

## Chapitre 20 Chimie organique et nouveaux matériaux

Manuel pages 346 à 369

**Choix pédagogiques.** L'objectif de ce chapitre est de fournir aux élèves quelques bases de chimie organique concernant les aldéhydes, les cétones et les acides carboxyliques. En outre, il y est montré qu'un protocole de synthèse est construit à partir de la connaissance des propriétés physicochimiques des réactifs et des produits. L'élève apprend également à calculer un rendement de synthèse.

Par ailleurs, grâce à une activité et des exercices documentaires, l'élève recueille et exploite des informations sur la nanochimie, la synthèse de molécules biologiquement actives et les relations entre propriétés macroscopiques et structure microscopique d'un matériau.

*Des animations et des simulations ont été créées pour illustrer ce chapitre et aider à sa compréhension. Elles sont disponibles dans le manuel numérique enrichi.*

### Double page d'ouverture de chapitre

#### Myriam Soumaré, championne d'Europe du 200 m en 2010

À ce stade, les élèves connaissent les définitions d'oxydant et de réducteur au travers de l'échange d'électron. Le rôle oxydant du dioxygène peut faire partie de la culture scientifique des élèves, ce qui leur permet de répondre à la question posée. Si la discussion s'installe avec les élèves, l'enseignant peut, par exemple, les orienter vers l'écriture de la demi-équation rédox du couple  $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  :  $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  ; le dioxygène capte des électrons, c'est donc un oxydant.

Une fois cette réponse donnée, les élèves peuvent alors comprendre d'après le texte que l'acide lactique, porteur du groupe hydroxyle, réagit avec un oxydant pour se transformer en acide pyruvique, porteur du groupe carbonyle. Ils ont ainsi une première approche de l'oxydation des alcools en aldéhydes ou en cétones.

#### Vue d'artiste d'un liposome, moyen de transport du principe actif jusqu'à l'organe malade

Aujourd'hui, les chimistes disposent d'une très large palette de transformations chimiques qui leur permettent d'obtenir des ensembles moléculaires de structures très complexes et très variées, certains pouvant réagir avec les biomolécules. L'exemple des liposomes est bien représentatif de ce que les chimistes sont maintenant capables de faire. Afin de les synthétiser, ils ont dû user d'ingéniosité pour obtenir la forme (le diamètre intérieur est un paramètre important puisque le principe actif doit être encapsulé) et les propriétés chimiques souhaitées (le liposome doit se déliter seulement au niveau de l'organe malade), éventuellement élaborer des protocoles de synthèse plus performants en se basant sur des modèles de réactions chimiques déjà connus.

#### Gérer la structure microscopique d'un matériau

Cette photo permet d'aborder la notion d'ordre à différentes échelles de la matière : l'échelle macroscopique et l'échelle nanoscopique. Le chimiste peut lui aussi gérer un ordre à l'échelle microscopique. Pour cela, il doit développer des méthodes inspirées par exemple par celle de la représentation du liposome : gérer l'ordre à l'échelle microscopique peut se faire par la

gestion des interactions intermoléculaires (ici, l'interaction hydrophobe des chaînes carbonées et les interactions de Van der Waals des têtes polaires).



## Découvrir et réfléchir

### Activité documentaire 1 : Les défis du nanomonde

**Commentaires.** Grâce à quatre documents complémentaires, cette activité permet de faire découvrir ce qu'est la nanochimie et certaines de ses applications. Il est demandé à l'élève d'être actif en faisant des recherches sur ce sujet d'actualité. Il serait intéressant de mettre en relation cette activité et l'exercice documentaire n° 31.

## Réponses

### 1. Analyser les documents

**a.** Comme leurs noms l'indiquent, le nanomonde, les nanotechnologies, les nanosciences et la nanochimie s'intéressent à tout ce qui est de l'ordre du nanomètre, c'est-à-dire à l'échelle du milliardième de mètre ( $1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ ).

**b.** Le nanomonde est présenté comme un monde meilleur, révolutionnaire...

Remarque : on peut faire réfléchir les élèves sur la propagande véhiculée dans cette préface. Le débat peut s'élargir en collaboration avec les collègues de français et d'histoire-géographie.

**c.** Comme l'indiquent les documents 3 et 4, certains matériaux ont des propriétés très différentes suivant l'échelle de longueur utilisée. Ainsi, il est possible d'obtenir de nouveaux matériaux avec des propriétés bien spécifiques en fabriquant des nanostructures de matériaux déjà connus.

### 2. Faire une recherche

#### Sources

<http://www2.enseignementsup-recherche.gouv.fr/brochure/nanomonde.pdf>

[http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnano/decouv/02/02\\_0/00\\_1.htm](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnano/decouv/02/02_0/00_1.htm)

<http://www.senat.fr/rap/r03-293/r03-2930.html>

<http://www.assemblee-nationale.fr/12/rap-off/i1588.asp>

### Activité expérimentale 2 : Oxyder des alcools et des aldéhydes

**Commentaires.** Cette activité expérimentale permet de réaliser l'oxydation ménagée d'un alcool primaire et d'un alcool secondaire. Le contrôle de la quantité d'oxydant permet de s'arrêter au stade de l'aldéhyde dans le cas de l'alcool primaire.

Les réactifs utilisés ne sont pas le classique benzaldéhyde et alcool benzylique car ils fournissent des taches de chromatographie qui ne traînent pas et qui permettent une analyse sans ambiguïté. Les concentrations ont été choisies de manière à ce que la quantité ne soit ni trop petite ni trop grande lorsqu'on fait un seul dépôt avec un capillaire classique.

