

Correction des exercices n°29-30-32-34-35 p296-298 + ex n°22-25-26 p318-321

Exercice n° 29

1. Un alcène possédant n atomes de carbone a pour formule brute C_nH_{2n} .


Sa masse molaire est donc égale à $M = n \cdot M(C) + 2n \cdot M(H) = 14n$.


Avec la valeur de MA , il vient $n = 4$.

La formule brute de A s'écrit C_4H_8 .

2. Les isomères de A sont :

- le but-1-ène 

- le (Z)-but-2-ène 

- le (E)-but-2-ène 

- le méthylpropène 

3. a. $C_4H_8 + HCl \rightarrow C_4H_9Cl$

Une modification de groupe caractéristique se produit.

b. L'addition de chlorure d'hydrogène sur les différents isomères de A conduit uniquement à un mélange racémique, et donc à deux énantiomères, dans le seul cas des but-2-ène, d'où les formules semi-développées :

- de A : $CH_3-CH=CH-CH_3$

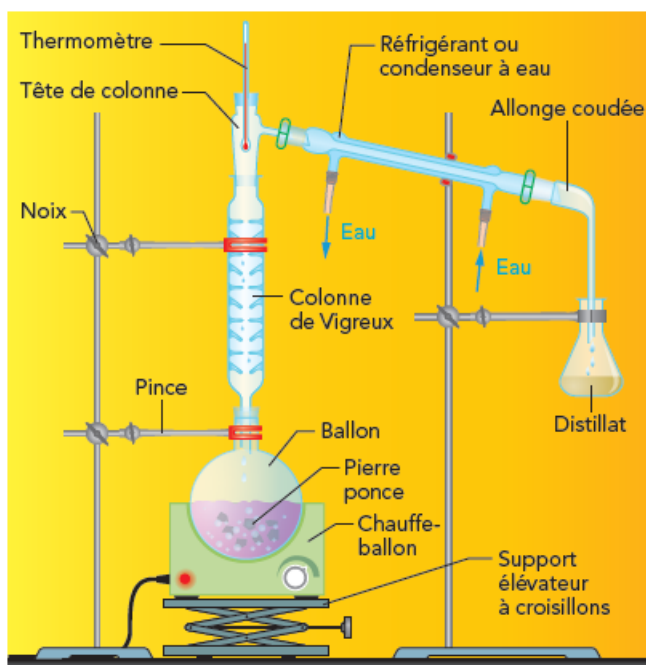
- de B (ou B') : $CH_3-CH_2-\overset{*}{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3$

La structure de A n'est pas totalement déterminée, puisque le (Z)-but-2-ène et le (E)-but-2-ène conduisent tous deux au mélange de B et B' .

c. Comme B et B' comportent un atome de carbone asymétrique C^* , ils sont énantiomères, c'est-à-dire images l'un de l'autre dans un miroir plan et non superposables.

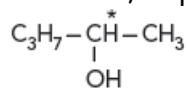
Exercice n° 30

1. Schéma légendé du montage utilisé pour la distillation :



2. a. Équation de la réaction d'hydratation : $C_3H_7-CH=CH_2 + H_2O \rightarrow C_5H_{11}-OH$

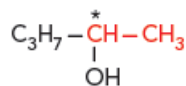
b. Lors de la réaction d'addition, le groupe hydroxyle peut se fixer sur l'atome de carbone 1, ou sur l'atome de carbone 2, du pent-1-ène. On peut donc obtenir le pentan-1-ol, $C_3H_7-CH_2-CH_2-OH$, ou le pentan-2-ol,



Seul le pentan-2-ol est chiral (il possède un atome de carbone asymétrique C*).

c. L'acide sulfurique n'apparaît pas dans l'équation de l'hydratation du pent-1-ène : c'est un catalyseur de cette réaction.

3. Dans le spectre RMN de l'alcool B, le doublet à 1,2 ppm correspondant à trois atomes d'hydrogène traduit la présence d'un groupe CH_3-CH .

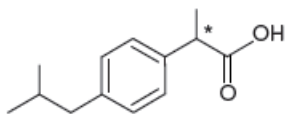


Ce groupe n'est présent que dans le pentan-2-ol,

L'alcool B est donc le pentan-2-ol et l'alcool A le pentan-1-ol.

