

Séquence3

CH6 Synthèse organique

Fiches liées à cette séquence :

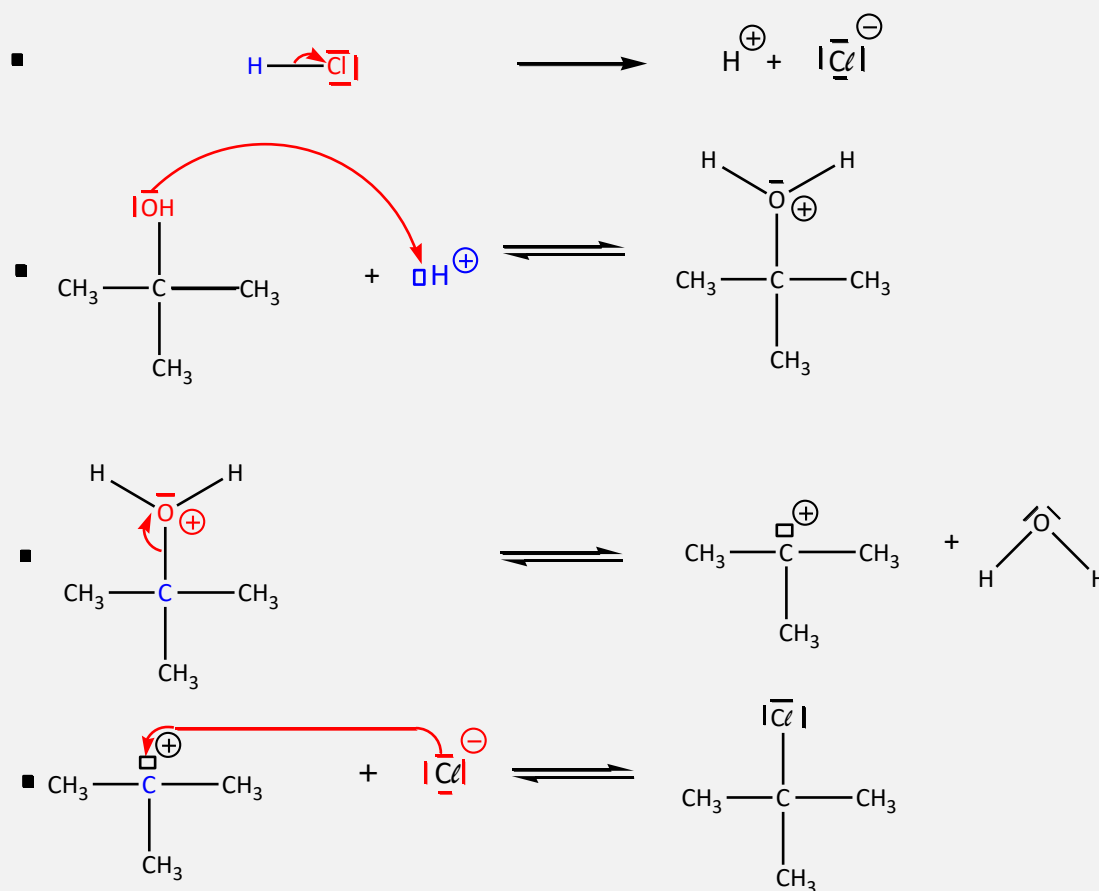
- ▶ Fiche de synthèse Séquence 3, CH 7 réactivité des alcools
- ▶ Fiche extraction
- ▶ Fiche indice de réfraction

