de rendement, d'économie de sources et de rejets.
- Faire en sorte que les procédés industriels puissent constituer une matière première recyclable et rendre inerte la quantité minimale de déchets qui resterait.

③ Le principe de la chimie verte qui concerne les solvants est le **principe N°5**. L'idée est de **réduire l'utilisation des solvants polluants** ou même de chercher des solutions alternatives pour ne pas les utiliser.

④ Le principe N°9 concerne les **catalyseurs**. Il s'agit de **favoriser leur utilisation** afin de ne pas avoir à augmenter les concentrations (économie de réactifs) ou d'augmenter la température (économie d'énergie).

⑤ « Economie d'atomes » signifie **incorporer le maximum d'atomes des réactifs dans les produits** afin d'éviter les pertes et les sous-produits. Le type de réaction qui respecte le mieux ce principe est la **réaction d'addition** car elle conduit à **aucun sous-produit**, contrairement aux réactions de substitution et d'élimination.

⑥ Parmi les deux voies de synthèse, la **voie B** respecte mieux les principes de la chimie verte. En effet, le nombre d'étapes de synthèse est moindre, ce qui réduit les quantités de réactifs, de solvant, de sous-produits, d'énergie et de temps. De plus, le rendement est meilleur (il y a donc moins de déchets). L'économie d'atomes est aussi plus importante.

Une synthèse chimique a un impact environnemental. Pour pallier à ce problème, les chimistes ont développé le concept de chimie verte ou **chimie écoresponsable**.

L'idée est de favoriser les voies de synthèse qui respectent au mieux l'environnement.

Parmi les améliorations pouvant être apportées à une synthèse, on peut citer :

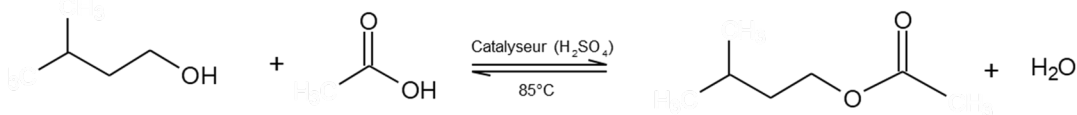
- ✓ L'utilisation de solvants et réactifs moins polluants et moins toxiques
- ✓ Le **recyclage** des déchets et solvants
- ✓ La **réduction du nombre d'étapes** d'une synthèse (les étapes de protection/déprotection sont à éviter au maximum)
- ✓ Le choix d'une voie de synthèse à **rendement élevé**
- ✓ Le choix d'une voie de synthèse dont l'**économie d'atomes est le plus élevé**
- ✓ L'utilisation de **catalyseur** en remplacement d'une élévation de température ou d'un excès de réactif



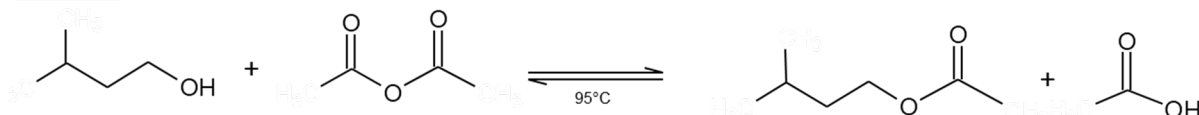
JE VÉRIFIE MES CONNAISSANCES

On réalise la synthèse d'un ester utilisé en tant qu'arôme de banane : l'acétate d'isoamyle. Pour cela, on dispose de trois voies de synthèse possible numérotées de 1 à 3. L'alcool utilisé en tant que réactif est le même dans les trois voies. Par contre, le deuxième réactif diffère : acide éthanoïque dans la synthèse 1, anhydride acétique dans la synthèse 2, chlorure d'éthanoyle dans la synthèse 3. Ces trois réactifs sont inflammables et irritants.