Exercice n° 32

1. Un médicament antipyrétique permet de lutter contre la fièvre.

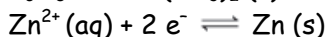
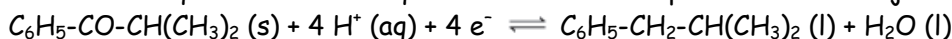


2. Formule de l'ibuprofène :

La molécule d'ibuprofène ne possède qu'un seul atome de carbone asymétrique : elle est donc chirale.

La molécule présente deux stéréoisomères de configuration qui sont énantiomères.

3. Les demi-équations électroniques relatives aux couples redox mis en jeu s'écrivent :



d'où l'équation de cette réaction :



4. Étape (2) : groupe carbonyle pour le réactif organique et hydroxyle pour le produit.

Étape (3) : groupes hydroxyle et amide pour le réactif et groupe amide pour le produit organique.

Étape (4) : groupe amide pour le réactif organique et le produit.

Étape (5) : groupe amide pour le réactif organique et groupe carboxyle pour le produit organique.

5. a. et b. Étape (1) : réaction de substitution. Il se produit une modification de chaîne carbonée et de groupe caractéristique.

Étape (2) : réaction d'addition. Il se produit une modification de groupe caractéristique et de chaîne carbonée.

Étape (3) : réaction d'élimination. Il se produit une modification de groupe caractéristique.

Étape (4) : réaction d'addition. Il se produit une modification de groupe caractéristique.

Étape (5) : réaction de substitution. Il se produit une modification de groupe caractéristique.

6. Le nickel Ni constitue le catalyseur dans l'étape (4).

Exercice n° 34

1. Le liquidambar est un arbre qui produit une résine à l'odeur de cannelle appelée styrax.

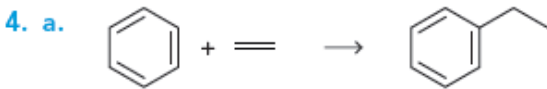
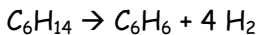
Les zéolithes (du grec : zeo signifiant « qui bout » et lithos signifiant « pierre ») sont des aluminosilicates hydratés d'origine naturelle ou synthétique.

2. Les pictogrammes de sécurité relatifs au benzène sont :



Le benzène est cancérigène et doit être manipulé avec précaution : travailler sous aspiration, utiliser si nécessaire des appareils de protection respiratoire, et de toute façon des gants et des vêtements de protection.

3. Lors du reformage, les modifications de structure réalisées sont des modifications de la chaîne carbonée à nombre d'atomes de carbone constant, des déshydrocyclisations.



b. Pour le benzène, il s'agit d'une réaction de substitution, pour l'éthène d'une réaction d'addition.

c. Une modification de chaîne a alors été réalisée.

5. a. Il s'agit d'une réaction d'élimination.

b. Les oxydes de magnésium ou de zinc sont des catalyseurs.

6. a. Le styrène a pour formule brute C_8H_8 .

Son pourcentage massique en carbone vaut :

$$P(C) = \frac{8M(C)}{8M(C) + 8M(H)} = \frac{8 \times 12,0}{8 \times 12,0 + 8,0}$$
$$P(C) = 0,923, \text{ soit } 92,3 \%$$

b. Le motif du polystyrène répété un très grand nombre de fois donne la formule du polymère polystyrène. Ce motif a la même formule brute que le styrène : son pourcentage massique est donc le même que celui du styrène et c'est aussi le cas du polystyrène : $P(C) = 0,923$, soit 92,3 %.

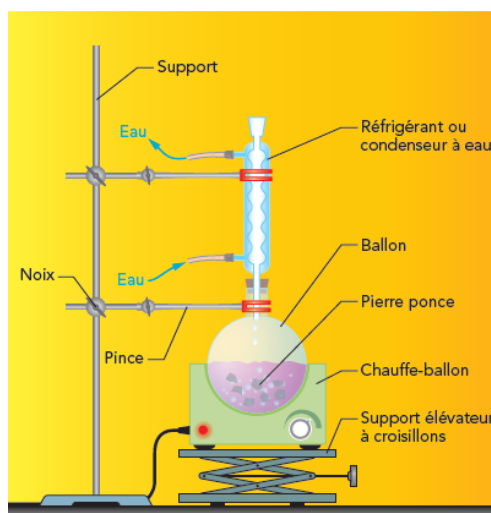
7. a. $n C_8H_8 \rightarrow -(C_8H_8)_n-$

b. Cette polymérisation est une réaction d'addition (en fait de polyaddition).

c. Les molécules constituant le polystyrène sont constituées d'un nombre très important d'atomes, d'où l'appellation de macromolécules.

