

CORRECTION DES EXERCICES – C13

n°3 p196 Odeur de banane

1. Les différentes étapes sont :
 - réaction : « Dans un ballon ... pendant une heure » ;
 - extraction : « Après refroidissement ... la phase contenant l'ester » ;
 - purification : « On la soumet à une distillation fractionnée ».
2. Il faut connaître la densité d de l'alcool ; on peut calculer alors le volume à prélever :
 $V = m/\rho$ avec $\rho = d \cdot \rho_{\text{eau}}$ (masse volumique)
3. Les facteurs cinétiques sont :
 - présence d'un catalyseur (acide sulfurique) ;
 - élévation de la température par chauffage.
4. Pour récupérer la phase contenant l'ester (dans une ampoule à décanter), il faut connaître la densité de ce dernier.
Pour récupérer l'ester seul par distillation fractionnée, il faut connaître sa température d'ébullition.
5. Plusieurs techniques sont possibles :
 - mesure de l'indice de réfraction
 - spectres infrarouge et RMN
 - chromatographie

n°4 p496 Synthèse de l'acétanilide

1. L'anhydride éthanoïque est corrosif : manipulation avec blouse, gants et lunettes de protection.
L'aniline est toxique et polluante : manipulation avec gants et lunettes de protection, sous la hotte, l'excès est récupéré dans des flacons spécifiques.
2. L'eau décomposerait l'anhydride éthanoïque.
3. Il se produit une réaction acido-basique conduisant à la formation d'ions $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3^+$ solubles dans l'acide.
4. a. Pour l'aniline : $n_1 = m/M = \rho V/M$ AN: $n_1 = 1,1 \cdot 10^{-1}$ mol
Pour l'anhydride : $n_2 = m/M = \rho V/M$ AN: $n_2 = 1,6 \cdot 10^{-1}$ mol
4. b. Le réactif limitant est l'aniline.

n°7 p497 Séparation

- a. Pour séparer une espèce solide d'un liquide, il faut réaliser une filtration simple par gravité (entonnoir et papier filtre) ou une filtration sous pression réduite (filtre Buchner).
- b. Pour séparer deux liquides non miscibles, on va réaliser une décantation dans une ampoule à décanter et récupérer la phase désirée. La connaissance des densités des liquides est nécessaire pour repérer les phases.
- c. Pour séparer deux liquides miscibles, il faut jouer sur la température du milieu réactionnel pour atteindre la température d'ébullition du liquide le plus volatil : les dispositifs utilisés sont des montages de distillation (ou un évaporateur rotatif).

n°8 p497 Identifications

- a. L'identification d'une espèce chimique pure à l'état solide se fait souvent par la mesure de sa température de fusion à l'aide d'un banc de Kofler. + réalisation des spectres IR et RMN
- b. L'identification d'une espèce chimique pure à l'état liquide se fait par mesure de sa densité, de son indice de réfraction. + réalisation des spectres IR et RMN

n°10 p497

1. Une réaction athermique est une réaction dont le bilan énergétique est nul : elle ne libère pas de chaleur. Une réaction exothermique libère de la chaleur dans l'environnement.
2. Le chauffage a pour but d'élever la température du milieu réactionnel afin d'accélérer les réactions chimiques qui s'y produisent (facteur cinétique).
3. Schéma c = synthèse 1 : il faut augmenter fortement la température du milieu pour favoriser la réaction. Schéma a = synthèse 2 : le chauffage au bain-marie suffit à maintenir la température déjà élevée par la réaction elle-même. Schéma b = synthèse 3 : le chauffage n'est pas nécessaire, au contraire il faut diminuer la température en maintenant le ballon dans un bain de glace. L'ajout d'un des réactifs se fait progressivement pour éviter une élévation de température trop brutale (sécurité).

n°12 p498 Réactions sélectives ou pas ?

