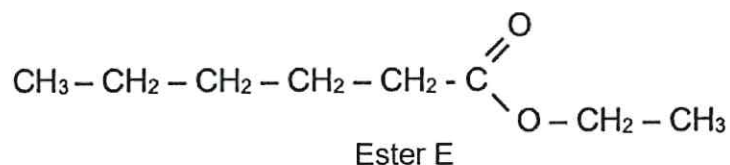


EXTRAIT BAC 1

Partie 1 – Synthèse d'un ester au laboratoire

L'ester, noté E, dont la formule semi-développée est représentée ci-après, permet d'obtenir un arôme de fruits rouges qui peut servir pour intensifier le goût d'une bière.



Cet ester peut être synthétisé au laboratoire à partir d'un acide carboxylique et d'un alcool. La réaction modélisant cette synthèse est appelée réaction d'estérification. L'équation de la réaction d'estérification, écrite dans le cas général avec R et R' chaînes carbonées, est la suivante :



Données

- Préfixes utilisés dans les règles de nomenclature

Nombre d'atomes de carbone	1	2	3	4	5	6	7	8
Préfixe	méth-	éth-	prop-	but-	pent-	hex-	hept-	oct-

- Masse volumique ρ (en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$) à 25 °C

acide carboxylique A	alcool B
0,930	0,789

- Masse molaire (en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Acide A	Alcool B	Ester noté E
116,2	46,1	144,2

Remarques :

C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

$\text{C}_{\text{tét}}$ signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.

1. Nommer l'ester E et représenter sa formule topologique.
2. Écrire les formules semi-développées de l'acide carboxylique A et de l'alcool B intervenant dans la synthèse de l'ester E et nommer chacun d'eux.

Pour obtenir l'ester E, on chauffe à reflux un volume d'alcool $V_{alcool} = 20,0$ mL avec un volume d'acide carboxylique $V_{acide} = 43,0$ mL, en présence d'acide sulfurique. On obtient, après séparation, rinçage et séchage, une masse $m_E = 33,1$ g d'ester E.

3. Justifier le double intérêt d'un chauffage à reflux.
4. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur lors de cette synthèse. Citer la définition d'un catalyseur.
5. Montrer que les réactifs sont dans des proportions pratiquement stoechiométriques et déterminer la valeur du rendement de cette synthèse.

Pour améliorer le rendement de la synthèse, on réalise trois synthèses en faisant varier différents paramètres expérimentaux. Pour chaque synthèse, un suivi temporel de la concentration en acide carboxylique est réalisé par titrage. Ce suivi conduit aux tracés des courbes représentant l'évolution de la concentration de l'acide carboxylique en fonction du temps (figure 1).

	Volume d'acide	Volume d'alcool	Catalyseur	Température
Synthèse 1	43 mL	20 mL	Oui	50 °C
Synthèse 2	43 mL	25 mL	Oui	50 °C
Synthèse 3	43 mL	20 mL	Oui	70 °C