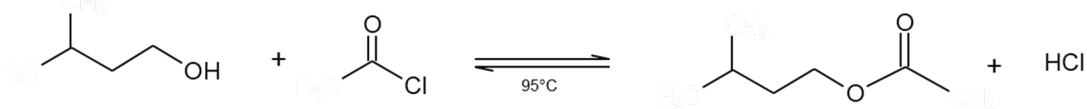
Synthèse N°1 : rendement 67% ; économie d'atomes : 88%



Synthèse N°2 : rendement 100% ; économie d'atomes : 68%



Synthèse N°3 : rendement 100% ; économie d'atomes : 78%



Quelle voie de synthèse est la plus écoresponsable ? Expliquez votre choix en mettant en avant les avantages et les inconvénients d'une voie de synthèse par rapport à l'autre.

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

.....

Solution :

- Synthèse N°1 : température plus basse ; économie d'atomes plus élevée ; sous-produit non polluant (eau) ; utilisation d'un catalyseur qui sera à récupérer. Point négatif : rendement plus bas.

⇒ A part le rendement, cette synthèse semble intéressante. Cependant, le rendement bas provoque une perte importante, plus de déchets et de plus importantes quantités de réactifs utilisées pour obtenir la quantité désirée d'ester.

- Synthèse N°2 : rendement de 100 % mais température un peu plus élevée ; économie d'atomes plus basse ; sous-produit à récupérer pour une réutilisation ultérieure.

⇒ Cette synthèse, malgré son rendement, n'est pas celle à choisir car elle engendre des pertes dans le sous-produit.

- Synthèse N°3 : rendement de 100 % ; économie d'atomes assez élevée mais température un peu plus élevée ; sous-produit à récupérer pour une réutilisation ultérieure.

⇒ **Cette synthèse est la meilleure des solutions (la plus écoresponsable)** car avec un rendement de 100% et une économie d'atomes de 78 %, il y a peu de pertes. De plus, le sous-produit HCl est récupérable et réutilisable.



L'ESSENTIEL

- Une synthèse chimique a un impact environnemental. Depuis les années 1990, les chimistes ont développé le concept de chimie verte ou **chimie écoresponsable**.
- Il s'agira donc d'améliorer les synthèses chimiques ou d'opter pour une voie de synthèse qui **minimise les déchets, la quantité d'énergie utilisée, la quantité de réactifs et solvants, les étapes de synthèse ...**
 - ✓ Les synthèses à rendement élevé seront favorisées.
 - ✓ Les synthèses dont les sous-produits sont réutilisables ou non toxiques seront favorisées.



POUR ALLER PLUS LOIN

Le développement des bioplastiques

Certains chimistes développent la chimie verte pour la fabrication des plastiques. L'idée est de remplacer des réactifs issus du pétrole par des molécules issues de végétaux.

⇒ Pour découvrir ce procédé de fabrication largement moins polluant, vous pouvez visionner l'épisode de **C'est pas sorcier** intitulé « Chimie verte, des végétaux pour remplacer le pétrole ». « Chimie verte, des végétaux pour remplacer le pétrole ».

<https://youtu.be/hh5INGoRFgo>

LE TEMPS DU BILAN

- Afin d'augmenter la vitesse de formation d'un produit, le chimiste peut augmenter la température du milieu réactionnel, augmenter la concentration en réactif et/ou ajouter un catalyseur
- Le rendement η d'une synthèse organique est le rapport de la quantité de matière de produit obtenue expérimentalement sur celle qui serait obtenue si la transformation était totale.