ACTIVITÉ 1 : Synthèse à partir d'un alcool

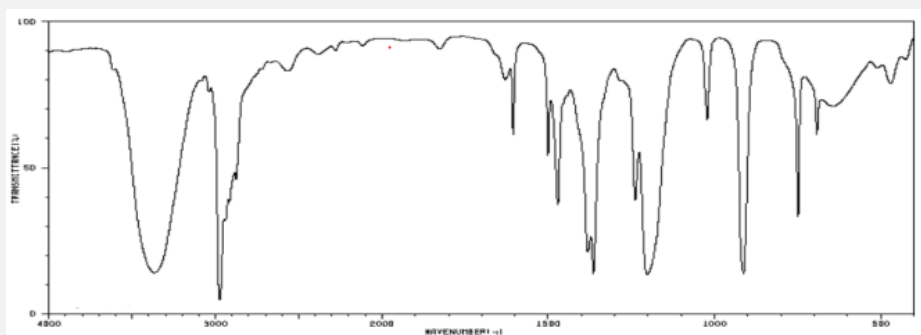
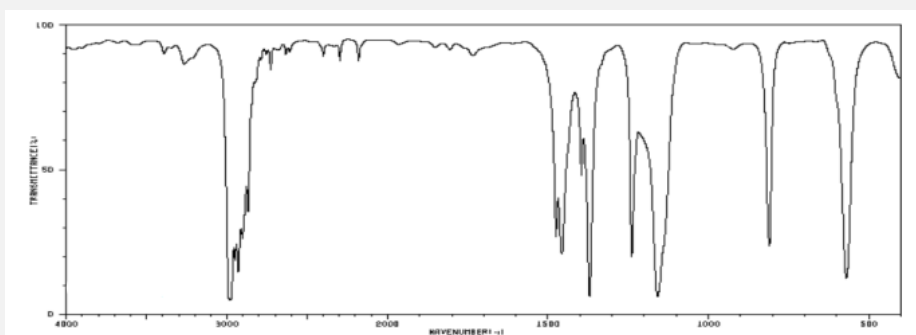
Le 2-chloro-2-méthylpropane est une espèce chimique utilisée en chimie comme précurseur dans certaines synthèses. Il est préparé à partir d'un alcool, le 2-méthylpropan-2-ol suivant une réaction de substitution nucléophile.

DOCUMENT 1 : Données physico-chimiques

Espèces chimiques	Données	Sécurité
2-méthylpropan-2-ol	$T_{\text{fusion}} = 25\text{ °C}$ $T_{\text{ébullition}} = 82\text{ °C sous }P^0$ $M = 74,1\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Indice de réfraction : 1,3852 à 25 °C Masse volumique : $\rho = 0,79\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Pureté : 99 % Miscible à l'eau, l'éthanol, l'éther.	 Inflammable, narcotique, provoque des irritations par contact ou inhalation
acide chlorhydrique HCl	$M = 36,5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Masse volumique : $\rho = 1,18\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Pureté : 24 % Miscible à l'eau.	 Corrosif, provoque des brûlures aux yeux, vapeurs irritantes pour les voies respiratoires.
chlorure de calcium anhydre CaCl_2	-	 Provoque une irritation des yeux
2-chloro-2-méthylpropane	$T_{\text{fusion}} = -26\text{ °C}$ $T_{\text{ébullition}} = 52\text{ °C sous }P^0$ $M = 93,5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Indice de réfraction : 1,3848 à 25 °C Masse volumique : $\rho = 0,847\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ Pureté : 99 % Peu miscible à l'eau, miscible à l'éthanol et à l'éther.	 Très inflammable, narcotique à concentration élevée, provoque des irritations par contact ou inhalation

DOCUMENT 2 : Mécanisme réactionnel**DOCUMENT 3 : Protocole**

- Dans un ballon de 250 mL, muni d'un thermomètre, d'une ampoule de coulée, d'un réfrigérant à reflux, et d'un système d'agitation, introduire 15,0 mL de 2-méthylpropan-2-ol. Ajouter 10 g de chlorure de calcium CaCl_2 (s) anhydre.
- Par l'ampoule de coulée, introduire dans le mélange, sous agitation, 30 mL d'acide chlorhydrique concentré. Laisser le mélange réactionnel sous agitation sans chauffer pendant 30 minutes.
- Transvaser le mélange réactionnel dans une ampoule à décanter. Laisser le mélange reposer jusqu'à séparation des phases.
- Éliminer la phase aqueuse.
- Laver rapidement la phase organique avec environ 20 mL de solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $50\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.
- Laver la phase organique avec 20 mL d'eau.
- Recueillir la phase organique et la sécher avec du sulfate de magnésium MgSO_4 (s) anhydre.
- Peser le produit obtenu.
- Mesure l'indice de réfraction.