Exercice n° 35

1. Schéma légendé du montage à reflux :



Le chauffage à reflux permet d'augmenter la vitesse de la réaction sans perdre d'espèces chimiques.

2. Si l'espèce B obtenue est un alcène, elle réagit avec le dibrome et décolore de l'eau de dibrome.

3. On utilise une ampoule à décanter pour séparer la phase organique de la phase aqueuse. La phase supérieure dans l'ampoule est la phase organique constituée par l'alcène de densité inférieure à 1. La phase aqueuse est la phase inférieure.

4. a. Il y a création d'une double liaison : la réaction est une réaction d'élimination.

b. L'alcène obtenu est le 3,3-diméthylbut-1-ène, de formule :

c. L'équation de sa formation s'écrit : $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

5. L'acide sulfurique n'apparaît pas dans l'équation de la réaction : c'est un catalyseur.

6. Rendement de la synthèse :

On détermine les quantités de matière en réactif et produit :

$$n_0(\text{ol}) = \frac{d(\text{ol}) \cdot \mu(\text{eau}) \cdot V(\text{ol})}{M(\text{ol})} = \frac{0,812 \times 1,0 \times 30,0}{(6 \times 12,0 + 16,0 + 14,0)}$$

$$n_0(\text{ol}) = 0,24 \text{ mol};$$

$$n'(\text{ène}) = \frac{m'}{M(\text{ène})} = 0,14 \text{ mol}$$

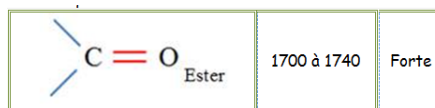
$$\text{Par conséquent : } \eta = \frac{n'(\text{ène})}{n_0(\text{ol})} = 0,58, \text{ soit } 58 \%$$

En effet : $\eta = n'(\text{ène})_{\text{expérimental}} / n'(\text{ène})_{\text{théorique}}$

Et $n'(\text{ène})_{\text{théorique}} = n_0(\text{ol})$ d'après le bilan de matière.

Exercice n° 22 p.318 (complément du corrigé du livre)

3a. Spectre IR et produit :

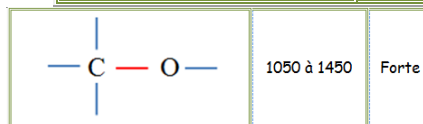


- Bande d'absorption caractéristique de l'ester :

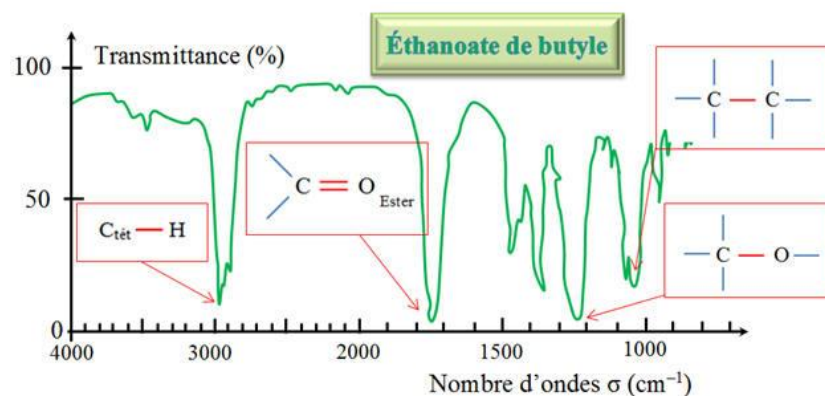
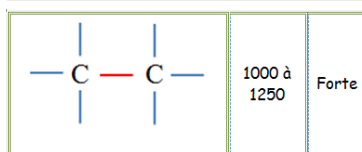
- Bande d'absorption :



- Bande d'absorption :