$$\eta = \frac{n_{\text{produit expérimental}}}{n_{\text{produit maximal}}}$$

- Pour augmenter le rendement d'une synthèse organique associée à une transformation équilibrée, il est possible d'augmenter la concentration en réactif ou d'éliminer un des produits du milieu réactionnel au fur et à mesure de la transformation.
- De nombreuses synthèses organiques sont des synthèses multi-étapes. Ces synthèses se composent d'une séquence réactionnelle donnée.
- A chaque étape, il y a modification du groupe caractéristique de la molécule initiale et/ou de sa chaîne carbonée.
- Les réactions types très souvent présentes en chimie organique sont les réactions d'oxydo-réduction, acide-base, de substitution, d'addition et d'élimination.
- Une réaction d'addition transforme une liaison double en une liaison simple.
- Une réaction d'élimination transforme une liaison simple dont l'un des atomes est substitué par un groupement partant (halogénoalcane, alcool...) en une liaison double.
- Une réaction de substitution remplace à un atome ou un groupe d'atomes d'une molécule organique par un autre.
- De nombreuses molécules organiques sont polyfonctionnelles. Il est alors possible qu'un réactif réagisse sur plusieurs fonctions de la molécule et conduise à un mélange de produits.
- Deux possibilités pour rendre une réaction sélective :
 - Utiliser un réactif chimiosélectif qui va réagir avec une seule fonction.
 - Protéger les fonctions qui ne doivent pas réagir, le temps de la réaction, avec une autre fonction. Il faudra ensuite les déprotéger. Protection et déprotection correspondent donc à deux étapes de synthèse.
- Une synthèse chimique a un impact environnemental. S'est alors développé le concept de chimie écoresponsable. L'idée est de mettre en place des synthèses qui respectent davantage l'environnement (améliorations en terme de déchets, d'énergie, de rendement, de recyclage des sous-produits, du choix des réactifs et solvants...).

Nous allons aborder une série d'exercices afin de vérifier vos connaissances. Les exercices sont classés par ordre d'approfondissement croissant. Les réponses aux exercices se situent en fin de manuel.

EXERCICE

10

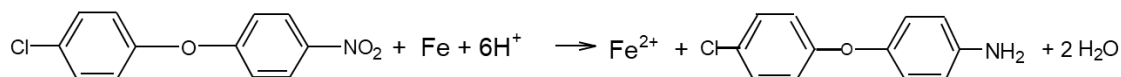
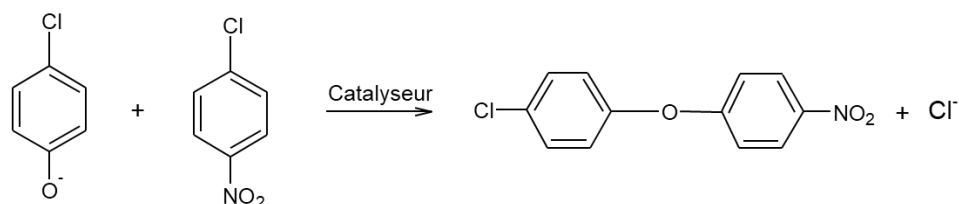
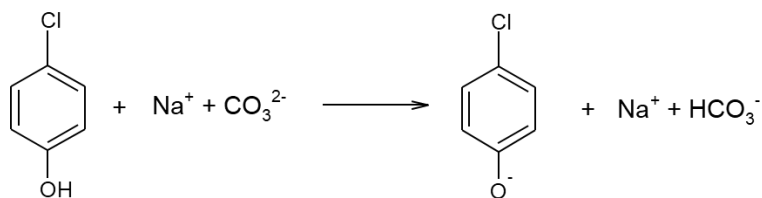
Dans les questions suivantes, trouvez la **seule proposition fausse**.

- 1 – Pour augmenter la vitesse de formation d'un produit lors d'une synthèse, on peut :
- Augmenter la température du milieu.
 - Éliminer un sous-produit au fur et à mesure de sa formation.
 - Introduire un réactif en excès.
 - Ajouter un catalyseur.
- 2 – Pour augmenter le rendement d'une synthèse, on peut :
- Augmenter la température du milieu.
 - Éliminer un sous-produit au fur et à mesure de sa formation.
 - Introduire un réactif en excès.
 - Choisir une voie de synthèse qui évite les réactions équilibrées.
- 3 – Les réactions suivantes d'une séquence réactionnelle forment un ou plusieurs sous-produit(s) :
- Réaction d'oxydo-réduction
 - Réaction d'addition.
 - Réaction d'élimination.
 - Réaction de substitution.
- 4- A propos des réactions courantes en chimie organique :
- Une réaction d'addition transforme une liaison double en liaison simple.
 - Une réaction d'élimination transforme une liaison simple en liaison double.
 - Une réaction de substitution remplace un atome de carbone d'une chaîne carbonée.
 - L'oxydation d'un alcool peut conduire à une cétone.
- 5- A propos de la protection de fonction :
- Elle est utilisée pour qu'une seule fonction réagisse en présence de plusieurs fonctions.
 - Elle nécessite d'effectuer ensuite une déprotection.
 - Elle ajoute deux étapes à une synthèse et augmente les pertes.
 - Elle constitue un principe central dans la notion de synthèse écoresponsable.