#### Liste du matériel et des solutions

##### Matériel

- Cuve à élution, capillaires
- 2 petits béchers
- Une plaque de chromatographie, support en silice
- 4 pipettes jetables en plastique, de 3 mL
- 5 tubes à essais avec bouchon
- Lampe UV de révélation des CCM

##### Solutions

- Solution 1 : solution aqueuse d'alcool 4-méthoxybenzylique à 10 g.L<sup>-1</sup>. 9 mL suffisent par binôme.
- Solution 2 : solution aqueuse de 4-méthoxybenzaldéhyde à 10 g.L<sup>-1</sup>. 6 mL suffisent par binôme. La solution est saturée : il reste souvent de l'aldéhyde sous forme d'huile dans le flacon.
- Solution 3 : solution aqueuse de permanganate de potassium à 50 g.L<sup>-1</sup>, acidifiée par 50 mL d'acide sulfurique concentré par litre d'eau. 2 mL suffisent par binôme.
- Éthoxyéthane (éther éthylique) : 15 mL par binôme.
- Éluant pour un pot à élution : cyclohexane 10 mL et acétate d'éthyle 5 mL.

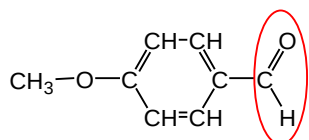
#### Réponses

##### 1. Observer

- a. Deux phases par tube ; la phase organique se situe dessus.
- b. Le premier dépôt permet d'attribuer le rapport frontal de 0,4 à l'alcool ; le cinquième dépôt permet d'attribuer le rapport frontal de 0,6 à l'aldéhyde.

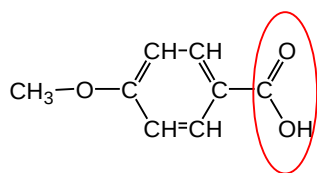
##### 2. Interpréter

a.

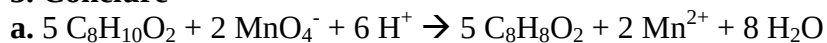


En cas d'ambiguïté sur le groupe caractéristique à entourer (puisque la molécule en comporte deux), préciser aux élèves que seul nous intéresse le groupe caractéristique qui a subi une modification lors de la transformation.

- b. La molécule qui a le plus faible rapport frontal est l'acide carboxylique.



### 3. Conclure



b. Le dépôt 3 du chromatogramme permet de montrer qu'en présence d'une plus grande quantité d'oxydant, l'alcool a complètement réagit et qu'une partie de l'aldéhyde formé a lui aussi réagit pour former l'acide carboxylique.

c. En contrôlant la quantité d'oxydant, on peut donc, au moins partiellement, contrôler la réaction d'oxydation d'un alcool primaire : celui-ci s'oxyde en aldéhyde en présence de peu d'oxydant, et en acide carboxylique en présence d'une plus grande quantité d'oxydant.

### Activité expérimentale 3 : Identifier une espèce chimique

**Commentaire.** Cette activité s'adapte bien à la démarche d'investigation et est présentée comme une énigme : quelle espèce chimique se forme sur le col de la bouteille de benzaldéhyde ?

#### 1. Formuler des hypothèses

**a.** Les élèves peuvent *a priori* répondre spontanément le dioxygène car ils l'ont déjà rencontré en oxydoréduction. On peut aussi leur faire penser au diazote, à l'eau ainsi qu'au dioxyde de carbone. Toutefois, si une première réponse spontanée est O<sub>2</sub>, il est probablement préférable de ne pas les orienter sur une autre piste.

**b.** Puisque les élèves disposent d'échantillons de référence, il faut les orienter vers les techniques d'identification dont ils disposent : C.C.M., température de fusion et test caractéristique.

Pour identifier le réactif qui a permis la transformation, étaler un peu de benzaldéhyde sur une boîte de Petri. La placer sous la cloche à vide, et faire le vide avec une trompe à eau, ou mieux, une pompe à vide. Préparer une autre boîte de Petri, et la laisser à l'air. Comparer les deux boîtes après environ 45 minutes.

**c.** C.C.M. : dissoudre environ 50 mg de chaque échantillon dans environ 3 mL d'éthoxyéthane, ainsi qu'une quantité équivalente de poudre du col de la bouteille dans le même solvant. Déposer ces quatre solutions sur une plaque de C.C.M. et faire éluer dans un mélange cyclohexane (10 mL) et acétone (5 mL). L'élution peut aussi se faire dans le toluène ou dans un mélange cyclohexane (10 mL) et acétate d'éthyle (5mL).

Température de fusion : avec le banc Köfler, comparer celle de l'espèce inconnue à celle de l'acide benzoïque et celle de l'acide salicylique.

Test caractéristique : dans trois petits erlenmeyers, dissoudre un peu des trois échantillons dans quelques millilitres d'eau. Faire de même pour l'espèce inconnue dans un quatrième erlenmeyer. Tester au papier pH et comparer les résultats.

Verser un peu de 2,4-DNPH dans 4 tubes à essais ; ajouter un peu des trois échantillons et de l'espèce inconnue et comparer les résultats.

#### 2. Expérimenter pour conclure

**a.** Réaliser les protocoles.

**b.** En l'absence d'air, le benzaldéhyde ne se transforme pas. Il n'est pas possible de montrer que c'est le dioxygène qui provoque l'oxydation. Toutefois, dans un laboratoire qui dispose de bouteilles de diazote et de dioxygène, l'expérience réalisée sous la cloche à vide en ne faisant pas le vide mais en la remplissant successivement de ces deux gaz permettrait de conclure.

Les tests au papier pH montrent qu'on a formé un acide. On peut donc exclure la transformation en alcool benzylique, qui est liquide à température ambiante.

Le test à la 2,4-DNPH montre que ce n'est pas un aldéhyde.

