

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



R. RINGUET · 2026 – 2027

Exercices 2 Stratégies en synthèse organique

Application : optimiser une synthèse, déplacer un équilibre, identifier un produit par IR, construire une séquence réactionnelle, protéger un groupe

6 exercices · niveau ●●○ · durée conseillée : 2 h · calculatrice autorisée

★ À RETENIR — Ce qu'il faut savoir faire à la fin de la feuille

- Identifier les étapes d'un protocole et leur rôle ; agir sur la *vitesse* (température, catalyseur, concentration, solvant) et sur le *rendement* (excès d'un réactif, élimination d'un produit : Dean-Stark, distillation).
- Exploiter un spectre infrarouge avec une table fournie ; élaborer une séquence réactionnelle à partir d'une banque de réactions ; justifier la protection d'un groupe caractéristique.
- Comparer rendement et économie d'atomes ; interpréter un programme Python ; évaluer une incertitude-type sur un rendement.

Exercice 1 L'arôme de banane

●●○

L'éthanoate de 3-méthylbutyle a l'odeur de la banane. On chauffe à reflux 45 min $V_1 = 10,0$ mL de 3-méthylbutan-1-ol et $V_2 = 15,0$ mL d'acide éthanóïque avec quelques gouttes d'acide sulfurique, puis on verse dans l'eau glacée salée, on extrait, on lave la phase organique à l'hydrogénocarbonate de sodium, on sèche et on distille : $V_3 = 8,9$ mL d'ester pur.

espèce	M (g·mol ⁻¹)	densité	$T_{\text{éb}}$ (°C)	solubilité dans l'eau
3-méthylbutan-1-ol	88,0	0,81	131	faible
acide éthanóïque	60,0	1,05	118	très grande
éthanoate de 3-méthylbutyle	130,0	0,87	142	très faible

- 1.1 Écrire l'équation de la réaction en formules semi-développées, préciser sa catégorie et nommer le groupe caractéristique créé.
- 1.2 Calculer les quantités de matière initiales, identifier le réactif limitant et justifier l'intérêt de l'excès ; en déduire la masse théorique d'ester.
- 1.3 Déterminer la masse d'ester obtenue, puis le rendement de la synthèse.
- 1.4 Justifier le rôle de chaque étape du traitement : eau glacée salée, lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium (qui réagit avec l'acide restant), distillation ; pourquoi la phase organique est-elle la phase supérieure ? L'acide sulfurique est-il un réactif ? Préciser son effet sur la vitesse et sur le rendement.

Exercice 2 Éliminer l'eau pour déplacer l'équilibre

●●○

On chauffe à reflux $n_1 = 0,500$ mol d'acide éthanóïque et $n_2 = 0,500$ mol de butan-1-ol dans du cyclohexane, en présence d'acide sulfurique : $\text{CH}_3 - \text{COOH} + \text{C}_4\text{H}_9 - \text{OH} \rightleftharpoons \text{CH}_3 - \text{COO} - \text{C}_4\text{H}_9 + \text{H}_2\text{O}$, de constante d'équilibre $K = 4,0$. Dans le montage de Dean-Stark (figure 1), les vapeurs d'eau et de cyclohexane se condensent dans le réfrigérant et tombent dans un tube gradué où les deux liquides, non miscibles, *décantent* : l'eau s'accumule en bas du tube, le cyclohexane déborde et retourne au ballon. La figure 2 compare le rendement obtenu avec ce montage et avec un reflux simple.