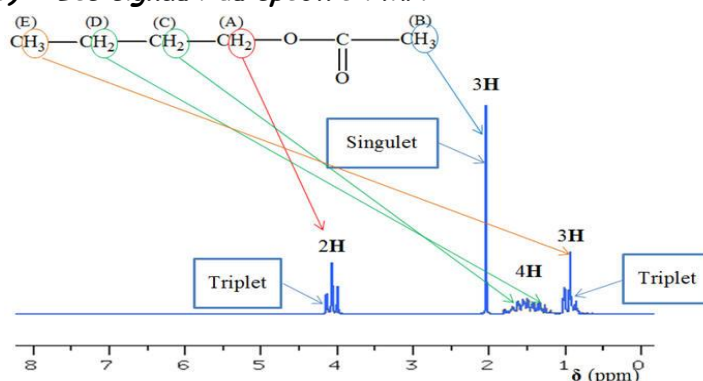
- Bande d'absorption :



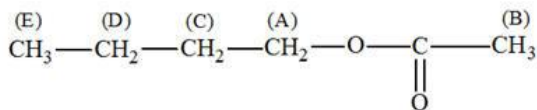
Le spectre IR permet de justifier que le produit obtenu est un ester puisqu'il ne présente pas la bande d'absorption du groupe hydroxyle de l'alcool - OH (bande 3200 cm^{-1} - 3400 cm^{-1} , bande forte) ou du groupe

- O - H_{Acide carb} (bande 2500 cm^{-1} - 3200 cm^{-1} , bande forte) de l'acide carboxylique, mais présente la bande d'absorption du groupe C = O du groupe ester.

b)- Les signaux du spectre RMN :



- Les différents groupes de protons équivalents de la molécule :

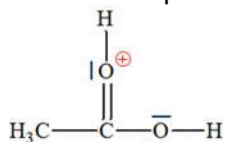


- Le groupe (A) : le signal correspondant est le triplet tel que $\delta \approx 4,0$ ppm. Il possède deux protons équivalents voisins.
- Le groupe (B) : le signal correspondant est le singulet tel que $\delta \approx 4,0$ ppm. Il ne possède pas de protons équivalents voisins.
- Les groupes (C) et (D) : le signal correspondant est le multiplet tel que $\delta \approx 1,5$ ppm. Chaque groupe possède des protons équivalents à droite et à gauche (2 à droite et 2 à gauche pour le groupe (C) et 2 à droite et 3 à gauche pour le groupe (D)). Les deux groupes se superposent.
- Le groupe (E) : le signal correspondant est le triplet tel que $\delta \approx 1,0$ ppm. Il possède deux protons équivalents voisins.
- Remarque : le spectre RMN de l'acétate d'éthyle est très proche de celui du butan-1-ol.

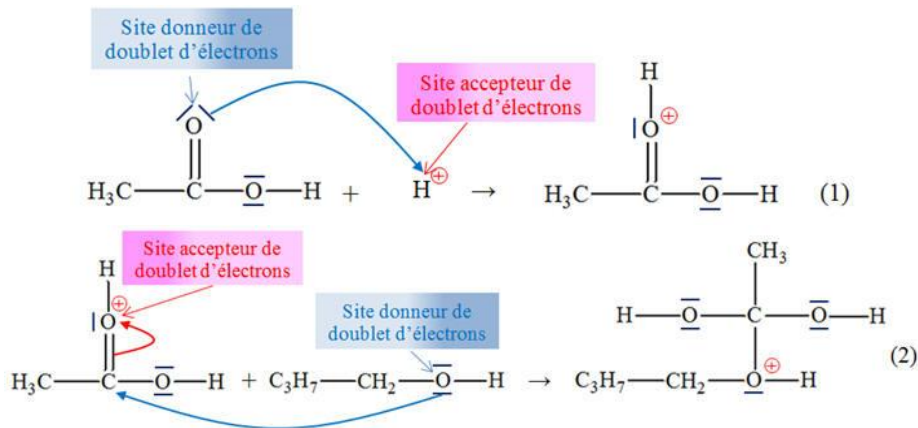
4)- Mécanisme réactionnel :

a)- Sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons.