La C.C.M. permet de montrer qu'il est très probable que l'espèce inconnue soit de l'acide benzoïque, obtenu par oxydation du benzaldéhyde par le dioxygène de l'air.

**Activité expérimentale 4 : Synthétiser un conservateur alimentaire**

**Commentaires.** Les activités précédentes permettent de mettre en évidence les transformations organiques, mais ne sont pas des synthèses (transformation, traitement, identification). Cette activité permet une véritable synthèse où les élèves « fabriquent » une espèce chimique utilisée dans l'industrie alimentaire.

**Liste du matériel et des solutions**

**Matériel**

Montage de chauffage à reflux ; ballon de 250 mL  
Montage de filtration sous pression réduite  
Erlenmeyer  
Boîte de Petri  
Spatule  
Coupelle de pesée, balance  
Pipette graduée (5 mL), poire à pipeter

**Produits**

2 g de carbonate de sodium  
4,5 g de permanganate de potassium  
2,5 mL d'alcool benzylique  
40 mL d'acide chlorhydrique à 6 mol.L<sup>-1</sup>

**Réponses**

**1. Observer**

- a. Le milieu passe du magenta au brun sombre avec formation de solide.
- b. Le filtrat est légèrement violacé.
- c. Il y a précipitation d'un solide blanc.

**2. Interpréter**

- a. Il faut introduire  $\frac{4}{3} \times 24 = 32$  mmol de permanganate de potassium. Cette espèce colorée est donc en excès, ce qui explique l'aspect du filtrat.
- b.  $\text{MnO}_2$
- c.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$

**3. Conclusion**

- a. Les températures de fusion sont presque égales : l'espèce formée est très probablement de l'acide benzoïque.
- b. On recueille  $n = 20$  mmol.
- c. Si la réaction avait été totale, on aurait obtenu  $n' = 24$  mmol. Le rendement est donc :  
$$r = 20/24 = 0,84, \text{ soit } 84 \%$$

## Exercices

### Exercices d'application

#### 5 minutes chrono !

##### 1. Mots manquants

- a. aldéhydes ; cétones
- b. cétone
- c. primaire
- d. acide carboxylique
- e.  $H^+$  ;  $HO^-$
- f. amorphes ; plastiques ; organisés
- g. nanochimie

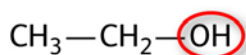
##### 2. QCM

- a. Acide carboxylique.
- b. Carbonyle.
- c. De l'éthanal.
- d. Secondaire.
- e.  $C_6H_5CO_2H$ .
- f.  $r = 0,75$ .
- g. Réagissent avec les molécules du vivant.
- h. Un matériau organisé.

### Mobiliser ses connaissances

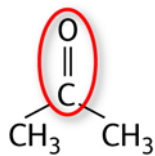
#### Aldéhydes, cétones et acides carboxyliques (§1 à 4 du cours)

3. a.



Groupe hydroxyle ; classe des alcools.

b.

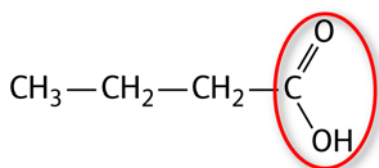


Groupe carbonyle ; classe des cétones.

**Remarque :** l'atome de carbone du groupe caractéristique n'est lié à aucun atome d'hydrogène H ; il s'agit donc d'une cétone et non d'un aldéhyde.

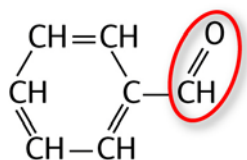


c.



Groupe carboxyle ; classe des acides carboxyliques.

d.



Groupe carbonyle ; classe des aldéhydes.

**Remarque :** l'atome de carbone du groupe caractéristique est lié à un atome d'hydrogène H ; il s'agit donc d'un aldéhyde, contrairement au b.

---

4. a. Groupe caractéristique carboxyle, c'est un acide carboxylique.

Nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale : 3 ; la racine est « propan- ».

**Remarque :** pour cette classe de molécules, il n'est pas nécessaire de préciser la position du groupe caractéristique.

Le nom de cette molécule est : **acide propanoïque**.

b. Groupe caractéristique carbonyle ; c'est un aldéhyde car le carbone fonctionnel porte un atome d'hydrogène.

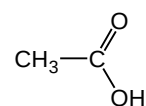
Nombre d'atomes de carbone de la chaîne principale : 5 ; la racine est « pentan- ».

**Remarque :** pour cette classe de molécules, il n'est pas nécessaire de préciser la position du groupe caractéristique.

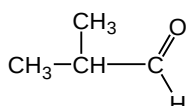
Groupe d'atomes sur la chaîne principale : CH<sub>3</sub>, placé sur l'atome n° 4 de la chaîne numérotée à partir du groupe caractéristique.

---

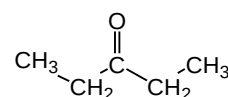
5.



acide éthanoïque



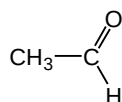
2-méthylpropanal



pentan-3-one

---

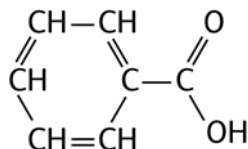
6. a.



b. Classe fonctionnelle : aldéhyde.

---

7. B est le produit de l'oxydation ménagée d'un aldéhyde : la chaîne carbonée est donc préservée ; le produit est un acide carboxylique, il possède le groupe caractéristique carboxyle COOH.