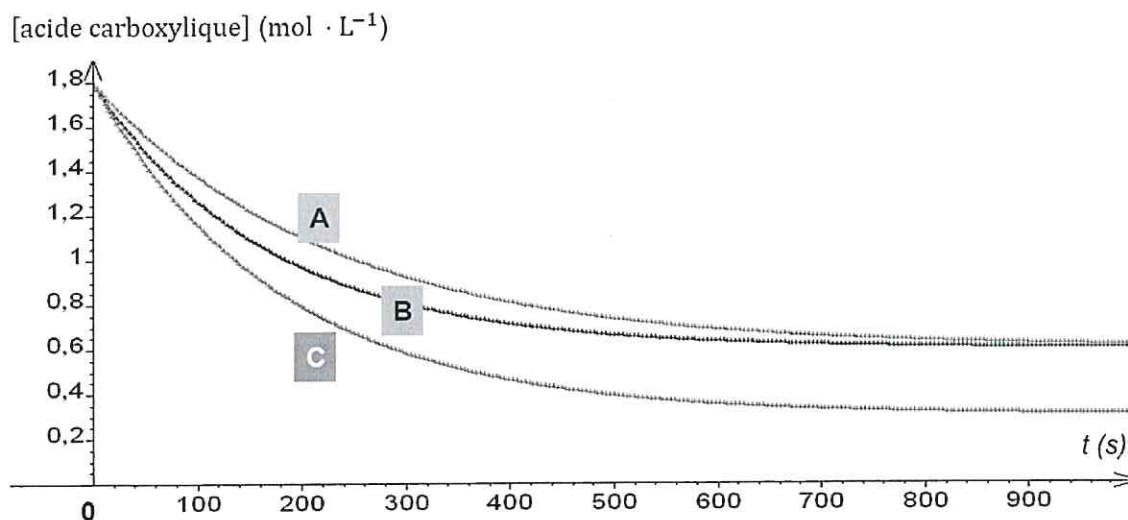


figure 1 : évolutions temporelles de la concentration en acide carboxylique

6. Identifier les conditions expérimentales, en précisant le numéro de la synthèse, pour lesquelles la réaction d'estérification est la plus lente. Préciser la courbe associée.
7. Identifier les conditions expérimentales, en précisant le numéro de la synthèse, pour lesquelles le rendement de la réaction d'estérification est amélioré. Préciser la courbe associée.

EXTRAIT BAC 2

1. La vanilline, molécule polyfonctionnelle

La vanilline est un composé polyfonctionnel qui présente beaucoup d'intérêt en chimie organique. Elle permet entre autres de produire l'alcool vanillique et l'acide vanillique (figure 1)

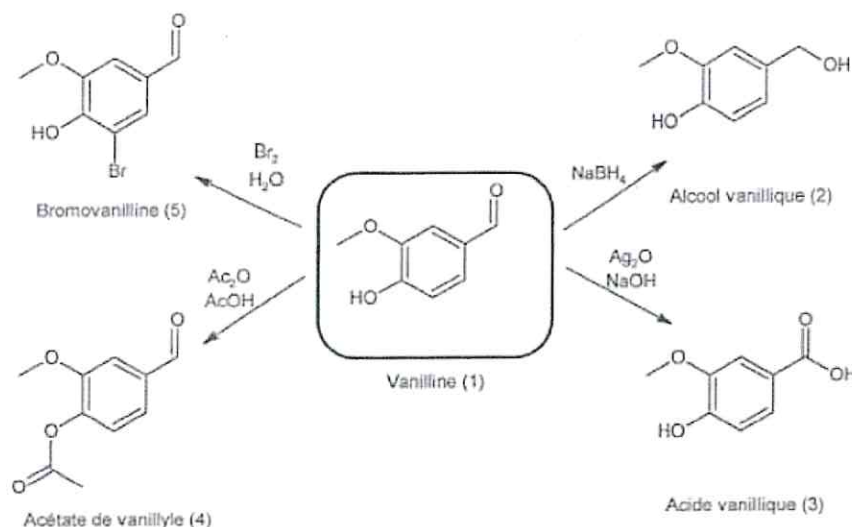


Figure 1. Exemples de synthèses mettant en jeu la vanilline.

1.1. Indiquer pour chacune des réactions de synthèse des composés (2) et (5) s'il s'agit d'une réaction d'addition, d'élimination ou de substitution. Justifier brièvement.

1.2. La réaction conduisant à l'alcool vanillique (2) correspond-elle à une modification de chaîne ou de groupe caractéristique ? Justifier.

EXTRAIT BAC 3

- Température de fusion de l'éthylbenzène : -95°C ; température d'ébullition de l'éthylbenzène : 136°C ; température de fusion des oxydes de zinc : 1975°C ;

Le styrène fut célébré par Raymond QUENEAU dans un poème en alexandrins intitulé « *le chant du styrène* » dont un extrait est reproduit ci-dessous :

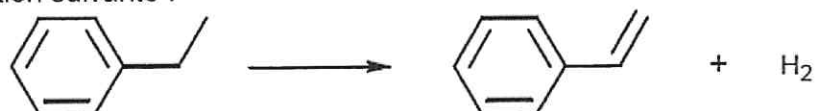
Le styrène est produit en grande quantité

À partir de l'éthylbenzène surchauffé.

Faut un catalyseur comme cela se nomme

Oxyde ou bien de zinc ou bien de magnésium.