- Étape (1) :
- Site donneur de doublet d'électrons : l'atome d'oxygène du groupe $C=O$: il possède deux doublets non liants.
- Site accepteur de doublet d'électrons : ion hydrogène H^+ .
- Étape (2) :
- Site donneur de doublet d'électrons : l'atome d'oxygène O de la molécule de butan-1-ol : il possède deux doublets non liants.
- Site accepteur de doublet d'électrons : l'atome de carbone de la liaison $C=O$ du cation intermédiaire



b)- Mouvement des doublets d'électrons :



Exercice n° 25 p.318

1. Le suif est un produit issu des graisses animales.

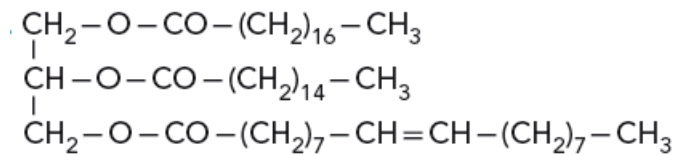
Les cendres contiennent de l'hydroxyde de potassium ; cette opération permet d'obtenir une solution contenant de l'hydroxyde de potassium, K^+ (aq) + HO^- (aq).

2. a. Acide stéarique : $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ ou $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{CO}_2\text{H}$;

Acide palmitique : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}_2\text{H}$;

Acide oléique : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}_2\text{H}$.

b.



c. Soit $M(\text{graisse}) = 55 \times M_C + 6 \times M_O + 944 \times M_H = 850 \text{ g.mol}^{-1}$

$$\text{Par définition : } n_{\text{graisse}} = \frac{m_{\text{graisse}}}{M_{\text{graisse}}} = \frac{1,0 \cdot 10^3}{850} = 1,2 \text{ mol}$$

On obtient une quantité égale de stéarate de sodium SNa, de palmitate de sodium PNa et d'oléate de sodium ONa, d'où les masses de chacun de ces carboxylates de sodium :

$$m(\text{SNa}) = n(G) \cdot M(\text{SNa}) = 3,6 \times 10^2 \text{ g ; avec } M(\text{SNa}) = 308 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m(\text{PNa}) = n(G) \cdot M(\text{PNa}) = 3,3 \times 10^2 \text{ g ; avec } M(\text{PNa}) = 278 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$m(\text{ONa}) = n(G) \cdot M(\text{ONa}) = 3,6 \times 10^2 \text{ g. avec } M(\text{ONa}) = 304 \text{ g.mol}^{-1}$$

On en déduit la masse de savon obtenu :

$$m' = m(\text{SNa}) + m(\text{PNa}) + m(\text{ONa}) = 1,05 \times 10^3 \text{ g.}$$

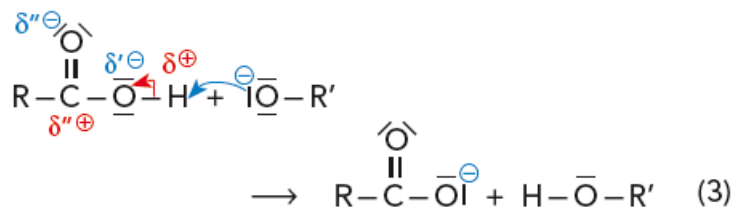
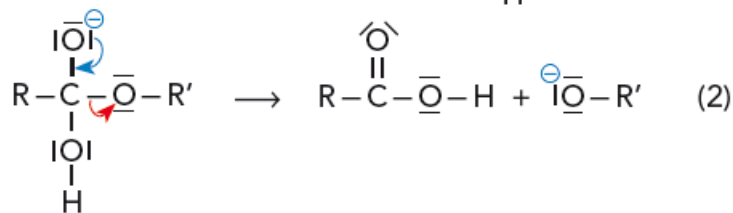
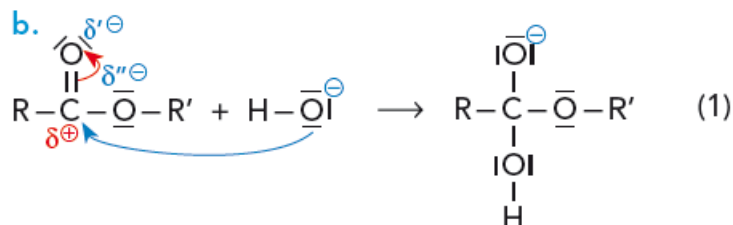
3. Le caractère acide des acides carboxyliques est dû au groupe carboxyle qui peut libérer un ion hydrogène H^+ . Lors de la saponification des corps gras, on obtient des ions carboxylate RCO_2^- . On peut donc obtenir les acides carboxyliques correspondants et du propane-1,2,3-triol ou glycérine à partir du corps gras triester ; l'ester ne possède pas d'atome d'hydrogène lié à un atome d'oxygène et, ne pouvant libérer d'ions hydrogène, n'est pas acide.