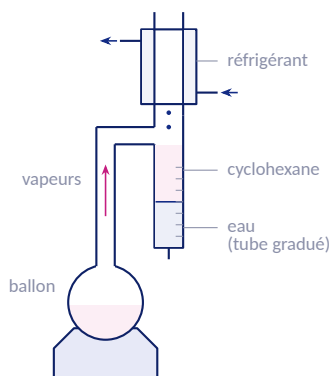


Figure 1 — Montage de Dean-Stark

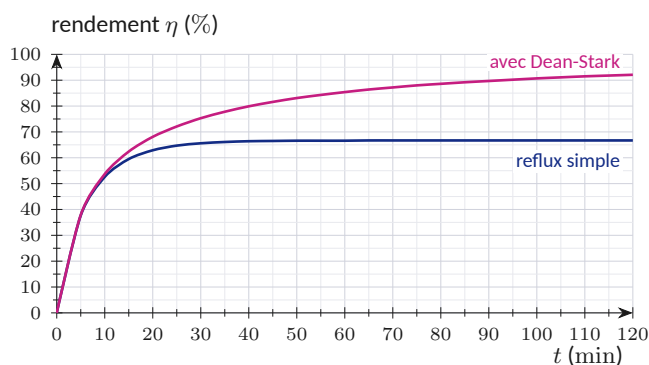


Figure 2 — Rendement en ester au cours du temps

- 2.1** Lire sur la figure 2 le rendement final de chaque expérience. Pour le reflux simple, exprimer le quotient de réaction Q_r puis montrer, à l'aide de K , que l'avancement final vaut $x_f = 0,333 \text{ mol}$; comparer à la lecture graphique.
- 2.2** Expliquer, en comparant Q_r à K , pourquoi l'élimination continue de l'eau permet de dépasser ce rendement. Pourquoi les deux courbes sont-elles confondues pendant les premières minutes ?
- 2.3** Au bout de 120 min, le montage de Dean-Stark a permis d'obtenir 0,460 mol d'ester. Calculer le volume d'eau recueilli dans le tube gradué ($\rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$, $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Comment l'expérimentateur sait-il que la transformation est terminée ?
- 2.4** Quel est le rôle du cyclohexane ? Que déduire de la position de l'eau dans le tube ? Citer un autre moyen d'augmenter le rendement.

Exercice 3 Qu'a-t-on vraiment obtenu ? Le spectre infrarouge tranche



On chauffe du propan-1-ol $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ avec une solution acidifiée de permanganate de potassium en excès. Deux produits sont envisageables : le propanal $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHO}$ ou l'acide propanoïque $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$; le produit isolé donne le spectre de la figure 3.

liaison	$\sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$	aspect
O - H alcool	3200-3400	forte, large
O - H acide	2500-3200	très large
C - H	2800-3000	moyenne
C = O aldéhyde	1700-1740	forte, fine
C = O acide	1680-1710	forte, fine
C - O	1050-1300	moyenne

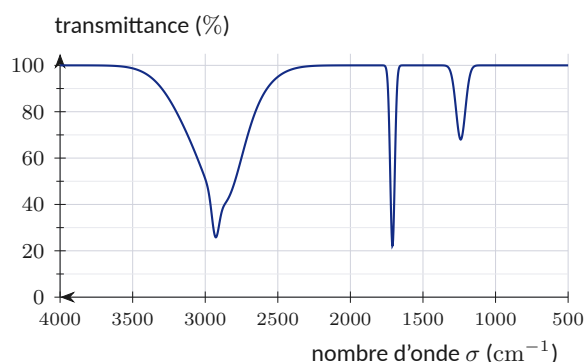


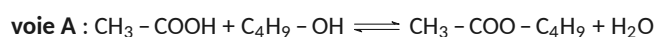
Figure 3 — Spectre IR du produit isolé

- 3.1** Relever les nombres d'onde des deux bandes les plus caractéristiques du spectre et les attribuer à l'aide de la table.
- 3.2** En déduire, en justifiant, lequel des deux produits a été obtenu ; quelle bande prouve que le propan-1-ol a été entièrement consommé ?
- 3.3** L'oxydation passe par le propanal ($T_{\text{éb}} = 49^\circ\text{C}$), qui s'oxyde à son tour ; le propan-1-ol bout à 97°C . Proposer une modification du montage permettant d'isoler le propanal. Donner la catégorie de la réaction.

Exercice 4 Rendement, économie d'atomes et Python



L'éthanoate de butyle peut être préparé de deux façons à partir du butan-1-ol :



L'économie d'atomes vaut $\text{EA} = M_{\text{produit}} / \sum \nu_i M_i \text{ (réactifs)}$. Données : M en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: acide éthanoïque 60,0 • anhydride éthanoïque 102,0 • butan-1-ol 74,0 • éthanoate de butyle 116,0.