La voie de synthèse du styrène, évoquée dans le poème, est la déshydrogénation de l'éthylbenzène, produit issu de la pétrochimie. Cette transformation peut être modélisée par la réaction d'équation suivante :



1.1. Cette réaction correspond-elle à une modification de chaîne ou à une modification de groupe caractéristique ?

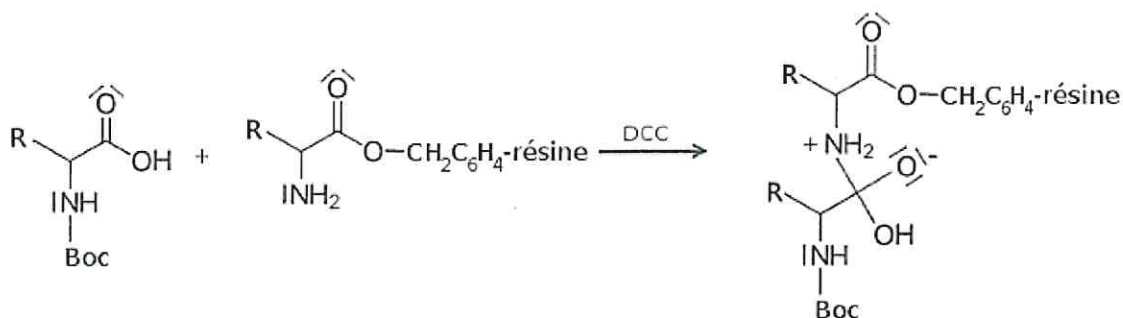
1.2. Parmi les trois grandes catégories de réactions en chimie organique, déterminer à quelle catégorie appartient cette réaction.

1.3. Le poème indique que cette transformation chimique nécessite l'emploi de catalyseurs. Définir un catalyseur.

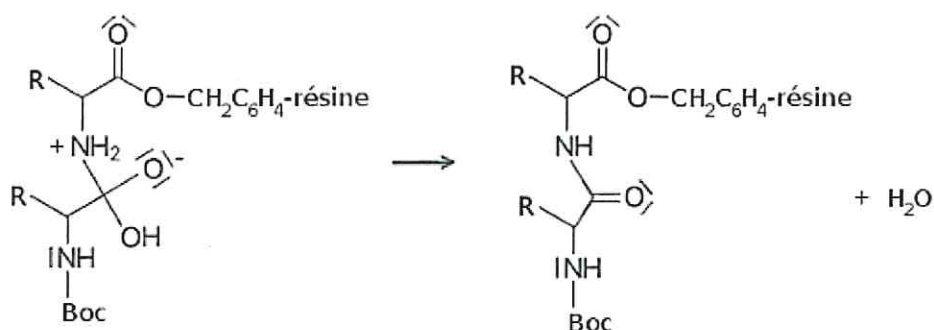
1.4. Dans le cas de la synthèse du styrène, déterminer si la catalyse est homogène, hétérogène ou enzymatique.

EXTRAIT BAC 4

Etape 4



Etape 5



A quelle catégorie de réactions correspondent les étapes 4 et 5 du mécanisme réactionnel. Justifier.

EXTRAIT BAC 5

Données :

- Caractéristiques d'espèces chimiques :

Espèce chimique	Acide butyrique	Méthanol	Butanoate de méthyle
Formule topologique			
Formule brute	C ₄ H ₈ O ₂	CH ₄ O	C ₅ H ₁₀ O ₂
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	88,1	32,0	102,1
Densité à 25°C	0,958	0,792	0,892
T _{ébullition} (°C)	163,5	64,7	102,3
T _{fusion} (°C)	- 7,9	- 97,6	- 84,8
Indice de réfraction	1,398	1,327	1,385
Solubilité dans l'eau salée	Élevée	Très élevée	Très faible

- Densité de l'eau salée : 1,03

PARTIE B : Synthèse d'un ester à l'odeur de pomme à partir de l'acide butyrique

Même si l'acide butyrique possède une odeur désagréable, certains esters issus de cet acide ont une odeur agréable souvent fruitée. C'est le cas du butanoate de méthyle qui a une odeur de pomme.