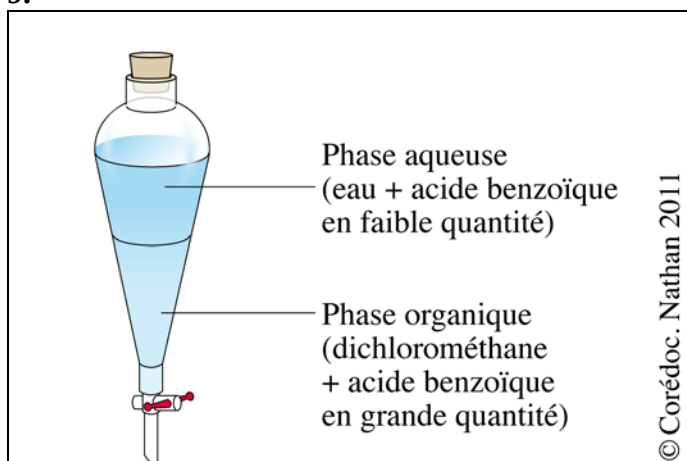


© Corédoc. Nathan 2011

8. a.  $\text{CF}_3\text{-CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CF}_3\text{-CO}_2^- + \text{H}^+$

b. la transformation est totale (c'est un acide fort, donnée qui n'est pas nécessaire aux élèves) donc  $c = n/V = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution contient plus d'ion  $\text{H}^+$  que d'ions  $\text{HO}^-$  (qu'on suppose ici en concentration nulle). Donc la solution est acide.

9.



© Corédoc. Nathan 2011

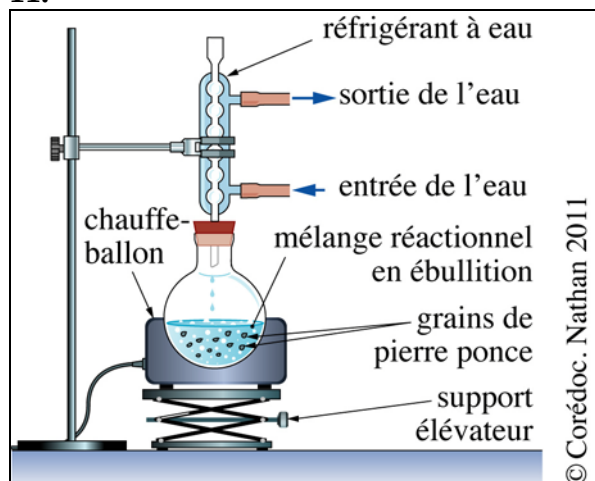
### Molécules biologiquement actives et nouveaux matériaux (§5 du cours)

10.

| Molécule                 | Glucose                                                                                                                  | Acide cérébronique                                                                                                                                                                          | Vitamine A |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Formule                  | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - (\text{CH} \text{---} \text{OH})_4 - \text{CH} = \text{O} \\   \\ \text{OH} \end{array}$ | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_{21} - \text{CH} - \text{C} = \text{O} \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \text{OH} \quad \quad \text{OH} \end{array}$ |            |
| Groupes caractéristiques | hydroxyle<br>carboxyle                                                                                                   | hydroxyle<br>carboxyle                                                                                                                                                                      | hydroxyle  |
| Classes fonctionnelles   | alcool<br>aldéhyde                                                                                                       | alcool<br>acide carboxylique                                                                                                                                                                | alcool     |

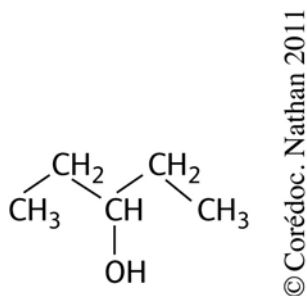
Utiliser ses compétences

11.

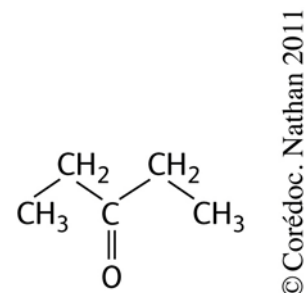


12. a. La solution aqueuse est basique, donc a formé des ions benzoate.  
b.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$ .  
c. L'acide benzoïque se forme car sa solubilité dans l'eau est faible.

13 a. Réactif : pentan-3-ol.



Produit : pentan-3-one.



Remarque : le réactif est un alcool secondaire, son oxydation conduit à une cétone.

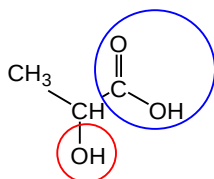
b. On note  $n'$  la quantité de matière de produit obtenu et  $n_{\text{max}}$  le nombre maximal de moles de produit.

Une mole d'alcool conduit à une mole de cétone, donc  $n_{\text{max}} = n = 0,30 \text{ mol}$ , dans le cas où la transformation est totale et où aucune quantité de matière n'est perdue lors de l'expérience.

$r = 0,28 / 0,30 = 0,93$ .

**Exercices d'entraînement**

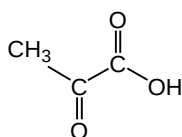
15. 1. a. et b.



Groupe **hydroxyle** ; groupe **carboxyle**.

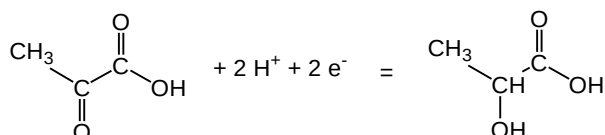
L'acide lactique appartient aux classes fonctionnelles alcool et acide carboxylique.

2. a.

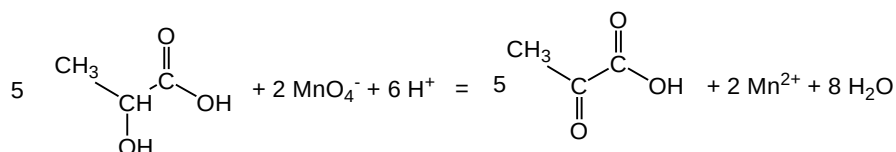


L'acide pyruvique appartient aux classes fonctionnelles cétone et acide carboxylique.

b.

