

TERMINALE SPÉCIALITÉ · PHYSIQUE-CHIMIE · CONSTITUTION ET TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE · CHAPITRE 11



R. RINGUET · 2026 – 2027

Approfondissement

Stratégies en synthèse organique

Pour aller plus loin : dénombrer des isomères, comparer deux voies industrielles, concevoir une synthèse, polymères, biodiesel, matières premières renouvelables

7 exercices · niveau ●●● · durée conseillée : 2 h · calculatrice autorisée

★ À RETENIR — Ce que l'on travaille ici

- Dénombrer méthodiquement les isomères de constitution d'une formule brute; concevoir de bout en bout une séquence réactionnelle comportant une protection, et en calculer le rendement global.
- Comparer quantitativement deux voies de synthèse industrielles (nombre d'étapes, économie d'atomes, déchets) et argumenter un choix écoresponsable.
- Exploiter les polymères (motif, degré de polymérisation, recyclage) et les matières premières renouvelables (biodiesel, huiles essentielles).

Exercice 1 Dénombrer sans rien oublier



Pour dénombrer les isomères de constitution d'une formule brute, on procède toujours de la même façon : on écrit d'abord tous les *squelettes carbonés* possibles (du plus long au plus ramifié), puis on place le groupe caractéristique sur chacun d'eux, en éliminant les doublons.

- 1.1 Appliquer cette méthode à la formule brute $C_5H_{12}O$ en ne retenant que les *alcools* : écrire les trois squelettes à cinq atomes de carbone, puis représenter et nommer tous les alcools correspondants. Combien en trouve-t-on ?
- 1.2 Vérifier qu'aucun des isomères trouvés ne porte deux fois le même nom, et repérer ceux dont l'atome de carbone portant le groupe $-OH$ est lié à trois autres atomes de carbone.
- 1.3 Dénombrer et nommer les *esters* de formule brute $C_4H_8O_2$, puis les *acides carboxyliques* de même formule brute. Ces deux familles sont-elles les seules possibles pour cette formule brute ? Proposer une molécule de formule $C_4H_8O_2$ portant à la fois un groupe hydroxyle et un groupe carbonyle.
- 1.4 Deux isomères de constitution ont-ils nécessairement les mêmes propriétés physiques ? Illustrer par les températures d'ébullition du pentan-1-ol ($138^\circ C$) et du 2,2-diméthylpropan-1-ol ($113^\circ C$), et expliquer l'intérêt de ce fait pour une distillation fractionnée.

Exercice 2 Deux voies pour l'ibuprofène



L'ibuprofène $C_{13}H_{18}O_2$ ($M = 206,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) a d'abord été fabriqué par le procédé **Boots** (six étapes, années 1960), puis par le procédé **BHC** (trois étapes, années 1990), qui a reçu un prix de chimie verte.

■ DOCUMENT 1 — Les deux procédés

Le procédé **BHC** se résume au bilan $C_{10}H_{14} + C_4H_6O_3 + CO + H_2 \longrightarrow C_{13}H_{18}O_2 + C_2H_4O_2$, où $C_{10}H_{14}$ est l'isobutylbenzène ($M = 134,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et $C_4H_6O_3$ l'anhydride éthanique ($M = 102,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$); $M(CO) = 28,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M(H_2) = 2,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ses catalyseurs sont récupérés et réutilisés. Pour le procédé **Boots**, la somme des masses molaires de tous les réactifs consommés, affectées de leurs nombres stœchiométriques, vaut $515,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; plusieurs réactifs y sont utilisés en quantité stœchiométrique et finissent en déchets salins.

■ DOCUMENT 2 — Les douze principes de la chimie verte (Anastas et Warner, 1998)

1 prévenir les déchets • 2 maximiser l'économie d'atomes • 3 concevoir des synthèses moins dangereuses • 4 concevoir des produits moins toxiques • 5 limiter les solvants et auxiliaires, ou les choisir sans danger • 6 réduire la dépense d'énergie • 7 utiliser des matières premières renouvelables • 8 éviter les dérivés inutiles (protections...) • 9 préférer la catalyse aux réactifs stœchiométriques • 10 concevoir des produits dégradables • 11 analyser en temps réel pour prévenir la pollution • 12 prévenir les accidents.