La synthèse du butanoate de méthyle est réalisée selon le protocole suivant :

- verser dans un ballon à fond rond 20 mL de méthanol, 20 mL d'acide butyrique et 4 mL d'acide sulfurique concentré ;
- ajouter quelques grains de pierre ponce ;
- chauffer à reflux pendant 15 min ;
- laisser refroidir en enlevant le chauffe-ballon ;
- verser le contenu du ballon dans un bécher contenant 40 mL de solution saturée en NaCl(s) ;
- transvaser ensuite dans l'ampoule à décanter et laisser décanter ;
- séparer les deux phases ;
- recueillir la phase organique et la sécher sur du sulfate de magnésium anhydre ;
- purifier l'ester obtenu par distillation.

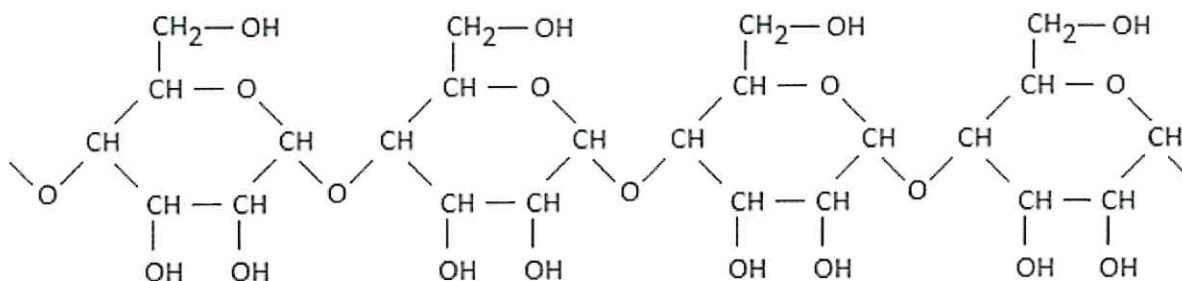
L'équation de réaction de la synthèse est la suivante :



- B.1.** Donner la formule semi-développée de l'acide butyrique.
- B.2.** Préciser la phase dans laquelle se trouve le butanoate de méthyle.
- B.3.** Schématiser l'ampoule à décanter après décantation. Justifier la position des deux phases.

EXTRAIT BAC 6

L'orge concassée est la matière première dans la fabrication de la bière. L'orge constitue une source d'amidon qui est un polymère de formule :

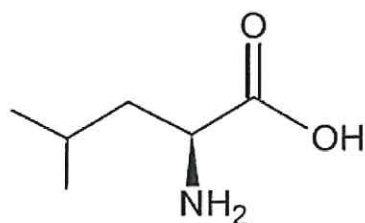


Après une étape appelée maltage, l'amidon est plongé dans de l'eau chaude, ce qui rend actives des enzymes sensibles à la température. Ces enzymes sont des catalyseurs d'une transformation chimique appelée hydrolyse de l'amidon. Au cours de cette transformation, l'amidon se transforme en glucose, de formule $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

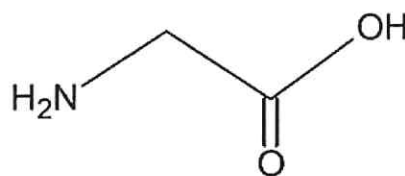
- Q.1.** À l'aide de la formule de l'amidon, identifier le motif de ce polymère.

EXTRAIT BAC 7

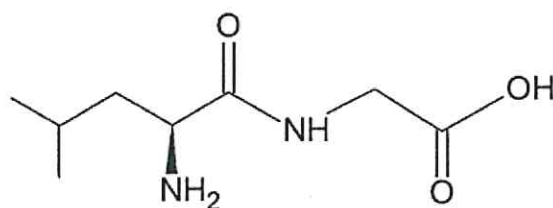
La première étape de la synthèse de l'ocytocine correspond au couplage de deux acides α -aminés : la glycine (par son groupe —NH_2) avec la leucine (par son groupe —COOH). Ce couplage permet de former le dipeptide Leu — Gly.