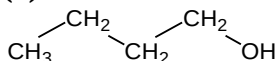


c.

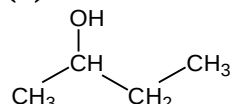


16.

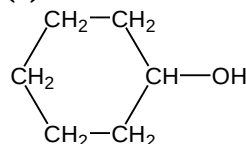
(a)



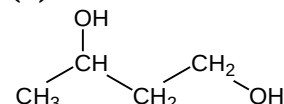
(b)



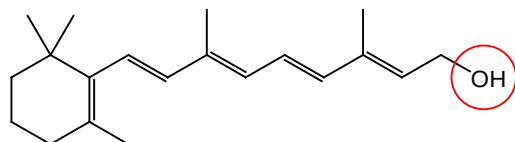
(c)



(d)



17. a.



Groupe hydroxyle ; alcool primaire.

b.  $\text{R}-\text{CH}=\text{O}$  ; groupe carbonyle ; classe fonctionnelle aldéhyde.

c.  $\text{R}-\text{CH}=\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{R}-\text{CH}_2-\text{OH}$

$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

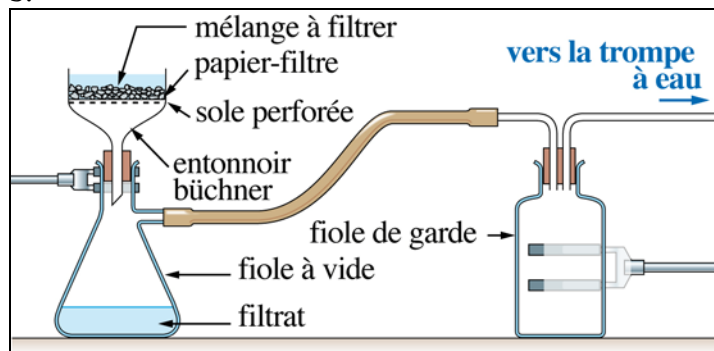
D'où :

$2\text{R}-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{R}-\text{CH}=\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

18. a.

|                               |            |           |
|-------------------------------|------------|-----------|
| <b>Molécule</b>               | isobornéol | camphre   |
| <b>Groupe caractéristique</b> | hydroxyle  | carbonyle |
| <b>Classe fonctionnelle</b>   | alcool     | cétone    |

b.



c.  $n_{\max} = n_i = m_i / M(\text{isobornéol})$  et  $m_{\max} = n_{\max} \times M(\text{camphre})$ .

Ainsi,  $m_{\max} = m_i \times M(\text{camphre}) / M(\text{isobornéol})$ .

A.N.  $m_{\max} = 3,85 \times 152 / 154 = 3,80 \text{ g}$ .

d.  $r = n_f / n_{\max} = m / m_{\max}$ .

A.N.  $r = 3,1 / 3,80 = 81 \%$ .

19. a. Par exemple, dans la case D3, il faut écrire la formule :  $=C3/(130 \times A3)$ .

Il faut bien faire attention à changer les formules de ligne en ligne.

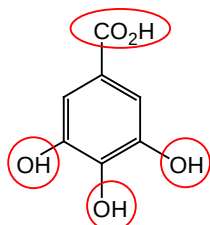
On trouve alors les résultats suivants.

| ni(acide) | ni(alcool) | m(ester) | rdt  |
|-----------|------------|----------|------|
| 0,05      | 0,05       | 4,4      | 0,67 |
| 0,05      | 0,1        | 5,5      | 0,85 |
| 0,05      | 0,25       | 6,2      | 0,95 |
| 0,1       | 0,05       | 5,5      | 0,85 |
| 0,25      | 0,05       | 6,2      | 0,95 |
| ni(anhyd) | ni(alcool) |          |      |
| 0,05      | 0,05       | 6,5      | 1    |
| 0,05      | 0,01       | 1,3      | 1    |
| 0,01      | 0,05       | 1,3      | 1    |

b. On en déduit que si l'acide carboxylique est choisi, plus un des réactifs est en excès et meilleur sera le rendement. On note également que quelque soient les proportions de l'alcool et de l'anhydride éthanoïque, le rendement est toujours égal à 1.

c. Pour obtenir le meilleur rendement possible, il vaut mieux utiliser de l'anhydride éthanoïque. Dans le cas où on ne dispose que d'acide éthanoïque, il vaut mieux que l'un des réactifs soit en large excès : plus l'excès est important et meilleur est le rendement.

20. a. Trois groupes hydroxyle sont donc liés à trois atomes de carbone du cycle. Le groupe « CO<sub>2</sub>H » est également lié à un quatrième carbone. Grâce aux indications de l'énoncé, on écrit le squelette carbone-oxygène qui est ensuite complété avec les atomes d'hydrogène, ce qui donne :

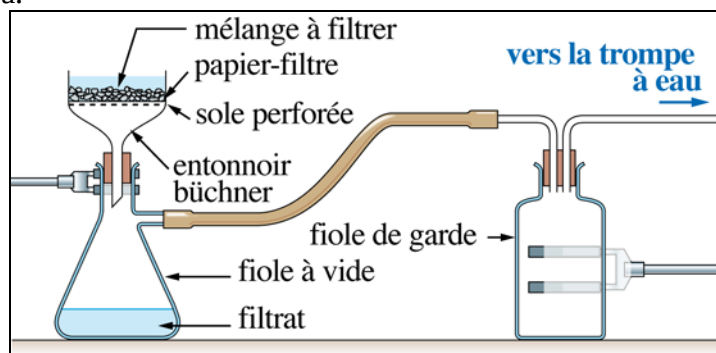


b. Groupes caractéristiques

|         |           |                    |
|---------|-----------|--------------------|
| Formule | -OH       | -CO <sub>2</sub> H |
| Nom     | hydroxyle | carboxyle          |