EXERCICE

11

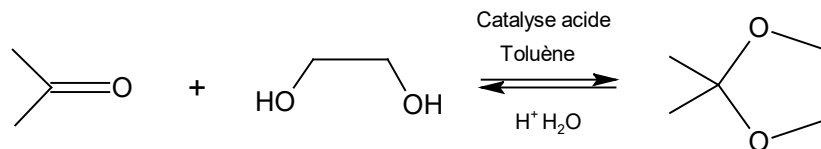
Soit la séquence réactionnelle suivante constituée de 3 réactions.



EXERCICE

13

Pour protéger une fonction cétone, il est possible de la faire réagir avec l'éthane-1,2-diol afin qu'elle se transforme en acétal. En présence d'eau en milieu acide, l'acétal se transforme en cétone. L'éthane-1,2-diol ne réagit pas avec les esters.



Le toluène est un solvant toxique.

- L'hydrure de lithium aluminium ou tétrahydroaluminat de lithium (LiAlH_4) est un réactif libérant des hydrures. Les hydrures réagissent avec les cétones par réaction d'addition et avec les esters, deux fois en suivant, par réaction de substitution puis d'addition. Il se forme alors des alcools après hydrolyse acide. Le solvant utilisé avec LiAlH_4 est l'éther anhydre.

5- Le rendement de la réaction globale est de 58 %. Cette synthèse est-elle écoresponsable ? Avancez différents arguments.

EXERCICE

14

D'après baccalauréat 2014, Amérique du Nord

Le méthacrylate de méthyle, noté MAM, est une espèce chimique employée pour produire le polyméthacrylate de méthyle dont les marques commerciales les plus connues sont l'altuglasTM et le plexiglasTM.

La plupart des procédés de fabrication du MAM générant des inconvénients, les laboratoires recherchent des voies alternatives. Le but de l'exercice est de comparer certains procédés de la synthèse du MAM.

Les parties 1 et 2 de l'exercice sont indépendantes.

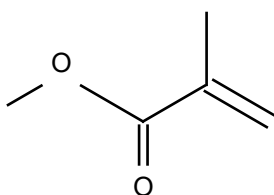
Données :

- Masses molaires exprimée en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$:

O_2	dioxygène	32,0
CH_3COCH_3	propanone	58,0
HCN	cyanure d'hydrogène	27,0
MAM	méthacrylate de méthyle	100,0
CH_3OH	méthanol	32,0
HCOOCH_3	méthanoate de méthyle	60,0
HCONH_2	méthanamide	45,0
$\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$	isobutène	56,0

1. La molécule de méthacrylate de méthyle ou MAM

La formule topologique du MAM est représentée ici :

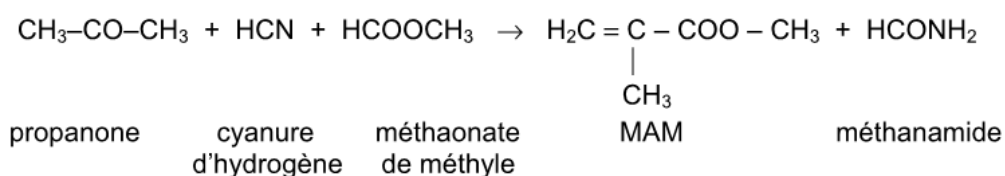


Écrivez la formule semi-développée de cette molécule en entourant son groupe caractéristique et nommer la famille chimique associée.