Le programme ci-dessous exploite ces données et une synthèse réalisée par la voie A.

```

1 M_ester, M_acide, M_anhydride, M_alcool = 116.0, 60.0, 102.0, 74.0
2 n_max, m_exp = 0.100, 7.77
3 def economie(M_produit, reactifs):
4     return 100 * M_produit / sum(reactifs)
5 print(round(economie(M_ester, [M_acide, M_alcool]), 1))
6 print(round(economie(M_ester, [M_anhydride, M_alcool]), 1))
7 print(round(100*m_exp/(n_max*M_ester), 1))

```

- 4.1 Donner la catégorie des deux réactions; laquelle est limitée par un équilibre? Calculer à la main les trois nombres affichés.
- 4.2 La voie B a un rendement de 95 %, la voie A de 67 % : laquelle choisir si l'on privilégie le rendement? l'économie d'atomes? Justifier chaque réponse.
- 4.3 La masse d'ester est pesée avec $u(m) = 0,05 \text{ g}$; on admet $u(\eta)/\eta = u(m)/m$. Calculer $u(\eta)$, écrire le rendement avec son incertitude, puis ajouter au programme une ligne l'affichant.

Exercice 5 Construire une séquence réactionnelle



On dispose de la banque de réactions suivante, toutes réalisables au laboratoire.

réaction	transformation réalisée	conditions
R1	alcool primaire $\rightarrow$ aldéhyde	oxydant en défaut, distillation
R2	aldéhyde $\rightarrow$ acide carboxylique	oxydant en excès, reflux
R3	acide carboxylique + alcool $\rightarrow$ ester + eau	H ₂ SO ₄ , reflux
R4	alcool + HBr $\rightarrow$ bromoalcane + eau	reflux
R5	bromoalcane + HO ⁻ $\rightarrow$ alcool + Br ⁻	soude, reflux
R6	alcool $\rightarrow$ alcène + eau	H ₂ SO ₄ , 170 °C
R7	alcène + eau $\rightarrow$ alcool (-OH sur le C le plus substitué)	H ₂ SO ₄ dilué

- 5.1 Donner la catégorie des sept réactions et préciser si chacune modifie le *groupe caractéristique* ou la *chaîne carbonée*.
- 5.2 Proposer une séquence permettant de passer du propan-1-ol au propanoate de méthyle; nommer les intermédiaires et écrire l'équation de la dernière étape.
- 5.3 Proposer de même une séquence du 1-bromobutane à l'acide butanoïque, puis du butan-1-ol au butan-2-ol.
- 5.4 Si trois étapes ont pour rendements 85 %, 70 % et 90 %, calculer le rendement global et conclure sur l'intérêt de limiter le nombre d'étapes.

Exercice 6 Pourquoi protéger un groupe caractéristique?



L'acide 3-hydroxybutanoïque a pour formule CH₃ - CHOH - CH₂ - COOH. On veut en préparer l'ester de méthyle avec du méthanol, mais chauffé seul en milieu acide cet acide donne surtout un *polyester* : le -COOH d'une molécule réagit avec le -OH de la suivante. D'où la stratégie de la figure 4.

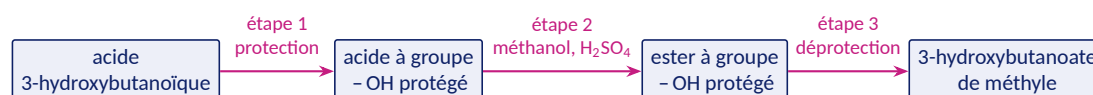


Figure 4 — Stratégie de protection / déprotection

- 6.1 Repérer les deux groupes caractéristiques de cet acide et leur famille; écrire l'équation de la réaction souhaitée avec le méthanol.
- 6.2 Pourquoi cette réaction ne peut-elle être réalisée directement? Quel groupe protéger, et pourquoi pas l'autre? Énoncer les deux qualités d'un bon groupement protecteur.
- 6.3 Les rendements des trois étapes valent 92 %, 88 % et 95 % : calculer le rendement global. En quoi la protection a-t-elle un « coût » écoresponsable?