21. **Remarque : pour résoudre cet exercice, il est préférable d'inverser les questions b. et c.**

a.



b. et c. La solution est saturée en acide benzoïque ; elle contient donc une masse  $m_1' = s \times V$  d'acide benzoïque dissous. La masse totale d'acide benzoïque formée est  $m_2' = n' \times M$ . On a donc :

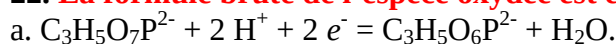
$$m' = n' \times M - s \times V = 10 \times 10^{-3} \times 122 - 2,9 \times 0,100 = 0,93 \text{ g.}$$

d. La quantité de matière d'acide benzoïque récupérée est donc :

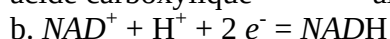
$$n' = m'/M = 0,93 / 122 = 7,6 \text{ mmol.}$$

Le rendement est donc :  $r = 7,6 / 12 = 0,63$ , soit 63 %.

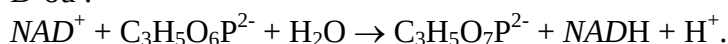
22. **La formule brute de l'espèce oxydée est en réalité C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>7</sub>P<sup>2-</sup>.**



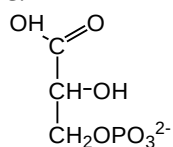
acide carboxylique                      aldéhyde



D'où :



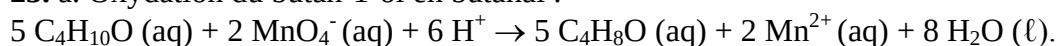
c.



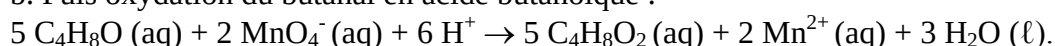
La réaction est chimiosélective car elle permet d'oxyder le groupe carbonyle de l'aldéhyde sans oxyder le groupe hydroxyle de l'alcool.

### Exercices de synthèse

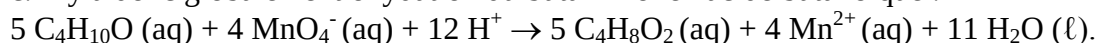
23. a. Oxydation du butan-1-ol en butanal :



b. Puis oxydation du butanal en acide butanoïque :



c. Il y a donc globalement oxydation du butan-1-ol en acide butanoïque :



d. Pour réaliser l'oxydation de 5,0 mol de butan-1-ol en butanal, il faut donc  $(2/5) \times 5,0 = 2,0$  mol d'ions permanganate. En revanche, pour réaliser l'oxydation de 5,0 mol de butan-1-ol en acide butanoïque, il faut  $(4/5) \times 5,0 = 4,0$  mol d'ions permanganate.

L'élève a donc bien synthétisé l'acide butanoïque.

24. 1. Le groupe  $\text{NH}_2$  du dérivé de phénylalanine doit réagir avec l'un des groupes carboxyle de l'acide aspartique.

2. À partir des formules semi-développées, on déduit que c'est le groupe  $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$ .

3. a. L'acide aspartique contient 2 groupes carboxyle.

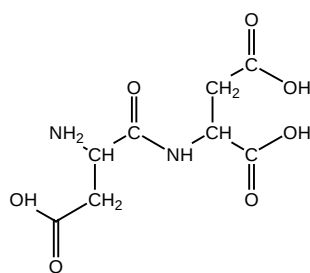
b. Possibilités 1a et 1b : Il peut y avoir réaction entre deux molécules d'acide aspartique pour donner deux produits différents

Possibilité 2 : il peut y avoir réaction entre le groupe  $\text{NH}_2$  du dérivé de phénylalanine et le « mauvais » groupe carboxyle de l'acide aspartique.

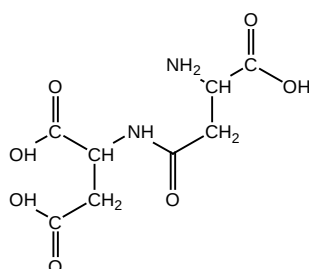
Possibilité 3 : il peut y avoir polymérisation.

Possibilité 4 : enfin, il y a réaction entre le groupe  $\text{NH}_2$  du dérivé de phénylalanine et le « bon » groupe carboxyle de l'acide aspartique pour donner l'aspartame.

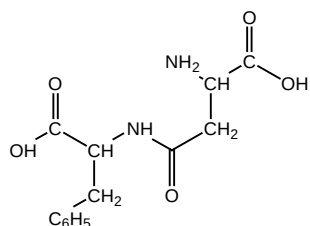
c.



Possibilité 1a



1b



Possibilité 2

4. Le groupe carboxyle à gauche doit être protégé.

**Remarque :** il est également nécessaire de protéger le groupe amino  $\text{-NH}_2$  de l'acide aspartique.

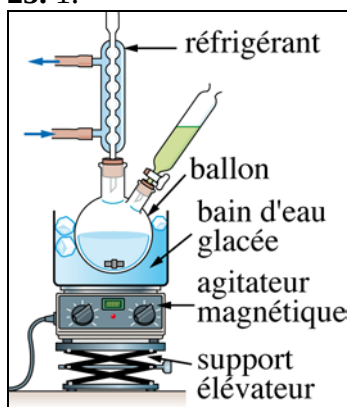
5. a. Il faut « déprotéger », c'est-à-dire retirer les groupes protecteurs *G* sans détruire le reste de la structure de l'aspartame.

b. D'après l'énoncé, il y a trois étapes.