S-Leucine



Glycine



Dipeptide Leu — Gly

L'un des principaux problèmes rencontrés lors de cette synthèse réside dans le fait que l'on souhaite synthétiser exclusivement le dipeptide Leu — Gly et non les dipeptides résultant d'autres combinaisons entre la glycine et/ou la leucine. Certains groupes d'atomes de la glycine et de la leucine doivent donc être momentanément protégés afin de procéder au couplage des deux acides α -aminés. Une fois le produit de ce couplage formé :

- soit le chimiste souhaite limiter la synthèse à la préparation du dipeptide Leu — Gly et il procède alors à la déprotection de ce dipeptide ;
- soit il poursuit la synthèse de l'ocytocine en faisant une déprotection adaptée et en additionnant successivement les autres acides α -aminés, puis il procède à la déprotection finale.

2. Étude de la synthèse du dipeptide Leu — Gly

La synthèse du dipeptide nécessite une protection préalable de certains groupes caractéristiques de la glycine et de la leucine. Le document 1 présente la succession simplifiée des étapes de la synthèse de ce dipeptide.

2.1. Recopier les formules de la S-leucine et de la glycine puis entourer sur chacune d'elles le (ou les) groupe(s) caractéristique(s) nécessitant une protection.

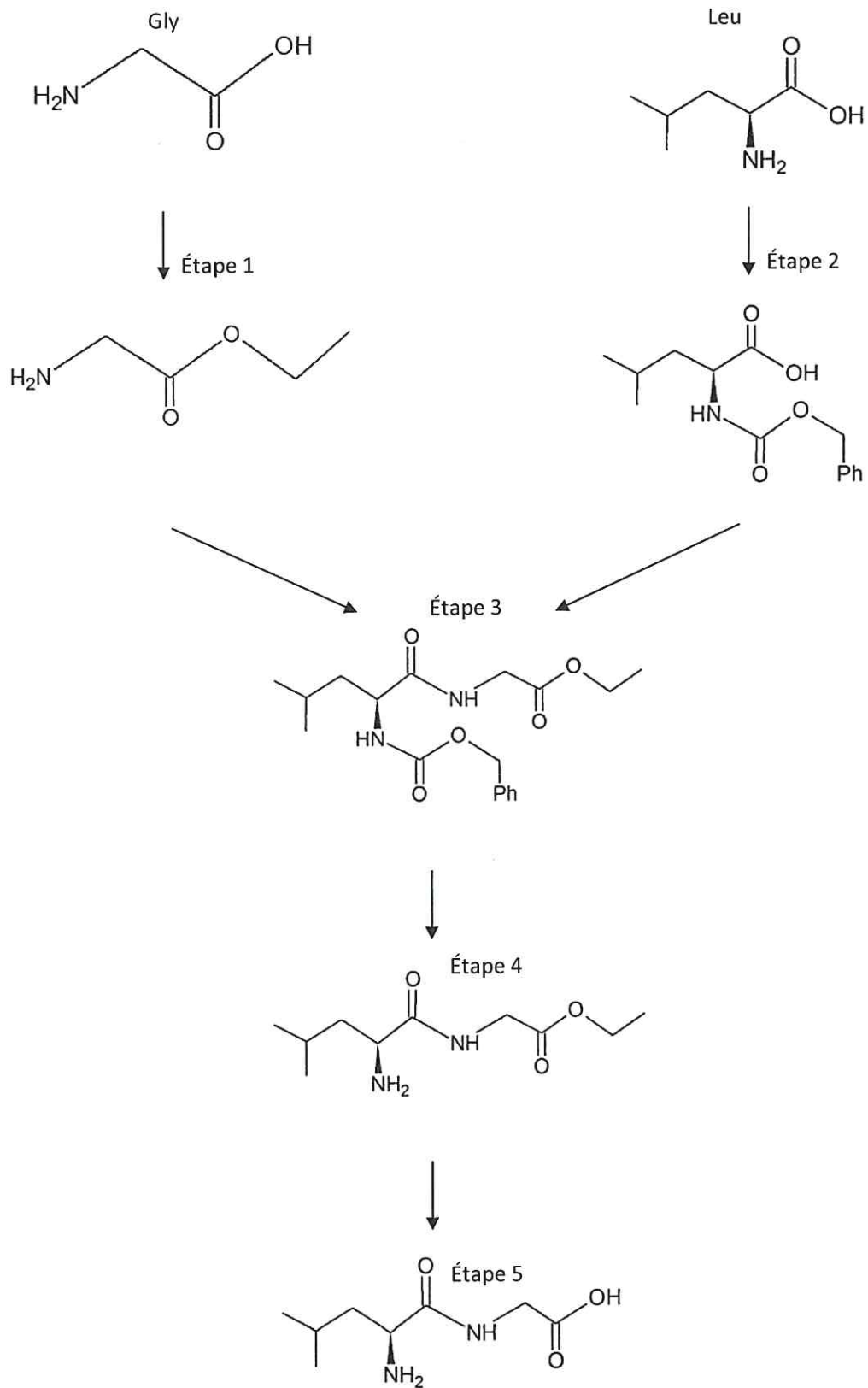
2.2. Identifier la (les) étape(s) de la synthèse du dipeptide Leu—Gly correspondant à des étapes de protection. Dans chaque cas, préciser quel acide α -aminé est concerné.