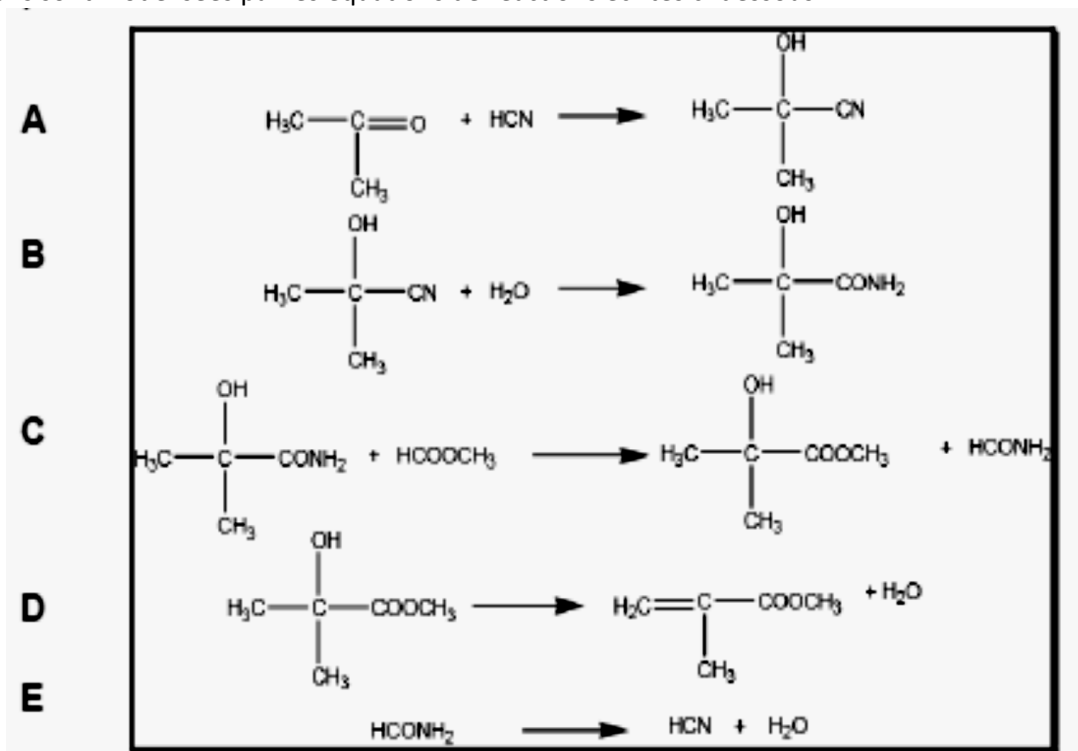
2. Synthèse du MAM par le procédé MGC (Mitsubishi Gas Chemicals)

Document 1 : Synthèse du MAM par le procédé MGC (Mitsubishi Gas Chemicals)

Le bilan de la synthèse du MAM par ce procédé est modélisé par :



Le procédé de synthèse comporte quatre réactions successives A, B, C, D, correspondant à la synthèse du MAM et une réaction E de régénération du cyanure d'hydrogène à partir du méthanamide formé. Ces cinq réactions sont modélisées par les équations de réactions écrites ci-dessous :



Les déshydratations qui conduisent au MAM et à l'acide cyanhydrique s'effectuent à 500°C. L'acide cyanhydrique ainsi régénéré, peut à nouveau servir à la première étape.

D'après la thèse de Leïla ZAIR, Lille 1, 2003

2.1. Associez aux réactions A, C et D du processus une catégorie de réaction parmi les suivantes : élimination, addition ou substitution. Justifiez.

2.2. Déterminez, en supposant que les réactions chimiques sont totales, la masse de chaque réactif nécessaire à la production d'une tonne de MAM.