**Remarque :** en fait il y en a une autre avec l'activation du groupe carboxyle de l'acide aspartique.

**Source :** *L'aspartame : un édulcorant intense*, BUP n° 847, octobre 2002, p. 1467.

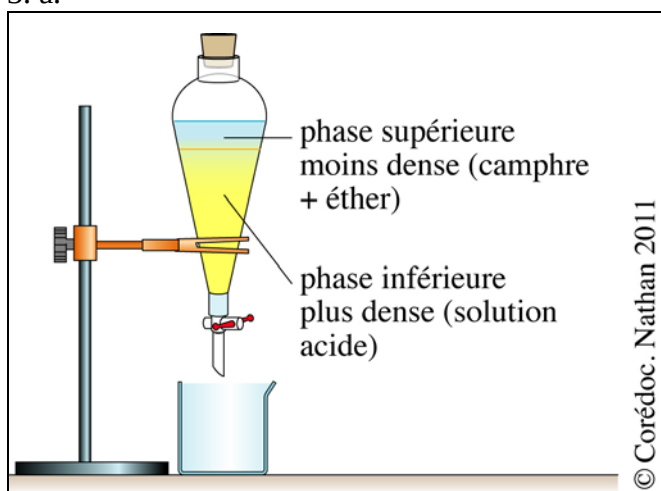
25. 1.



2. La transformation chimique a lieu lorsque la solution d'acide chromique est ajoutée à la solution étherée de bornéol ainsi que durant les 5 minutes d'agitation.

Le traitement est réalisé tout d'abord dans une ampoule à décanter (separatory funnel) : le camphre est extrait dans la phase étherée. Cette phase est ensuite transférée dans un erlenmeyer, mais est susceptible de contenir des traces d'eau. Elle est alors séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre. L'éther est ensuite évaporé.

3. a.





b. Le camphre est légèrement soluble dans l'eau et beaucoup plus dans l'éther. Afin d'obtenir le plus de camphre possible, il est nécessaire d'extraire le camphre dissous dans la phase aqueuse. Pour cela, plusieurs étapes sont nécessaires :

- tout d'abord, on sépare les deux phases : la phase aqueuse dans un bécher et la phase étherée dans un erlenmeyer.

- on verse de nouveau la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter et on y ajoute 25 mL d'éther. Après agitation et décantation, les deux phases sont de nouveau séparées.

- on recommence l'étape précédente avec 25 mL d'éther.

c. Le tableau ci-dessous permet de comparer ces deux protocoles.

| Protocole                                | exercice n° 18                                                                                                                | exercice n° 25                                                                                                              |
|------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Matériel                                 | matériel usuel au lycée : ballon, ampoule de coulée, agitateur magnétique, réfrigérant                                        |                                                                                                                             |
|                                          | matériel pour filtration sur büchner (usuel)                                                                                  | ampoule à décanter (usuel) ; évaporateur rotatif (peu commun en lycée)                                                      |
| Réactifs, solvants et risques            | isobornéol (nocif, très inflammable)                                                                                          |                                                                                                                             |
|                                          | réactif de Jones ou trioxyde de chrome dans de l'acide sulfurique (corrosif) ; acétone (nocif, très inflammable) ; eau glacée | solution d'acide chromique (corrosif) ; éther (nocif, extrêmement inflammable) utilisé dans les deux étapes de la synthèse. |
| Conditions de température                | à froid                                                                                                                       |                                                                                                                             |
| Durée de la transformation du traitement | 30 minutes                                                                                                                    | 10 minutes                                                                                                                  |
|                                          | rapide (filtration sur büchner)                                                                                               | plus long (extraction dans une ampoule à décanter, évaporation du solvant)                                                  |
| Rendement                                | 81 % (après purification)                                                                                                     | 83 % (avant purification)                                                                                                   |

Le protocole décrit dans l'exercice n°18 apparaît plus réalisable au lycée, alors que celui décrit dans l'exercice n°23 nécessite plus de solvant et un évaporateur rotatif. Le second protocole nécessite l'utilisation d'un volume important d'éther, ce qui nécessite de travailler sous hotte et dans un endroit très bien ventilé.

En outre, le premier protocole conduit à un rendement après purification certainement plus élevé car le rendement d'une purification est rarement supérieure à 97 % (= 81/83).

### Exercices documentaires

26. 1. a. La molécule de Taxotère<sup>®</sup> est biologiquement active puisqu'elle permet de combattre des cancers en réagissant avec des molécules du vivant.

b. Cette molécule compte 45 atomes de carbone. Sa structure est complexe : elle comporte des groupes caractéristiques spécifiques et cinq cycles.

**Remarque :** la représentation de Cram de cette molécule montre que certains groupes pointent vers l'avant et d'autres vers l'arrière, ce qui est très important dans les réactions avec les molécules des tumeurs.

c. La demande en taxol était forte car cette espèce chimique permet de détruire les cellules cancéreuses. Cependant, pour extraire cette espèce de l'if du Pacifique, il fallait une grande quantité d'arbustes centenaires. Les chercheurs ont été conduits à travailler sur la synthèse du taxol pour obtenir une quantité de taxol qui ne soit pas limitée par la quantité d'ifs disponibles.

2. a. Il a fallu une dizaine d'années à plusieurs équipes de chercheurs pour trouver les conditions opératoires optimales. Sa synthèse est difficile et compte de très nombreuses étapes toutes différentes les unes des autres.

b. Le groupe hydroxyle est transformé en groupe carbonyle grâce à une oxydation.

c. Les conditions opératoires (oxydant spécifique, solvant spécifique, température très basse, aucune trace d'eau et travail sous hotte) sont très strictes et doivent être rigoureusement respectées, ce qui rend cette étape assez compliquée à mettre en œuvre.

d. La synthèse d'une molécule complexe doit être la plus efficace possible tant en ce qui concerne sa rentabilité que l'obtention de la molécule souhaitée. Cette synthèse doit être la plus « écologique » possible, c'est-à-dire qu'il faut limiter les extractions des matières premières et utiliser les solvants les moins toxiques possibles.

