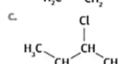
### Nomenclature

Représenter la formule topologique et nommer chacune des molécules dont la formule semi-développée est donnée ci-dessous.



d. 
$$H_3C$$
— $CH_2$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

# **Exercice 2**

Écrire des formules topologiques

Écrire les formules topologiques des molécules suivantes.

- a. 4-méthylhexan-3-ol
- **b.** 3-éthyl-2,3-diméthylheptanal
- c. 3,3,4-triméthylpentan-2-one
- d. 2-méthylpropan-2-amine
- e. 2-éthylpentanoate de butyle

# **Exercice 3**

### lsomérie

Représenter la formule topologique de huit isomères ayant comme formule brute  ${\rm C_5H_{10}}$ . Nommer ces molécules.

# **Exercice 4**

# Catégorie de réaction

Indiquer si les bilans suivants correspondent à des éliminations, à des substitutions ou à des additions.

a.

**b.** Le propan-2-ol réagit avec l'ammoniac (NH<sub>3</sub>) pour donner la propan-2-amine et de l'eau.

c.

#### Groupe caractéristique à choisir

Soit la transformation chimique suivante :

$$HO \longrightarrow OH + SOCI_2 \longrightarrow CI \longrightarrow OH + SO_2 + HCI$$

- Justifier le terme polyfonctionnel pour le réactif A utilisé.
- 2. Nommer et entourer ses groupes caractéristiques.
- 3. Identifier le groupe à protéger.

Voici les trois étapes (non chronologiques) de la synthèse organique envisagée par un chimiste :

### Étape A

$$HO \longrightarrow O \longrightarrow + SOCI_2 \longleftrightarrow CI \longrightarrow O \longrightarrow + SO_2 + HCI$$

# Étape B

$$HO \longrightarrow OH \longrightarrow HO \longrightarrow O + H_2O$$

### Étape C

$$CI \longrightarrow O \longrightarrow H_2O \longrightarrow CI \longrightarrow OH \longrightarrow OH$$

4. Remettre les étapes dans le bon ordre.

### **Exercice 6**

# Utilisation d'une ampoule à décanter

Un chimiste souhaite extraire du limonène (L) d'une phase aqueuse avec une ampoule à décanter grâce au dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

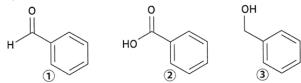
- a. Identifier les phases en présence dans l'ampoule à décanter et indiquer dans quelle phase se trouve le limonène.
- **b.** Un protocole conseille d'utiliser de l'eau salée et non de l'eau pure comme phase aqueuse. L'extraction sera-t-elle plus ou moins efficace? Justifier.
- **c.** Un chimiste n'a à sa disposition qu'une bouteille de cyclohexane (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>). Peut-il réaliser l'extraction? Quelles seront les différences avec le protocole utilisant le dichlorométhane?

#### Données:

	Eau	Eau salée	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Densité	1	1,1	0,78	1,30
Solubilité de L	Très peu soluble	Non soluble	Soluble	Soluble

# Séparation d'un mélange

Dans un ballon, 2,0 mL de benzaldéhyde ① sont chauffés en présence d'un excès d'une base, de potasse (KOH), et d'eau. Un mélange d'acide benzoïque ② et d'alcool benzylique ③ est obtenu.



Un grand volume d'eau est ajouté au milieu réactionnel et l'ensemble est transvasé dans une ampoule à décanter. 20 mL d'éther sont alors utilisés pour extraire la phase aqueuse.

### 1. Analyse du protocole

- **a.** Lister les précautions à prendre pour réaliser cette réaction.
- **b.** Représenter l'ampoule à décanter en indiquant où se trouvent la phase aqueuse et la phase organique.
- **C.** Dans quelle phase se trouve l'acide benzoïque? Et l'alcool benzylique?

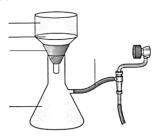


L'acide benzoïque est par exemple l'un des principaux constituants de la gomme benjoin, utilisée dans des encens dans les églises orthodoxes russes.

### 2. Traitement de la phase aqueuse

La phase aqueuse est transférée dans un bécher et refroidie grâce à un bain d'eau glacée. À l'aide d'acide chlorhydrique, le pH de la phase aqueuse est amené à 1. Le précipité qui se forme est filtré sur Büchner, rincé à l'eau puis séché avant d'être pesé. Sa température de fusion est  $T_{\rm fus}$  = 122,4 °C.

- **a.** Justifier que l'acidification de la phase aqueuse provoque l'apparition d'un solide.
- b. Légender le schéma de filtration sous vide.

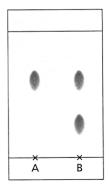


- **c.** Justifier que le produit est pur. Proposer une autre méthode d'identification du produit.
- **d.** Sachant que le solide sec pèse 1,0 g, calculer le rendement de la réaction.