DOCUMENT 4 : Spectres IR**Spectre IR du 2-méthylpropan-2-ol****Spectre IR du produit obtenu****DOCUMENT 5 : Nombres d'onde σ des bandes d'absorption de quelques liaisons**

	O-H	C-H
σ en cm^{-1}	3300 - 3600	3050 - 2950
Caractéristiques	Forte et large	Faible et fine

Remarques :

- Étant donné le temps de réaction, le rendement est assez limité ($\approx 20\%$).
- Pour une manipulation en classe de terminale STL SPCL, il est possible de purifier le liquide brut par distillation fractionnée.

Fiche de matériel**• Matériel et produits « élève »**

▪ chauffe ballon (ou agitateur) + olive aimantée ▪ ballon tricol de 250 mL ▪ réfrigérant à boules adapté au ballon ▪ éprouvettes graduées de 50 mL et 20 mL ▪ pipette graduée de 20 mL + propipette ▪ ampoule de coulée ▪ pince plate, pince 3 doigts + noix + potence ▪ support élévateur ▪ valet ▪ entonnoir à liquide et entonnoir à solide ▪ spatule + coupelle de pesée ▪ thermomètre ▪ ampoule à décanner et support ▪ 3 béchers ▪ 2 flacons à vis	▪ acide chlorhydrique concentré (30 mL) ▪ 2-méthylpropan-2-ol (15 mL). Si nécessaire, chauffer le flacon pour faire fondre le solide. ▪ solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 50 g.L^{-1} (20 mL) ▪ sulfate de magnésium anhydre ▪ 10 g chlorure de calcium anhydre
--	--

• Matériel et produits dans la salle

- balance - papier filtre - réfractomètre - flacons de récupération : solvant organique halogéné et phase aqueuse	- acide chlorhydrique concentré 2-méthylpropan-2-ol - solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 50 g.L⁻¹ - sulfate de magnésium anhydre - chlorure de calcium anhydre
--	--

I Préparation du 2-chloro-2-méthylpropane

1. Indiquer la verrerie à utiliser pour le prélèvement des deux liquides.

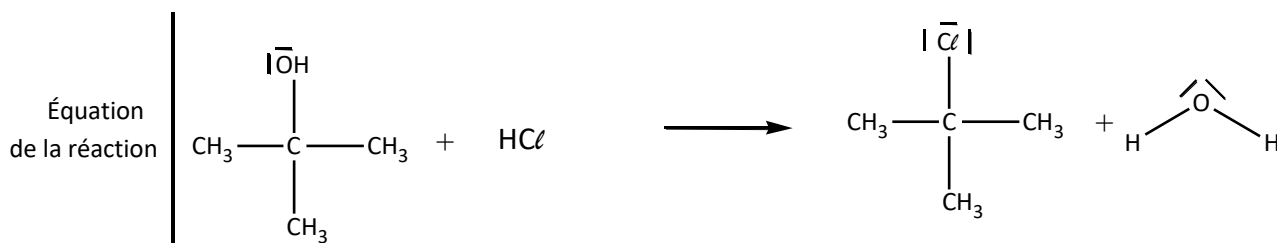
Il est demandé de prélever 15,0 mL de 2-chloro-2-méthylpropane. Ce prélèvement doit être précis. Une pipette graduée ou jaugée peut être utilisée.

Il est demandé de prélever 30 mL solution d'acide chlorhydrique. Ce prélèvement ne nécessite pas une grande précision. Une éprouvette graduée de 50 mL peut être utilisée.

