Corrigé et barème – Stratégies de synthèse : réactions, optimisation, protection

Catégories de réactions (substitution, addition, élimination, acide-base, oxydoréduction), sites donneur et accepteur et flèches courbes des mécanismes, optimisation de la vitesse et du rendement d'une synthèse, séquences en plusieurs étapes, protection et déprotection, synthèse écoresponsable.

Durée : 120 min – Calculatrice autorisée – Sur 20 points · Spécialité Physique-Chimie Terminale

Exercice 1 – Quatre réactions à classer ★★ *(4 pts)*

a) Deux réactifs, deux produits ; sur le même carbone, Br est remplacé par –O–CH_3 ; le produit n'a pas de liaison C=C : ce n'est pas une élimination (0,5 pt) : **substitution** (0,5 pt). (1)

b) Un seul produit ; la liaison double C=O du propanal devient simple (0,5 pt) : **addition**. Le carbone du groupe –CN se lie à la chaîne : on passe de 3 à 4 carbones liés, la **chaîne est allongée** (0,5 pt). (1)

c) Un ion H^+ passe de H_3O^+ à l'amine, sans autre modification : **acide-base** (0,5 pt). Couples H_3O^+/H_2O et $(CH_3)_2CH–NH_3^+/(CH_3)_2CH–NH_2$ (0,5 pt). (1)

d) L'aldéhyde (propanal) devient un acide carboxylique (acide propanoïque) (0,5 pt) sous l'action d'un oxydant : **oxydoréduction**, une oxydation (0,5 pt). (1)

Méthode — Oxydant ou réducteur → oxydoréduction ; seul H^+ échangé → acide-base ; sinon on compte les produits et on regarde les liaisons multiples. Puis on compte les carbones pour la chaîne.

Exercice 2 – Addition de HBr sur le cyclohexène ★★ *(4 pts)*

a) $C_6H_{11}^+$ (carbocation) et Br^- sont formés à l'étape 1 et consommés à l'étape 2 (0,5 pt) : ce sont les **intermédiaires réactionnels** (0,5 pt). (1)

b) Donneur : le doublet de la **liaison C=C**, riche en électrons (0,5 pt). Accepteur : l'**atome H** de H–Br, $\delta+$ car $\chi(Br) > \chi(H)$ (0,5 pt). (1)

c) Flèche 1 : du doublet de la liaison C=C vers H (0,5 pt). Flèche 2 : du doublet de la liaison H–Br vers Br, car H ne peut porter qu'un doublet ; Br part en Br^- (0,5 pt). (1)

d) $C_6H_{10} + HBr \rightarrow C_6H_{11}Br$: un seul produit, la liaison C=C disparaît, **addition** (0,5 pt). Br^- n'est pas introduit au départ : formé puis consommé, c'est un intermédiaire ; un catalyseur est consommé puis régénéré (0,5 pt). (1)

Erreur fréquente — Faire partir la flèche de H : elle part toujours du doublet du site donneur, ici la liaison C=C.

Exercice 3 – Synthèse du benzoate de méthyle ★★ *(4 pts)*

a) n(acide) $= 6{,}10 \div 122$, soit $5{,}00 \times 10^{-2}$ mol ; m(méthanol) $= 0{,}79 \times 25{,}0 = 19{,}75$ g, n $\approx 0{,}617$ mol (0,5 pt). Stœchiométrie 1 : 1 : l'**acide benzoïque** est limitant (0,5 pt). (1)

b) $m_{max} = 5{,}00 \times 10^{-2} \times 136 = 6{,}80$ g (0,5 pt) ; $\eta = 5{,}17 \div 6{,}80 \approx$ **76,0 %** (0,5 pt). (1)

c) L'excès de méthanol augmente le dénominateur de Q_r : $Q_r < K$, le système évolue dans le sens direct, le rendement augmente (0,5 pt). Le méthanol est bon marché et volatil, donc facile à éliminer (0,5 pt). (1)

d) Le **chauffage à reflux** (température élevée) et l'**acide sulfurique**, un catalyseur, accélèrent la formation de l'ester (0,5 pt). Plus de catalyseur fait atteindre plus vite l'équilibre sans modifier K ni l'état final : le rendement reste le même (0,5 pt). (1)

Le point clé — Pour augmenter le rendement d'une transformation non totale, il faut rendre Q_r inférieur à K : excès d'un réactif ou élimination d'un produit. Le catalyseur ne joue que sur la vitesse.

Exercice 4 – Protéger un alcool primaire ★★★ *(4 pts)*

a) HO–CH_2– en bout de chaîne : alcool **primaire** (carbone lié à un seul carbone) (0,5 pt) ; –CH(OH)– : alcool **secondaire** (carbone lié à deux carbones) (0,5 pt). (1)

b) X n'est pas chimiosélectif : il oxyderait aussi l'alcool primaire, en acide (0,5 pt). Produit : **HOOC–CH_2–CO–CH_3** (0,5 pt). (1)

c) (R2) : **protection** de l'alcool primaire (0,5 pt) ; (R1) : oxydation de l'alcool secondaire en cétone, la transformation voulue ; (R3) : **déprotection**, qui régénère l'alcool primaire (0,5 pt). (1)

d) $\eta = 0{,}92 \times 0{,}81 \times 0{,}95 \approx 0{,}708$, soit **70,8 %** (0,5 pt). Inconvénient : deux étapes de plus, des réactifs supplémentaires, donc plus de déchets et un rendement plus faible (0,5 pt). (1)

Méthode — Protection, transformation, déprotection : le groupe protégé doit ressortir intact, et chaque étape ajoutée multiplie le rendement global par un nombre inférieur à 1.

Exercice 5 – Deux voies vers l'acide éthanoïque ★★★ *(4 pts)*

a) A : $EA = \dfrac{60{,}0}{32{,}0 + 28{,}0} =$ **100 %** (0,5 pt). B : $EA = \dfrac{60{,}0}{46{,}0 + 32{,}0} \approx$ **76,9 %** (0,5 pt). (1)

b) B : l'alcool primaire devient un acide carboxylique sous l'action du dioxygène : **oxydoréduction** (0,5 pt). A : on passe de 1 à 2 carbones, la **chaîne est allongée** ; B : 2 carbones avant et après, seul le groupe change (0,5 pt). (1)

c) Le catalyseur est régénéré : il n'est pas consommé et ne compte pas (0,5 pt). Une mole d'eau par mole d'acide : $m = 1{,}00 \times 18{,}0 \div 60{,}0 =$ **0,300 kg** (0,5 pt). (1)

d) Pour A : économie d'atomes de 100 %, aucun sous-produit (0,5 pt). Contre A : 150 à 200 °C sous 30 à 60 bar (énergie), un gaz toxique, des réactifs d'origine fossile ; B part d'une ressource renouvelable, à 30 °C et sous pression atmosphérique, mais donne un acide dilué qu'il faut concentrer : l'affirmation est fausse (0,5 pt). (1)

Le point clé — L'économie d'atomes ne suffit pas à juger une synthèse : énergie, danger des réactifs, origine des matières premières et purification comptent aussi.

Ce document est la propriété intellectuelle de Ben, professeur particulier (benprofparticulier.fr), protégée par le Code de la propriété intellectuelle (art. L. 111-1 et L. 122-4). Il est mis à disposition pour un usage personnel de révision. Toute reproduction, diffusion, mise en ligne ou revente, totale ou partielle, sans autorisation écrite est interdite et constitue une contrefaçon (art. L. 335-2).