2.3. Identifier la (les) étape(s) de la synthèse du dipeptide Leu—Gly correspondant à des étapes de déprotection.

2.4. Quel est le nom de la famille chimique correspondant au groupe caractéristique formé à l'étape 1 ?

2.5. Combien de dipeptides différents aurait-on pu obtenir à partir de la glycine et de la leucine si l'on n'avait pas eu recours à la protection des groupes caractéristiques ?

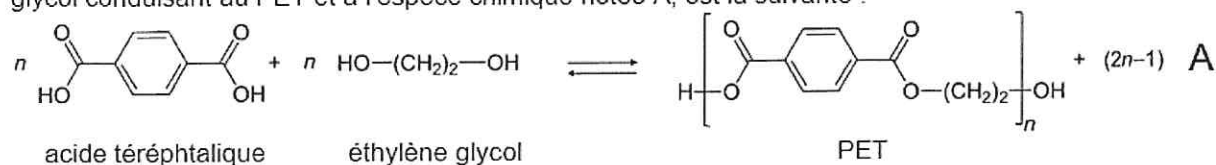
Document 1 : Succession simplifiée des étapes de la synthèse du dipeptide Leu – Gly



EXTRAIT BAC 8

Données : masses molaires atomiques $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

L'équation de la réaction modélisant la transformation chimique entre l'acide téréphthalique et l'éthylène glycol conduisant au PET et à l'espèce chimique notée A, est la suivante :



Le protocole expérimental de synthèse du PET est le suivant :

Étape 1 : on introduit dans un ballon 20,0 g d'acide téréphthalique et 40 mL d'éthylène glycol, puis le mélange est porté à reflux sous vide pendant 5 h. Le produit A est éliminé au cours de la transformation. Le milieu réactionnel obtenu à l'issue de la transformation est visqueux et de couleur brune grisâtre.

Étape 2 : ce milieu réactionnel contenant le PET est traité par plusieurs lavages successifs à l'éthanol et au pentane.

Étape 3 : ce milieu réactionnel est ensuite séché puis analysé par chromatographie et par spectrométrie infrarouge (IR).

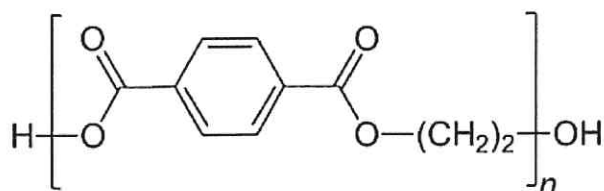
réactif	masse (g) ou volume (mL)	masse molaire ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	température d'ébullition ($^{\circ}\text{C}$)	masse volumique ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)	risques
acide téréphthalique	20,0 g	166,14	-	1,51	Nocif pour la peau et les yeux
éthylène glycol	40 mL	62,07	196	1,1	Nocif Irritant yeux/voies respiratoires Inflammable Explosif

Le produit A de la transformation est éliminé en continu.

D'après le site Ramènètessciences.

- Q.1. Indiquer les précautions à prendre pour la manipulation des réactifs.
- Q.2. Identifier la molécule A formée lors de l'étape 1. Préciser sa formule chimique et son nom.
- Q.3. Expliquer l'intérêt d'éliminer la molécule A au cours de l'étape 1.
- Q.4. Nommer les étapes 1, 2 et 3 du protocole expérimental.

La formule chimique du PET est :



- Q.5. Expliquer pourquoi le PET appartient à la famille des polyesters.
- Q.6. Identifier le motif du PET.