#### 3. Traitement de la phase organique

Sécher la phase organique avec du sulfate de sodium anhydre puis évaporer le solvant. Peser.

Une chromatographie sur couche mince est réalisée.



En A: dépôt d'alcool benzylique commercial en solution dans l'éthanol. En B: dépôt de la phase organique en solution dans l'éthanol.

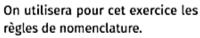
- a. Quel est le rôle du sulfate de sodium anhydre?
- **b.** Décrire le protocole qui a permis d'obtenir ce chromatogramme.
- C. Interpréter le chromatogramme obtenu.
- d. Est-il possible d'en déduire le rendement ?

#### Données:

Espèce chimique	Sécurité et solubilité		
Benzaldéhyde $M = 106,13 \text{ g.mol}^{-1}$ Densité $d = 1,04$	Irritant pour la peau et les yeux Soluble dans l'éther et peu soluble dans l'eau		
Alcool benzylique $M = 108,14 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = -15 \text{ °C}$	Nocif par inhalation et par ingestion Soluble dans l'éther et peu soluble dans l'eau		
Acide benzoïque $M = 122,12 \text{ g.mol}^{-1}$ $T_{\text{fus}} = 122,4 \text{ °C}$	Nocif en cas d'ingestion et irritant pour les yeux. Soluble dans l'eau à pH supérieur à 4 Insoluble dans l'eau à pH inférieur à 4.		
Éther Densité : 0,7	Non miscible à l'eau		

# Synthèse de l'éthanoate de linalyle

L'éthanoate de linalyle est un des composés présents dans l'huile essentielle de lavande. Il peut être extrait directement de la lavande ou synthétisé par estérification entre l'acide éthanoïque et le linalol à l'aide d'un chauffage à reflux.





- Représenter la formule topologique de l'acide éthanoïque.
- Reproduire la formule topologique du linalol et entourer en les nommant ses groupes caractéristiques.
- Justifier le nom officiel du linalol: 3,7-diméthylocta-1,6-dièn-3-ol.
- Écrire l'équation-bilan équilibrée de cette estérification.
- Justifier l'intérêt d'un montage à reflux pour cette synthèse.

Une autre possibilité de synthèse de l'éthanoate de linalyle est de faire réagir le linalol avec l'anhydride éthanoïque  $C_AH_FO_A(l)$  selon l'équation des réactions :

$$C_{10}H_{18}O(l) + C_4H_6O_3(l) \longrightarrow C_{12}H_{20}O_2(l) + C_2H_4O_2(l)$$

- Proposer des méthodes d'optimisation de cette synthèse.
- 7. Préciser les dangers de cette synthèse.
- 8. Trouver des arguments permettant d'expliquer pourquoi cette transformation est tout de même privilégiée par rapport à l'estérification avec l'acide éthanoïque.

#### Données

Formule topologique du linalol:					
Espèce chimique	Éthanoate de linalyle	Linalol	Acide étha- noïque	Anhydride éthanoïque	
Sécurité	<b></b>	<b></b>	<b>\$</b> \$	♦	

### **Exercice 9**

#### Incertitude sur le rendement

L'acétate d'isoamyle est un ester synthétisé à partir de l'acide acétique et de l'alcool isoamylique. Il possède une odeur de banane. Il est présent dans les pommes mûres. Il est utilisé dans la fabrication de peintures ou comme agent de saveur. C'est aussi la phéromone d'alarme de l'abeille. L'équation-bilan de la transformation est :

$$\begin{array}{c}
0 \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H' \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
O \\
OH
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
+ H_2O \\
Chauffage$$

Cette transformation chimique est lente, équilibrée et athermique.

On introduit dans un ballon 15 mL d'acide acétique et 20 mL d'alcool isoamylique. On ajoute des grains de pierre ponce et quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. L'ensemble est porté à une température de 50 °C. Après 30 min, on isole le mélange réactionnel et on récupère 20 mL d'acétate d'isoamyle à l'aide d'une éprouvette graduée.

- Nommer l'acide acétique, l'alcool isoamylique et l'acétate d'isoamyle selon les règles de nomenclature.
- Calculer le rendement de la transformation chimique.
- 3. Calculer l'incertitude-type de ce rendement.
- Préciser les méthodes utilisées pour optimiser la synthèse.