- a. Le groupe carbonyle C=O est transformé en un groupe hydroxyle OH sans que le groupe ester ne soit modifié : le réactif utilisé est donc chimiosélectif.
- b. Les deux groupes carbonyle et ester sont transformés : le réactif utilisé n'est donc pas chimiosélectif.
- c. Seul le groupe amine est transformé (en groupe amide) alors on en déduit que le réactif utilisé est chimiosélectif.

n°14 p498 Synthèse de la 4-nitroaniline

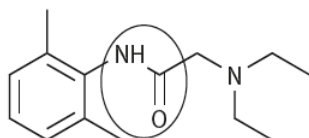
- 1.a. L'aniline porte un groupe d'atomes caractéristique amine -NH₂.
- 1.b. La 4-nitroaniline porte les groupes d'atomes caractéristiques amine -NH₂ et nitro -NO₂.
- 2.a. Non, car le groupe amine disparaîtrait et serait modifié en groupe nitro (réaction de substitution).
- 2.b. L'étape 1 de la synthèse est une étape de protection du groupe amine : NH₂ est transformé en groupe amide qui ne peut pas réagir avec l'acide nitrique.
- 2.c. L'étape 2 est une réaction chimiosélective puisque le groupe amide n'est pas modifié par l'acide nitrique.
- 2.d. L'étape 3 est une étape de déprotection : on revient au groupe amine par hydrolyse basique du groupe amide.

n°16 p°499 Rendement d'une estérification

1. $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = d_{\text{alcool}} \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V_{\text{alcool}} / M_{\text{alcool}} = 0,79 \cdot 1000 \cdot 25,0 \cdot 10^{-3} / 46 = 4,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$.
2. L'acide sulfurique est un catalyseur : il accélère la réaction.
3. Deux phases : une phase supérieure (moins dense), la phase organique, contenant le méthanoate d'éthyle ; une phase inférieure (plus dense), la phase aqueuse, contenant l'acide éthanoïque, l'alcool, l'eau et les ions.
4. La quantité de matière théorique obtenue est égale à la quantité de matière d'alcool initiale, soit $4,3 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$. La réaction se fait en effet mole à mole. La masse théorique d'ester obtenue est donc : $m_{\text{th}} = n_{\text{alcool}} M_{\text{ester}} = 4,3 \cdot 10^{-1} \cdot 74 = 32 \text{ g}$.
5. Soit m_{ester} la masse d'ester obtenue. Le rendement est : $R_1 = m_{\text{ester}} / m_{\text{th}} = 21 / (4,3 \cdot 10^{-1} \cdot 74) = 0,66 = 66 \%$.
6. a. Le montage permet une distillation fractionnée.
b. Le méthanoate d'éthyle est distillé au fur et à mesure de sa formation : il ne peut donc réagir avec l'eau et conduire à un équilibre qui limite le rendement.
c. Il faut seulement distiller le produit forme sans distiller les réactifs.
7. a. $m'_{\text{ester}} = d_{\text{ester}} \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V' = 29 \text{ g}$.
b. $R_2 = m'_{\text{ester}} / m_{\text{th}} = 0,90 = 90 \%$.
c. Le rendement est supérieur avec le second montage.

n°17 p499 Synthèse de la lidocaïne

1.



2. Le chauffage à reflux permet d'accélérer la réaction (par augmentation de la température) sans perte de matière (les vapeurs qui s'échappent sont liquéfiées dans le réfrigérant puis retombent dans le ballon).

3. La réaction est terminée à $t = 60$ min car à cet instant A est totalement consommé (il n'y a plus que de la lidocaïne dans le milieu réactionnel).

4. Le sulfate de magnésium anhydre est un agent desséchant : il permet d'éliminer les traces d'eau éventuellement présentes dans la phase organique.

5. Pour évaporer la totalité du pentane, la température doit être supérieure à la température d'ébullition du pentane, soit $T > 36$ °C.

Pour cristalliser la lidocaïne, la température doit être inférieure à la température de fusion de la lidocaïne, soit $T < 68$ °C. La gamme de température est donc : 36 °C $< T < 68$ °C

6.a. Quantité de matière initiale de A : $n_1 = m_1/M_A$ AN: $n_1 = 4,0 / 197,7 = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol

Quantité de matière initiale de diéthylamine : $n_2 = \rho_2 \cdot V_2/M_2$ AN: $n_2 = 0,707 \times 10,0 / 73,0 = 9,68 \cdot 10^{-2}$ mol

6.b.