-----  
27. a. Tous les domaines de la chimie ont été récompensés, de la chimie fondamentale (theoretical chemistry) jusqu'à la chimie appliquée (applied chemistry).

b. La chimie fondamentale a pour but de comprendre comment des molécules réagissent entre elles. Lorsque des modèles sont validés par l'expérience, ils aident à construire des protocoles de synthèse de nouvelles molécules ou de nouveaux matériaux par exemple. C'est en cela que la chimie fondamentale aide la chimie appliquée.

c. Les chimistes disposent maintenant d'ordinateurs et de programmes très puissants leur permettant de mieux comprendre comment les molécules réagissent entre elles. Ils disposent également d'outils d'analyse très performants qui permettent de caractériser très précisément les molécules obtenues ou bien de voir les structures microscopiques des matériaux.

d. De nombreuses équipes se mobilisent aujourd'hui vers la biochimie, c'est-à-dire l'étude et la synthèse de molécules biologiquement actives.

e. Le site nobelprize.org donne tous les renseignements.

-----  
28. 1. a. Les cristaux liquides sont utilisés dans les affichages électriques (document 1). Certains thermomètres contiennent des cristaux liquides cholestériques dont le pas varie avec la température, ce qui entraîne une modification de la couleur du matériau. Certains cristaux liquides émettent des radiations de longueurs d'onde différentes suivant l'angle selon lequel on les observe.

b. Reinitzer et Lehmann avaient été surpris par les deux températures « de fusion » du benzoate de cholestérol.

2. a. La phase smectique est plus ordonnée que la phase nématique car dans le premier cas, les molécules sont bien rangées au niveau de chacune des strates. Ce schéma de strates n'existe pas dans le cas d'une phase nématique où les molécules sont partiellement ordonnées car toutes orientées de la même manière.

b. Dans le cas de la phase cholestérique, les molécules qui appartiennent à une même couche sont bien rangées les unes par rapport aux autres. Quand on compare deux plans, on s'aperçoit que les orientations des molécules sont alors différentes. Au bout d'un certain nombre de plans (suivant le pas de l'hélice), les molécules sont orientées de la même façon que dans le premier plan. Ainsi, on peut dire qu'il y a une double organisation des molécules : la première dans chaque plan, la seconde en comparant deux plans séparés par un pas d'hélice.

c. En considérant le paramètre « ordre » (ou « désordre »), on comprend alors mieux cette dénomination de « cristal liquide » : cristal car l'ordre entre molécules règne à plus ou moins grande distance, liquide car les molécules sont désordonnées d'une couche à l'autre.

3. a. C'est le paramètre  $h$  qui caractérise l'ordre. On l'appelle pas de l'hélice.

b. Oui, notamment les propriétés optiques comme le document 1 (scarabée cétoïne) et le document 2 l'indiquent.

---

29. 1. a. Les réactifs sont identiques : méthacrylate de méthyle et peroxyde de benzoyle.

b. Le tableau ci-dessous permet de comparer les deux protocoles ainsi que les aspects des deux matériaux obtenus.

| Procédé                | en émulsion        | en masse                                                           |
|------------------------|--------------------|--------------------------------------------------------------------|
| Solvant                | eau                | inutile                                                            |
| Température, agitation | 90 °C              | 60-70 °C, pas d'agitation                                          |
| Durée                  | 1 heure            | 20 minutes                                                         |
| Aspect                 | gélatineux, coloré | compact (pour l'extraire du tube à essais, il faut casser le tube) |

a. Les deux matières plastiques obtenues sont toutes les deux « du » PMMA, et pourtant elles n'ont pas le même aspect ni les mêmes propriétés mécaniques. On peut donc conclure qu'il existe plusieurs PMMA.

b. Les propriétés du PMMA sont décrites sur différents sites comme :

<http://www.plexiglass.fr/>

c. Les réactifs (méthacrylate de méthyle et peroxyde de benzoyle) sont identiques, et pourtant les matériaux obtenus sont différents. Ce sont les conditions opératoires différentes qui ont permis de les obtenir, d'où leur importance lors d'une synthèse chimique.

**Remarques.** Source des protocoles : BUP n° 790, pp. 93 à 108.

---

31. a. On pourrait penser que les nanotechnologies « tardent à répondre aux espoirs » qu'on plaçait en elles car il y a encore peu d'applications à ce domaine de recherche.

b. Les applications potentielles des nanotechnologies sont nombreuses. On peut se reporter aux sites suivants :

<http://www2.enseignementsup-recherche.gouv.fr/brochure/nanomonde.pdf>

[http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnano/decouv/02/02\\_0/00\\_1.htm](http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnano/decouv/02/02_0/00_1.htm)

<http://www.senat.fr/rap/r03-293/r03-2930.html>

<http://www.assemblee-nationale.fr/12/rap-off/i1588.asp>

[http://www.cemes.fr/index.php?option=com\\_content&view=article&id=69&Itemid=536&lang=fr](http://www.cemes.fr/index.php?option=com_content&view=article&id=69&Itemid=536&lang=fr)

c. Les documents 1, 2 et 4 donnent quelques pistes. D'autres discussions sur l'éthique des nanotechnologies sont consultables sur les sites suivants :

[http://www.agrobiosciences.org/article.php3?id\\_article=1814](http://www.agrobiosciences.org/article.php3?id_article=1814)

<http://lesrapports.ladocumentationfrancaise.fr/BRP/054000313/0000.pdf>