Appel n°1 : Justifier votre choix

2. Exploiter le document 2 pour écrire l'équation de la réaction de la synthèse.

Réactifs	Produits
$\text{H}-\text{Cl}$	$\text{H}^{\oplus} + \text{Cl}^{\ominus}$
$\begin{array}{c} \text{I}\overline{\text{O}}\text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}^{\oplus}$	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O}^{\oplus} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{O}^{\oplus} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}-\text{O}-\text{H}$
$\begin{array}{c} \oplus \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{Cl}^{\ominus}$	$\begin{array}{c} \text{I}\overline{\text{Cl}} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$



3. Justifier que la réaction est une substitution.

Le 2-méthylpropan-2-ol subit une réaction de substitution car le groupement OH lié à un atome de carbone par une liaison simple est remplacé par un atome de chlore Cl.

4. Indiquer si le chlorure de calcium CaCl_2 joue le rôle d'un catalyseur. Justifier la réponse.

Le chlorure de calcium n'intervient pas dans le mécanisme réactionnel, il n'est donc pas un catalyseur.

5. Mettre en œuvre le protocole.

6. Justifier l'apparition de deux phases dans le milieu réactionnel.

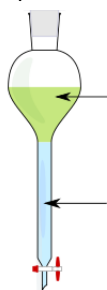
À la fin de la synthèse le ballon contient de l'eau, des ions oxonium H_3O^+ , des ions chlorure Cl^- , des ions calcium Ca^{2+} , des traces de 2-méthylpropan-2-ol et le produit synthétisé le 2-chloro-2-méthylpropane.

D'après les données, seul le 2-chloro-2-méthylpropane, liquide à température ambiante, est non miscible avec l'eau.

Le milieu réactionnel est constitué de deux phases :

- une phase aqueuse contenant l'eau et les ions ;
- une phase organique constitué du 2-chloro-2-méthylpropane.

7. Faire un schéma légendé de l'ampoule à décanter en indiquant la composition de chaque phase. Justifier soigneusement la position des phases.



Phase organique ($d \approx 0,85$) contenant :

- 2-chloro-2-méthylpropane ;
- traces de phase aqueuse.

Phase aqueuse ($d \approx 1$) contenant :

- eau ;
- ions chlorure Cl^- , ions oxonium H_3O^+ , ions calcium Ca^{2+} ;
- traces de 2-méthylpropan-2-ol
- traces de 2-chloro-2-méthylpropane

Appel n°2 : Présenter votre schéma et le commenter

8. Préciser le rôle du sulfate de magnésium anhydre.

Le sulfate de magnésium anhydre permet d'éliminer les traces d'eau contenue dans la phase organique.

II Conclusion

9. Identifier le réactif limitant.

2-méthylpropan-2-ol $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Acide chlorhydrique
Le 2-méthylpropan-2-ol est un liquide On connaît V et ρ . On a $m = \rho \times V = 0,789 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 15,0 \text{ mL} = 11,84 \text{ g}$ On en déduit $n(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) = \frac{m \times \text{pureté}}{M}$ $n(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}) = \frac{11,84 \text{ g} \times 0,995}{74,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,159 \text{ mol}$ La quantité de matière 2-méthylpropan-2-ol introduite est égale à 0,159 mol.	L'acide chlorhydrique HCl est un liquide. On connaît V et ρ . On a $m_{\text{solution}} = \rho \times V = 1,18 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 30 \text{ mL} = 35,4 \text{ g}$ On en déduit la masse de chlorure d'hydrogène HCl est égale à : $m_{\text{HCl}} = m_{\text{solution}} \times \text{pureté} = 35,4 \times 0,24 = 8,50 \text{ g}$ On en déduit $n(\text{HCl}) = \frac{m}{M}$ AN : $n(\text{HCl}) = \frac{8,50 \text{ g}}{36,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0,23 \text{ mol}$ La quantité de matière de HCl introduite est égale à 0,23 mol.