A + diéthylamine → lidocaïne + HCl				
État initial	n_1	n_2	0	0
État final	$n_1 - x_f$	$n_2 - x_f$	x_f	x_f
État final si totale	$n_1 - x_{\max}$	$n_2 - x_{\max}$	x_{\max}	x_{\max}

Si A est totalement consommé $n_1 - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = n_1 = 20$ mmol

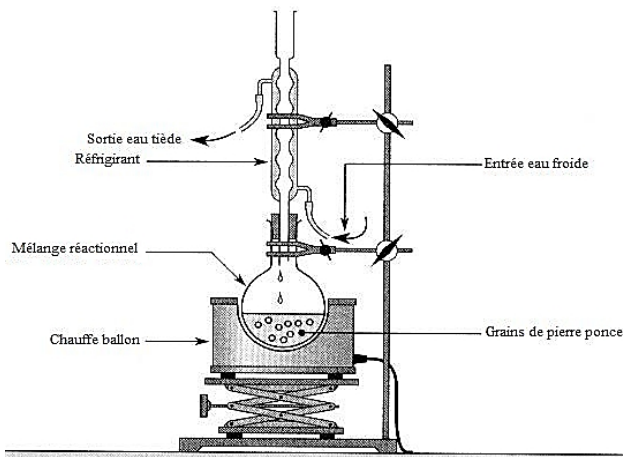
Si la diéthylamine est totalement consommée $n_2 - x_{\max} = 0$, soit $x_{\max} = n_2 = 96,8$ mmol

⇒ $x_{\max} = 20$ mmol

D'après le tableau : $n_f(\text{lidocaïne}) = x_{\max}$ Ainsi : $n_f(\text{lidocaïne}) = 20$ mmol

6.c. $n_{\text{lidocaïne expérimental}} = m_{\text{lidocaïne expérimental}} / M_{\text{lidocaïne}}$ AN: $n_{\text{lidocaïne expérimental}} = 3,8 / 234,3 = 1,6 \cdot 10^{-2}$ mol

6.d. $r = n_{\text{lidocaïne expérimental}} / n_{\text{lidocaïne théorique}}$ AN: $r = 1,6 \cdot 10^{-2} / 2,0 \cdot 10^{-2} = 0,80$ (= 80 %)



n°18 p500 Synthèse d'un savon

1. c : le chauffe-ballon qui permet de maintenir la température du milieu réactionnel élevée (pour accélérer la réaction)

b : le ballon qui contient le milieu réactionnel

a : le réfrigérant à eau qui permet de liquéfier les vapeurs issues du milieu réactionnel

2. L'éthanol n'est pas un réactif : il est utilisé comme solvant. En effet, la soude et l'huile sont non miscibles alors qu'elles sont toutes les deux miscibles dans l'éthanol : la réaction sera donc favorisée en milieu alcoolique.

3. La solubilité du savon diminue avec la température et est très faible dans l'eau salée : le savon précipite alors.

4. La filtration sous vide (avec Büchner) est beaucoup plus rapide.

5. Il faudrait purifier le savon en éliminant les traces de soude et d'alcool.

6. La molécule comporte trois groupes R-COO-R' caractéristiques des esters : $C_{17}H_{33}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2$

7. Le site accepteur de doublet d'électrons est le carbone du groupe ester, le site donneur de doublet d'électrons est l'atome d'oxygène de l'ion hydroxyde.

8. a. $n_{\text{oléine}} = V \cdot \rho_{\text{oléine}} / M_{\text{oléine}}$ AN: $n_{\text{oléine}} = 22 \times 0,8 / (12 \times 57 + 104 + 6 \times 16) = 2,0 \cdot 10^{-2}$ mol

$n_{\text{soude}} = c \cdot V = (C_m / M) \cdot V = (50/40) \cdot 40 \cdot 10^{-3} = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol

b. $n_{\text{soude}}/3 < n_{\text{oléine}}$ donc la soude est le réactif limitant.

c. $m_{\text{savon}} = n_{\text{savon}} \cdot M_{\text{savon}}$ AN: $n_{\text{savon}} = n_{\text{soude}} = 5,0 \cdot 10^{-2}$ mol ⇒ $m_{\text{savon}} = 5,0 \cdot 10^{-2} \times 40 = 15,2$ g

9. Par définition : $r = n_{\text{savon réelle}} / n_{\text{savon théorique}}$, soit : $r = m_{\text{savon réelle}} / m_{\text{savon théorique}}$ AN: $r = 10,5 / 15,2 = 0,69$ (=69 %)

n°19 p501 Oxydation de l'alcool benzylique

- 1.a.** Pour le protocole 1 : – réaction : « Dans un ballon ... solution acidifiée de concentration $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ » ;
– extraction/purification : « Ajouter 20 mL ... synthétisée ».
- Pour le protocole 2 : – réaction : « Dans un ballon ... solution de concentration $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ » ;
– extraction : « Au bout de 10 min ... pH voisin de 1 ».