4. Marseille est un port proche des lieux de production de l'huile d'olive du midi de la France.

5. a. Étape (1) : le site donneur de doublet d'électrons est l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde, car il possède des doublets non liants. Le site accepteur de doublet d'électrons de l'ester est l'atome de carbone du groupe ester qui, lié à deux atomes d'oxygène plus électronégatifs que lui, porte une charge partielle positive.

Étape (2) : le site donneur de doublet d'électrons est l'atome d'oxygène qui porte la charge négative, car il possède des doublets non liants. Le site accepteur de doublet d'électrons est l'atome de carbone lié à deux atomes d'oxygène plus électronégatifs que lui et qui porte une charge partielle positive.

Étape (3) : Le site donneur de doublet d'électrons est l'atome d'oxygène de l'ion RO^- , car il possède des doublets non liants. Le site accepteur de doublet d'électrons est l'atome d'hydrogène qui est lié à un atome d'oxygène plus électronégatif que lui, et qui porte une charge partielle positive.

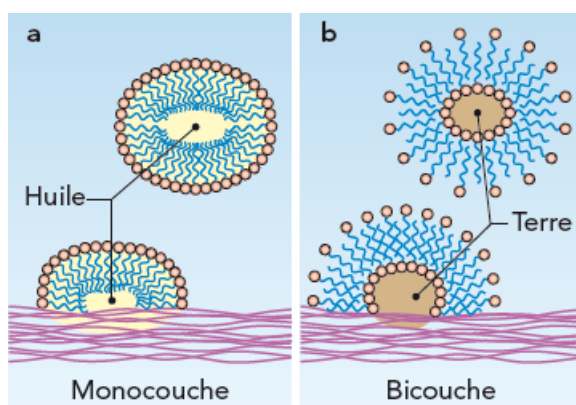


6. a. Les liaisons dans le groupement alkyle sont des liaisons C-C et C-H ; elles ne sont pas polarisées.

b. Les liaisons dans le groupe carboxylate sont les liaisons C=O et C-O ; elles sont polarisées, car l'atome d'oxygène est plus électronégatif que l'atome de carbone.

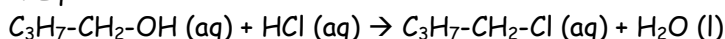
c. L'ion carboxylate a des affinités avec les molécules d'eau, car le groupe CO_2^- peut engager des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. L'ion carboxylate a des affinités avec les chaînes carbonées des graisses, car il possède une longue chaîne carbonée qui peut interagir par liaisons de Van der Waals avec les chaînes carbonées des graisses.

d. Ces propriétés permettent d'expliquer l'utilisation du savon comme détergent. L'ion carboxylate peut interagir avec les molécules d'eau, mais aussi avec les chaînes carbonées des graisses. Selon la nature de la salissure, l'ion carboxylate interagit par son extrémité CO_2^- ou par sa chaîne carbonée. Il se forme ainsi autour de la salissure une monocouche ou une bicouche de savon :



Exercice n° 26 p.319

1. Équation de la réaction :



2. a. Les bandes d'absorption caractéristiques du butan-1-ol sont la bande large et forte, entre 3 200 et 3 500 cm^{-1} , correspondant à la liaison O-H, et la bande, vers 1 450 cm^{-1} , correspondant à la liaison C-O.

b. On pourrait suivre l'évolution du système réactionnel en étudiant l'évolution de la valeur de l'absorbance du mélange réactionnel à une longueur d'onde voisine de 3 300 cm^{-1} .