- 2.1** Vérifier que le bilan du procédé BHC respecte la conservation des éléments. Calculer l'économie d'atomes des deux procédés et commenter l'écart.
- 2.2** On appelle *facteur environnemental* E la masse de déchets produite par unité de masse de produit (*hors programme — pour aller plus loin*). Montrer que, pour un rendement de 100 % et en ne comptant que les atomes des réactifs, $E = \frac{1}{EA} - 1$. Calculer E pour chaque procédé.
- 2.3** La production mondiale d'ibuprofène est de l'ordre de $3,0 \times 10^4$ t par an. Estimer la masse de déchets évitée chaque année grâce au passage du procédé Boots au procédé BHC.
- 2.4** En s'appuyant sur le document 2, citer trois principes, autres que l'économie d'atomes, mieux respectés par le procédé BHC ; en quoi passer de six à trois étapes améliore-t-il le *rendement global* ?

Exercice 3 Concevoir une synthèse de bout en bout



On veut préparer $m = 50,0$ g de 4-hydroxybutanoate de méthyle $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{CH}_3$ ($M = 118,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) à partir du butane-1,4-diol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ($M = 90,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). On dispose des réactions suivantes : **P** protection d'un groupe $-\text{OH}$ (rendement 90 %) • **O** oxydation d'un alcool primaire *non protégé* en acide carboxylique (75 %) • **E** estérification par le méthanol en milieu acide (80 %) • **D** déprotection (95 %).

- 3.1** Expliquer ce que l'on obtiendrait en traitant directement le butane-1,4-diol par l'oxydant, puis par le méthanol. Pourquoi une protection est-elle indispensable ?
- 3.2** Proposer la séquence complète (ordre des réactions **P**, **O**, **E**, **D**) et justifier l'ordre choisi, en particulier la place de la déprotection.
- 3.3** Donner la catégorie de chacune des réactions **O** et **E**, et préciser à chaque fois si c'est le groupe caractéristique ou la chaîne carbonée qui est modifié.
- 3.4** Calculer le rendement global de la séquence, puis la masse de butane-1,4-diol à engager pour obtenir les 50,0 g attendus.
- 3.5** Un chimiste propose une variante sans protection, en n'utilisant qu'un demi-équivalent d'oxydant. Expliquer pourquoi cette idée est séduisante mais risquée, et quelle technique permettrait de séparer les produits obtenus.

Exercice 4 Le nylon 6-6, une macromolécule sur mesure



Le nylon 6-6 s'obtient en chauffant l'hexane-1,6-diamine $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ ($M = 116,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et l'acide hexanedioïque $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ ($M = 146,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : chaque groupe $-\text{COOH}$ réagit avec un groupe $-\text{NH}_2$ voisin en libérant une molécule d'eau. Le motif du polymère est $-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO}-$, de masse molaire $226,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Données : masses molaires atomiques en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $M(\text{H}) = 1,0$ • $M(\text{C}) = 12,0$ • $M(\text{N}) = 14,0$ • $M(\text{O}) = 16,0$.

- 4.1** Identifier les groupes caractéristiques des deux monomères et le groupe caractéristique créé dans le motif ; nommer sa famille. Écrire l'équation de la polymérisation en faisant apparaître n molécules de chaque monomère.
- 4.2** Vérifier la masse molaire du motif, puis calculer l'économie d'atomes de cette polymérisation. Quelle est la petite molécule éliminée, et quelle masse en produit-on pour 1,00 kg de nylon ?
- 4.3** Un fil de nylon a une masse molaire moyenne $M = 1,58 \times 10^4 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$: calculer son degré de polymérisation, puis le nombre d'atomes de carbone d'une chaîne.