3. Synthèse du MAM et respect de l'environnement

Document 2 : Principes de la « chimie verte » publiés par Messieurs Anastas et Werner à la fin des années quatre-vingt-dix

- Prévention : produire moins de déchets plutôt qu'investir dans l'assainissement ou l'élimination des déchets.
- Économie d'atomes : concevoir les synthèses dans le but de maximiser l'incorporation des matériaux utilisés au cours du procédé dans le produit final.
- Concevoir des méthodes pour utiliser et créer des substances faiblement ou non toxiques pour les humains et sans conséquence sur l'environnement.
- Minimiser les besoins énergétiques des procédés chimiques : mettre au point des méthodes de synthèse dans des conditions de température et de pression ambiantes.

Document 3 : Économie d'atomes

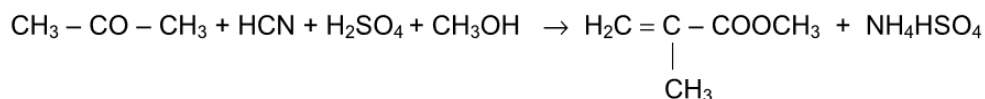
On appelle économie d'atomes, notée E_A , le rapport pondéré de la masse molaire du produit recherché sur la somme des masses molaires des réactifs :

$$E_A = \frac{a \times M(\text{produit recherché})}{\sum b_i \times M_i(\text{réactif})} \text{ avec } a \text{ et } b_i \text{ les nombres stœchiométriques associés.}$$

Plus la valeur de E_A se rapproche de 1, plus le procédé est efficace en termes d'économie d'atomes et donc moins il génère de déchets.

Document 4 : Synthèse du MAM par le procédé ACH (acétone cyanhydrique)

La réaction chimique modélisant le bilan de la synthèse du MAM par le procédé ACH a pour équation :



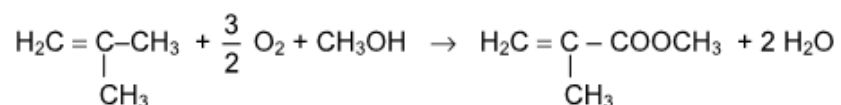
Si ce procédé permet un rendement de 85 à 95%, on observe, pour chaque tonne de MAM produit, la production de 2200 kg d'hydrogénosulfate d'ammonium (NH_4HSO_4). Celui-ci peut être considéré comme un fertilisant bas de gamme mais il est, dans les faits, difficile à valoriser.

De plus, les nouvelles réglementations sur la protection de l'environnement ont interdit le transport des composés toxiques comme le cyanure d'hydrogène, et ont obligé les producteurs à construire sur leur site des unités de production de cyanure d'hydrogène.

D'après la thèse de Leïla ZAÏR, Lille 1, 2003

Document 5 : Synthèse du MAM par le procédé isobutène

La réaction chimique correspondant au bilan de la synthèse du MAM par la voie isobutène a pour équation :



Les deux premières étapes sont réalisées en phase gazeuse.

- L'isobutène est d'abord oxydé en acide carboxylique à une température comprise entre 290°C et 365°C. Cette étape est la plus efficace puisqu'elle atteint une conversion quasi-totale dès le premier passage (rendement : 88 à 92%) et présente une grande sélectivité.
- L'estérification a lieu dans un deuxième temps, entre 280°C et 306°C, avec un rendement de 76 à 80%.

D'après la thèse d'Hélène Degrand, Lille 1, 2005

3.1. Les économies d'atomes sont égales à 0,465 pour le procédé ACH et 0,690 pour le procédé MGC. Déterminez la valeur de l'économie d'atomes pour le procédé isobutène. Commentez le résultat obtenu.

3.2. Comparez les trois procédés (ACH, MGC et voie isobutène) et concluez si l'un d'eux peut être privilégié du point de vue du respect des principes de la chimie verte.

Area with horizontal dashed lines for writing.



Vous pouvez maintenant faire et envoyer le **devoir n°1**