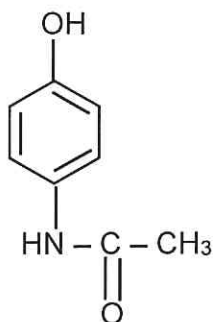
L'analyse du PET synthétisé permet d'évaluer sa masse molaire moyenne à $3\,600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

- Q.7. Sachant que la masse molaire du motif M_{motif} du polymère est de $192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, estimer la valeur de n .

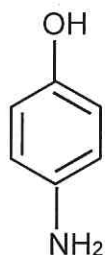
EXTRAIT BAC 9 : SYNTHÈSE DU PARACÉTAMOL (2003)

Le paracétamol est un médicament qui se rapproche de l'aspirine par ses propriétés analgésiques et antipyrétiques.

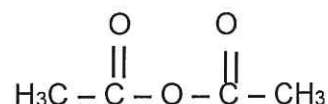
On l'obtient par réaction entre le para-aminophénol et l'anhydride éthanoïque en milieu aqueux.



Paracétamol



Para-aminophénol



Anhydride éthanoïque

Données :

Para-aminophénol :	$M(\text{para-aminophénol}) = 109 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{fus} = 187 \text{ }^\circ\text{C}$ solubilités dans l'eau: 0,8 g dans 100 g à 20 °C 8,5 g dans 100 g à 100 °C
Paracétamol :	$M(\text{paracétamol}) = 151 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{fus} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ solubilités dans l'eau: 1 g dans 100 g à 20 °C 25 g dans 100 g à 100 °C
Anhydride éthanoïque :	$M(\text{anhydride éthanoïque}) = 102 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{fus} = -73 \text{ }^\circ\text{C}$ masse volumique: 1,082 g.mL ⁻¹

1. Synthèse du produit brut.

Dans un ballon, introduire 10,0 g de para-aminophénol .

Introduire 30 mL d'eau et 12,0 mL d'anhydride éthanoïque.

Placer un réfrigérant à reflux.

Porter l'ensemble à reflux pendant environ 20 minutes.

Refroidir puis transvaser dans un bécher.

Refroidir alors dans un bain de glace : le paracétamol précipite.

Filtrer sous vide et laver à l'eau glacée.

Essorer et sécher sur papier filtre.

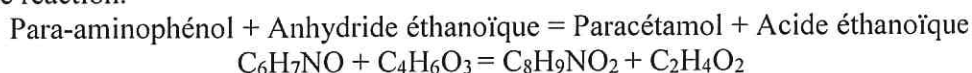
Placer le produit brut humide obtenu à l'étuve à 80 °C : on obtient alors une masse de produit brut sec P :
 $m_p = 10,8 \text{ g}$.

1.4. À partir des données physico-chimiques :

1.4.1. Justifier l'état physique du para-aminophénol avant d'être versé dans le ballon à trois cols (ou tricol).

1.4.2. Justifier l'apparition du précipité de paracétamol lors du refroidissement dans le bain de glace.

1.6. Suivi de réaction.



1.6.1. Montrer que les quantités initiales de réactifs sont :

$$n_{\text{anhydride éthanoïque}} = 1,27 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_{\text{para-aminophénol}} = 9,17 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

1.6.2. Compléter alors le tableau descriptif de la réaction en **Annexe 3**.

1.6.3. En utilisant ce tableau, préciser quel est le réactif limitant. **Justifier**.

1.6.4. A partir de ce tableau, déduire la quantité de matière théorique n_{th} de paracétamol susceptible d'être obtenue.

1.7. Calcul du rendement de la synthèse.

1.7.1. Calculer la quantité de matière n_p de paracétamol réellement obtenue.

1.7.2. En déduire le rendement η de cette synthèse.

Annexe 3 : À rendre avec la copie

	Para-aminophénol $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$	+	Anhydride éthanoïque $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$	=	Paracétamol $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}_2$	+	Acide éthanoïque $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$
État initial (valeurs en mol)	$9,17 \cdot 10^{-2}$		$1,27 \cdot 10^{-1}$				
État intermédiaire (en fonction de x)							
État final (en fonction de x_{max})							
État final (valeurs en mol)							