- 4.4 Citer un polymère naturel contenant le même groupe caractéristique. Le recyclage *chimique* casse la chaîne pour retrouver les monomères : quel intérêt par rapport au recyclage *mécanique* (broyage puis refonte) ?
- 4.5 Si l'un des deux monomères est introduit en excès, les chaînes obtenues sont plus courtes. Proposer une explication à partir de la façon dont les chaînes s'allongent.

Exercice 5 Du colza au biodiesel



Les huiles végétales sont des triesters du glycérol. Chauffées avec du méthanol en présence d'hydroxyde de potassium, elles donnent des esters méthyliques utilisables comme carburant (le biodiesel) et du glycérol : $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6 + 3\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow 3\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2 + \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$.

Données : M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: huile $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$ 884 • méthanol 32,0 (densité 0,79) • ester méthylique $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{O}_2$ 296,0 • glycérol 92,0.

- 5.1 Identifier le groupe caractéristique présent trois fois dans l'huile. Quelle est la catégorie de cette réaction, sachant qu'un groupe alkyle y est remplacé par un autre ?
- 5.2 On traite $m = 1,00$ kg d'huile avec $V = 250$ mL de méthanol. Déterminer le réactif limitant, puis la masse maximale de biodiesel. On obtient 890 g : calculer le rendement.
- 5.3 Calculer la masse de glycérol coproduite avec les 890 g de biodiesel. Pourquoi la valorisation de ce coproduit (savonnerie, cosmétique) est-elle un argument écoresponsable ?
- 5.4 L'hydroxyde de potassium n'apparaît pas dans l'équation et se retrouve en fin de réaction : quel est son rôle et sur quelle grandeur agit-il ? Agit-il sur le rendement ?
- 5.5 Le méthanol est en large excès : citer l'avantage recherché, deux inconvénients (économique, environnemental) et une solution pour limiter le second.

Exercice 6 Le limonène, une molécule tirée des écorces d'orange



Le limonène, responsable de l'odeur d'orange, est extrait des écorces d'agrumes ; sa formule topologique est donnée figure 1. On admet que 1,00 kg d'écorces fournit 4,0 g d'huile essentielle contenant 95 % en masse de limonène.

Données : $M(\text{limonène}) = 136,0$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ • $M(\text{H}_2) = 2,0$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- 6.1 Déterminer la formule brute du limonène (figure 1) ; combien de doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ comporte-t-il, et comment qualifier son squelette ?
- 6.2 Calculer la masse puis la quantité de matière de limonène obtenues à partir de 1,00 kg d'écorces. Quelle masse d'écorces faut-il traiter pour un flacon de 100 mL de limonène (densité 0,84) ?
- 6.3 L'hydrogénation complète du limonène donne le composé $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$. Écrire l'équation de la réaction, donner sa catégorie et calculer son économie d'atomes ; commenter.
- 6.4 Les écorces sont un déchet de l'industrie des jus de fruits : en quoi cette filière illustre-t-elle deux des principes de la chimie verte (document 2 de l'exercice 2) ?

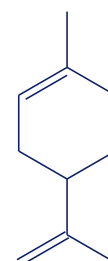


Figure 1 — Le limonène

Exercice 7 Problème ouvert : combien d'arôme d'abricot ?



Le propanoate de pentyle a l'odeur de l'abricot. Un laboratoire dispose de 70 mL d'acide propanoïque et de 100 mL de pentan-1-ol purs. L'estérification, conduite à reflux avec quelques gouttes d'acide sulfurique, plafonne à 67 % de rendement, mais atteint 92 % si l'eau formée est éliminée au fur et à mesure.

Données : acide propanoïque ($M = 74,0$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité 0,99) • pentan-1-ol ($M = 88,0$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité 0,81) • propanoate de pentyle ($M = 144,0$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, densité 0,87).

Déterminer le volume d'arôme que le laboratoire peut espérer produire dans chacun des deux cas. La démarche, même incomplète, est évaluée : équation de la réaction, réactif limitant, quantité maximale d'ester, volumes correspondants. Conclure par le volume gagné grâce à l'élimination de l'eau et le nom de ce montage.