### Données

- Densités :  $d(C_2H_{4}O_2) = 1,05$ ,  $d(C_5H_{12}O) = 0,810$  et  $d(C_7H_{14}O_2) = 0,870$
- Masses molaires:  $M(C) = 12.0 \text{ g·mol}^{-1}$ ,  $M(H) = 1.0 \text{ g·mol}^{-1}$  et  $M(0) = 16.0 \text{ g·mol}^{-1}$
- Incertitude de l'éprouvette graduée 50 mL: ± 1 mL
- · Formule de l'incertitude-type du rendement :

$$\frac{u(r)}{r} = \sqrt{\left(\frac{u(V_{\text{alcool}})}{V_{\text{alcool}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{ester}})}{V_{\text{ester}}}\right)^2}$$

### Représenter un transfert de doublet d'électrons

Recopier les équations de réaction ci-dessous, puis:

- a. identifier la liaison formée:
- **b.** identifier, parmi les réactifs, le site donneur de doublet d'électrons à partir duquel s'effectue le transfert d'électrons;
- c. identifier le site accepteur de doublet d'électrons;
- **d.** modéliser les transferts de doublet d'électrons par une ou plusieurs flèches courbes.

$$\begin{array}{c} \bullet \\ H_3C - Li + C = 0 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} CH_3 \\ H_3C - \overline{\underline{O}} - Li \\ CH_3 \end{array}$$

Electronégativités relatives : Li < C = H < O

# **Exercice 12**

### Réaction de substitution

### Étude de deux mécanismes

Dans certaines conditions, une réaction de substitution peut se faire en une étape tandis que dans d'autres elle peut se faire en deux étapes.

# Mécanisme en deux étapes

Première étape

Seconde étape

$$\overline{|}_{\overline{0}}^{1}$$
  $+$   $\bigcirc$   $\bigcirc$   $\overline{|}_{\overline{0}}$ 

Mécanisme en une étape

$$\begin{array}{c|c} \overline{\underline{\square}} & + & \overline{\underline{\square}} \\ \hline \end{array}$$

### **Exercice 11**

### L'aspartame

L'aspartame est un édulcorant artificiel découvert en 1965. L'hydrolyse de cette molécule conduit à deux acides  $\alpha$ -aminés naturels, l'acide aspartique et la phénylalanine, le dernier sous forme d'ester méthylique (c'est-à-dire dérivant du méthanol). L'équation de cette réaction est représentée ci-dessous.

- a. Identifier les groupes caractéristiques de l'aspartame.
- **b.** Identifier la liaison C–N du groupe caractéristique amide qui se rompt lors de l'hydrolyse. Identifier la liaison C–O formée lors de cette réaction. Quelle autre liaison est formée conjointement?
- **c.** Après avoir identifié les sites donneurs et accepteurs concernés, représenter les transferts d'électrons modélisant:
- la formation de la nouvelle liaison C-O;
- la rupture de la liaison C–N.

Electronégativités relatives : C = H < N < O

### 1. Étude du mécanisme en deux étapes

- a. Pour chaque espèce intervenant dans le mécanisme, identifier quelles liaisons sont polarisées et placer les charges partielles correspondantes.
- **b.** En déduire les sites accepteurs et donneurs de doublet d'électrons mis en jeu au cours de ces deux étapes.
- **C.** Placer les flèches courbes représentant les mouvements de doublets d'électrons pour expliquer les formations et les ruptures de liaisons observées.
- **d.** Que deviennent les électrons initialement engagés dans la liaison C—Cl du réactif ?

### 2. Étude du mécanisme en une étape

En s'inspirant du raisonnement précédent, expliquer les formations et les ruptures des liaisons observées grâce à l'utilisation de flèches courbes.

# Synthèse de l'arôme de banane

La synthèse de l'arôme de banane par une réaction d'estérification conduit à un ester appelé communément acétate d'isoamyle, ou éthanoate de 3-méthylbutyle en nomenclature systématique.

### 1. Réaction de formation de l'acétate d'isoamyle

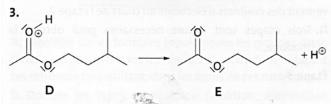
a. L'équation de la réaction est :

Nommer les réactifs en nomenclature systématique.

- b. Donner la formule topologique de l'acétate d'isoamyle.
- **C.** Identifier, dans l'acide carboxylique utilisé, les sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.
- **d.** Identifier les sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons dans l'alcool utilisé.

# 2. Étapes du mécanisme de formation de l'arôme de banane

a. La réaction d'estérification est réalisée en présence d'un catalyseur donneur d'ions H<sup>+</sup> qui intervient dès la première étape. Trois des étapes du mécanisme sont données ci-dessous :



Les intermédiaires réactionnels A, B, C et D font apparaître des charges : justifier leur présence à l'aide de la règle de l'octet.

- **b.** Placer les flèches courbes indiquant le mouvement des électrons dans chacune des étapes du mécanisme en justifiant les sites accepteurs et donneurs mis en jeu à chaque fois.
- c. Quel est le nom de la molécule E ?

Données : O : Z = 8 ; C : Z = 6 ; H : Z = 1

Corrections disponibles sur http://mgendrephyschim.free.fr