3. Cette réaction est une réaction de substitution : le groupe hydroxyle est remplacé par un atome de chlore.

4. a. La liaison entre l'atome de chlore et celui d'hydrogène est polarisée puisque les électronégativités de ces deux atomes sont différentes. ($\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{H})$)

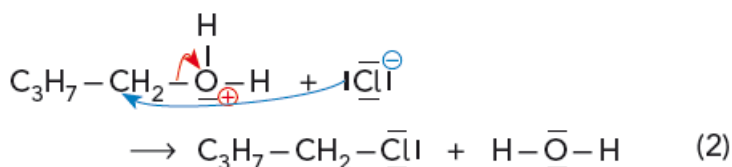
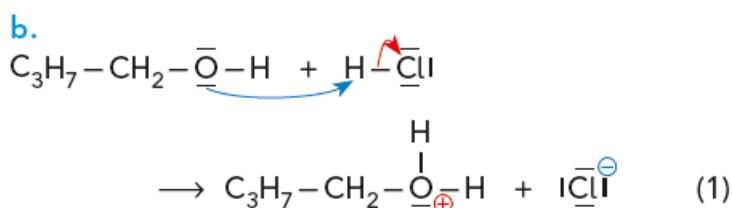
L'atome de chlore étant plus électronégatif que l'atome d'hydrogène, l'atome de chlore porte une charge partielle négative et celui d'hydrogène porte une charge partielle positive.

b. Les liaisons établies par l'atome d'oxygène sont polarisées, car l'atome d'oxygène est lié à un atome de carbone et à un atome d'hydrogène, les électronégativités de ces atomes différant toutes entre elles. L'atome d'oxygène étant plus électronégatif que les atomes d'hydrogène et de carbone, il porte une charge partielle négative dans le butan-1-ol.

5. a. Étape (1) : le butan-1-ol possède un site donneur de doublet d'électrons, l'atome d'oxygène, puisqu'il possède deux doublets non liants : c'est le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu dans cette étape. Il possède deux sites accepteurs de doublet d'électrons : l'atome d'hydrogène et l'atome de carbone liés à l'atome d'oxygène. En effet, ces deux atomes portent des charges partielles positives.

Le chlorure d'hydrogène possède un site donneur de doublet d'électrons : l'atome de chlore, qui possède trois doublets non liants. Il possède aussi un site accepteur de doublet d'électrons, l'atome d'hydrogène, qui porte une charge partielle positive. Cet atome d'hydrogène est le site accepteur de doublet d'électrons mis en jeu dans cette étape.

Étape (2) : l'ion chlorure est un site donneur de doublet d'électrons, car il possède quatre doublets non liants. Le cation possède un site accepteur de doublet d'électrons : l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène. En effet, l'oxygène étant plus électronégatif que le carbone, l'atome de carbone porte une charge partielle positive.



6. On a $n_0(\text{ol}) = \frac{\rho(\text{ol}) \cdot V(\text{ol})}{M(\text{ol})}$

$$= \frac{0,80 \times 25,0}{4 \times 12,0 + 10,0 + 16,0}$$

$$= 0,27 \text{ mol,}$$

$$n_0(\text{HCl}) = c \cdot V(\text{ac}) = 0,77 \text{ mol.}$$

On a : $n_0(\text{ol})/1 < n_0(\text{HCl})/1$; ainsi le réactif limitant est celui qui possède la quantité de matière initiale la plus faible. Il s'agit du butan-1-ol.

Le rendement de la synthèse s'en déduit :

Le butan-1-ol étant le réactif limitant, en considérant comme totale la réaction, on obtient autant de moles de chlorobutane qu'il y avait de moles de butan-1-ol initialement (les nombres stœchiométriques étant tous de 1).

Ainsi : $n(\text{butanol})_i = n(\text{chlorobutane})_f$

Par définition :

$$\eta = \frac{m(\text{chlorobutane})_{\text{théorique}}}{m(\text{chlorobutane})_{\text{expérimentale}}} = \frac{m(\text{chlorobutane})_{\text{expérimentale}}}{n(\text{chlorobutane})_{\text{théorique}} \cdot M_{\text{chlorobutane}}} = \frac{m(\text{chlorobutane})_{\text{expérimentale}}}{n(\text{butanol})_i \cdot M_{\text{chlorobutane}}}$$

$$\eta = \frac{17,5}{0,27 \times 4 \times 12,0 + 9,0 + 35,5} = 0,70,$$

soit 70 %.