1.b. Les réactifs sont identiques dans les deux synthèses. En revanche, le pH du milieu est différent (milieu acide pour la première, milieu basique pour la deuxième) ainsi que la température de la synthèse ($80 \text{ }^\circ\text{C}$ pour la première, ébullition douce pour la deuxième).

1.c. Pour la synthèse n° 1 : $n_{\text{alcool}} = \rho_{\text{alcool}} \cdot V / M$ AN: $n_{\text{alcool}} = 1,042 \times 2,0 / (7 \times 12 + 8 + 16) = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$
 $n_{\text{oxydant}} = c \cdot V$ AN: $n_{\text{oxydant}} = 30 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 = 7,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Pour la synthèse n° 2 : $n_{\text{alcool}} = \rho_{\text{alcool}} \cdot V / M$ AN: $n_{\text{alcool}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$ (idem synthèse 1)
 $n_{\text{oxydant}} = c \cdot V$ AN: $n_{\text{oxydant}} = 120 \cdot 10^{-3} \cdot 0,25 = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

- 1.d.** Pour la synthèse n° 1 : $n_{\text{alcool}} / 5 > n_{\text{oxydant}} / 2$ donc les ions permanganate sont limitant
Pour la synthèse n° 2 : $n_{\text{alcool}} / 3 < n_{\text{oxydant}} / 4$ donc l'alcool benzylique est le réactif limitant.

2.a. Molécule 1 : groupe carbonyle C=O (d'un aldéhyde) ; Molécule 2 : groupe caractéristique carboxyle COOH

2.b. La molécule A qui présente les bandes d'absorption caractéristiques des aldéhydes (C=O vers 1700 cm^{-1} et C-H vers 2800 cm^{-1}) => c'est le benzaldéhyde. Par élimination, la molécule B est l'acide benzoïque.

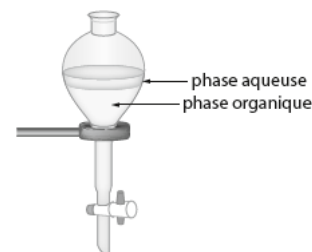
3.a. La phase aqueuse qui contient tous les ions et l'eau. La phase organique qui contient le solvant extracteur et le benzaldéhyde est au-dessous car $d_{\text{dichlorométhane}} > d_{\text{eau}}$.

3.b. Il s'agit d'une extraction liquide-liquide.

4.a. On élimine l'espèce solide : l'oxyde de manganèse MnO_2 .

4.b. Le filtrat contient la base conjuguée de l'acide benzoïque : les ions benzoate.

4.c. En milieu fortement acide, les ions benzoate vont se transformer en acide benzoïque dont la solubilité est fortement diminuée par la baisse de la température : l'acide benzoïque précipite alors et se sépare de la phase aqueuse.



5. L'alcool est le réactif limitant : il est totalement consommé. La quantité de matière d'ion benzoate, et donc d'acide

benzoïque est, d'après l'équation, égale à celle de l'alcool consommé : $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$

La masse d'acide benzoïque que l'on peut obtenir théoriquement est donc : $m_{\text{exp}} = n_{\text{acide}} \times M_{\text{acide}} = 2,4 \text{ g}$

Calcul du rendement : $r = m_{\text{exp}} / m_{\text{théorique}}$ AN: $r = 1,9 / 2,4 = 0,79$ (= 79 %)

6. Le pH du milieu de la synthèse : on n'obtient pas les mêmes produits en faisant réagir l'alcool benzylique et l'ion permanganate suivant qu'on est en milieu acide (protocole 1) ou basique (protocole 2).