

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



R. RINGUET · 2026 – 2027

Contrôle B Stratégies en synthèse organique

Synthèse et purification du paracétamol, optimisation d'une estérification, protection de groupes en synthèse peptidique

Durée : 1 h · calculatrice autorisée · 4 exercices indépendants · barème sur 20

Nom : Prénom : Classe : Note : / 20

★ CONSIGNES

Les quatre exercices sont indépendants. Toute réponse est justifiée ; une expression littérale précède chaque application numérique ; unités et chiffres significatifs sont exigés. *Nomenclature* : préfixes méth-, éth-, prop-, but-, pent- (1 à 5 C) ; suffixes -ol, -one, ...oate de ...yle ; préfixe méthyl- pour une ramification ; chaîne la plus longue portant le groupe, numérotée pour lui donner l'indice le plus petit.

Exercice 1 Questions de cours

4 pts ●●●○

- 1.1 Nommer $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$, $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ et $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COO} - \text{CH}_3$, puis représenter la formule topologique de la dernière.
- 1.2 Définir l'économie d'atomes d'une synthèse. Peut-elle être supérieure au rendement ? Justifier.
- 1.3 Pour chaque affirmation, recopier la seule proposition exacte.
- a) Une bande large et intense entre 2500 et 3200 cm^{-1} en IR signale :
- a) ☐ un groupe $\text{C}=\text{O}$ de cétone b) ☐ un groupe $-\text{OH}$ d'acide carboxylique
- c) ☐ une liaison $\text{C}-\text{H}$ d) ☐ une amine
- b) La recristallisation d'un solide exploite :
- a) ☐ sa densité b) ☐ la variation de sa solubilité avec T
- c) ☐ sa température d'ébullition d) ☐ sa couleur
- c) Introduire un réactif en large excès permet d'augmenter :
- a) ☐ l'économie d'atomes b) ☐ le rendement
- c) ☐ la masse molaire d) ☐ le rapport frontal
- 1.4 Pourquoi un chimiste protège-t-il parfois un groupe caractéristique, et quel prix paie-t-il pour cela ?

Exercice 2 La synthèse du paracétamol

7 pts ●●●●○

Le paracétamol est préparé industriellement à partir du 4-aminophénol et de l'anhydride éthanóïque, selon $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO} + \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3 \longrightarrow \text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Au laboratoire, on chauffe à reflux 20 min $m_1 = 5,45\text{ g}$ de 4-aminophénol et $V = 7,0\text{ mL}$ d'anhydride éthanóïque dans l'eau. Après refroidissement dans la glace, le paracétamol cristallise ; on le filtre sur Büchner, on le *recristallise* dans l'eau chaude et on le sèche : $m_2 = 5,66\text{ g}$.

■ DONNÉES M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: 4-aminophénol 109,0 • anhydride éthanóïque 102,0 (densité 1,08) • paracétamol 151,0

- 2.1 Le paracétamol porte, sur un cycle benzénique, un groupe $-\text{OH}$ (famille des phénols) et un groupe $-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_3$: nommer la famille de ce second groupe et préciser la catégorie de la réaction de synthèse.
- 2.2 Calculer les quantités de matière initiales des deux réactifs et montrer que le 4-aminophénol est le réactif limitant. Quel est l'intérêt de l'excès d'anhydride ?

- 2.3** Montrer que la masse théorique de paracétamol vaut $m_{\text{théo}} = 7,55 \text{ g}$, puis calculer le rendement de la synthèse.
- 2.4** Expliquer le principe de la recristallisation : pourquoi dissoudre le solide dans l'eau *chaude* avant de refroidir lentement ? Quel effet sur le rendement, et pourquoi l'accepter ?

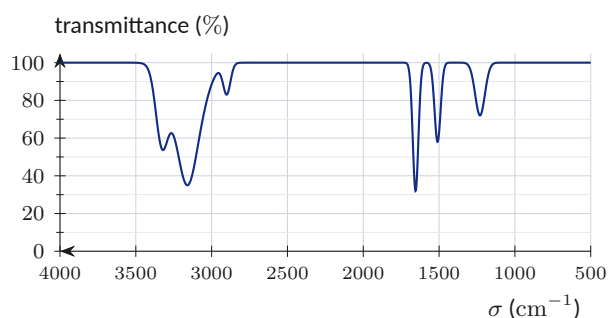


Figure 1 — Spectre IR du produit sec obtenu

liaison	$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$
O - H phénol	3100-3300
N - H amine	3300-3500
N - H amide	3100-3400
C = O ester	1700-1740
C = O amide	1650-1700
C = C aromatique	1450-1600

Table — Bandes d'absorption IR

- 2.5** Relever sur la figure 1 les trois bandes situées vers 3330, 3160 et 1655 cm^{-1} et les attribuer à l'aide de la table. Justifier que le produit obtenu est bien un amide.
- 2.6** La température de fusion du paracétamol pur vaut 169 °C. Sur le produit *brut*, on mesure une fusion étalée de 158 à 164 °C ; après recristallisation, de 168 à 169 °C. Interpréter ces deux mesures.

Exercice 3 Trois stratégies pour un même ester

5 pts ●●●

L'éthanoate de propyle (arôme de poire) est préparé selon la réaction



Trois expériences sont menées, toutes à reflux et catalysées par l'acide sulfurique.

essai	$n(\text{acide}) \text{ (mol)}$	$n(\text{alcool}) \text{ (mol)}$	dispositif	$n(\text{ester}) \text{ obtenue (mol)}$
1	0,500	0,500	reflux simple	0,335
2	2,00	0,500	reflux simple	0,450
3	0,500	0,500	reflux + élimination de l'eau	0,475

- 3.1** Dresser le tableau d'avancement de l'essai 1 et donner l'avancement maximal. Pourquoi la transformation n'est-elle pas totale ?
- 3.2** Calculer le rendement de chacun des trois essais (par rapport au réactif limitant) et classer les trois stratégies.
- 3.3** Expliquer, pour l'essai 2 puis pour l'essai 3, comment la stratégie employée augmente la quantité d'ester obtenue ; nommer un montage permettant d'éliminer l'eau au fur et à mesure.
- 3.4** L'essai 2 consomme quatre fois plus d'acide que l'essai 3 pour un rendement plus faible : discuter ce choix du point de vue de la chimie écoresponsable (deux arguments au moins).

Exercice 4 Synthèse d'un dipeptide

4 pts ●●●

Les protéines sont des polymères naturels d'acides aminés. On veut préparer au laboratoire le dipeptide Gly-Ala $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$, formé par réaction du groupe $-\text{COOH}$ de la glycine $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ avec le groupe $-\text{NH}_2$ de l'alanine $\text{H}_2\text{N} - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$, avec élimination d'une molécule d'eau.

■ **DONNÉES** $M(\text{glycine}) = 75,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ • $M(\text{Gly-Ala}) = 146,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 4.1** Nommer les deux familles présentes dans chaque acide aminé, puis celle du groupe créé dans le dipeptide.
- 4.2** Si l'on mélange simplement les deux acides aminés, on obtient quatre dipeptides différents : écrire leurs formules semi-développées. Quels groupes faut-il protéger pour n'obtenir que Gly-Ala ? Justifier.
- 4.3** La séquence retenue, rapportée à la glycine (l'alanine étant en excès), comporte trois étapes : protection (95 %), couplage (80 %) et déprotection (90 %). Calculer le rendement global, puis la masse de Gly-Ala obtenue à partir de $m = 7,50 \text{ g}$ de glycine. Citer un inconvénient écoresponsable de la protection.