On compare $\frac{n(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})}{1}$ et $\frac{n(\text{HCl})}{1}$ soit $\frac{0,159 \text{ mol}}{1}$ et $\frac{0,23 \text{ mol}}{1}$.

On constate que $0,159 \text{ mol} < 0,23 \text{ mol}$, donc le 2-méthylpropan-2-ol est le réactif limitant.

10. Calculer le rendement de la synthèse.

D'après l'équation on a la relation $\frac{n(\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})}{1} = \frac{n(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl})}{1}$ donc $n(\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}) = 0,159 \text{ mol}$

On en déduit que $m_{th} = n \times M = 0,159 \text{ mol} \times 93,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 14,9 \text{ g}$.

La masse théorique de 2-chloro-2-méthylpropane est donc égale à 14,9 g.

La masse de 2-chloro-2-méthylpropane synthétisé est $m_{obt} = 2,83 \text{ g}$.

Donc le rendement de la synthèse est $R = \frac{m_{obt}}{m_{th}} = \frac{2,83}{14,9} = 0,19 = 19 \%$.

Appel n°3 : présenter vos calculs

11. Discuter de l'intérêt de mesurer l'indice de réfraction du produit synthétisé.

Pour estimer la pureté d'un liquide, on peut mesurer son indice de réfraction.

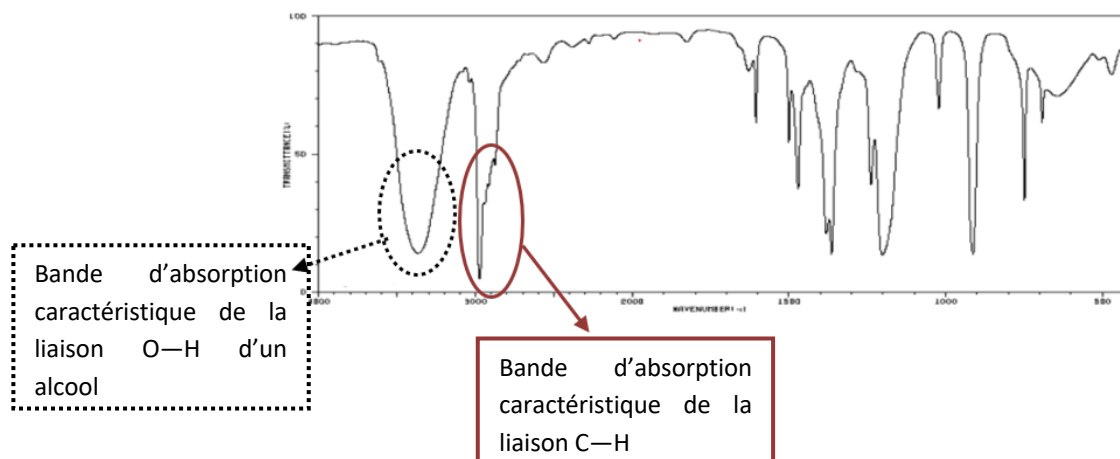
L'incertitude-type de la mesure d'un indice de réfraction au réfractomètre d'Abbe est estimée à 0,001.

Dans cette synthèse, le réactif (2-méthylpropan-2-ol) a pour indice de réfraction 1,3852 dont la mesure au réfractomètre donne 1,385.

Le produit formé (2-chloro-2-méthylpropane) a pour indice de réfraction 1,3848 dont la mesure au réfractomètre donne 1,385.

⇒ Il n'est pas possible de distinguer ces deux espèces par la mesure de leur indice de réfraction. La mesure de l'indice de réfraction ne permet pas de conclure sur la pureté du liquide.

12. Sur le spectre IR du 2-méthylpropan-2-ol, identifier les bandes d'absorption caractéristiques.



13. D'après le spectre IR du produit obtenu, justifier la formation de 2-chloro-2-méthylpropane.

Dans le spectre IR du produit obtenu, la bande d'absorption de la liaison O—H a disparu. Le produit formé peut être du 2-chloro-2-méthylpropane.