

# P5S4

## Correction des exercices

### EXERCICES

#### COMPÉTENCE 1 : Analyser des protocoles expérimentaux

- 1.** *Vrai.*
  - 2.** *Faux.* Il permet d'accélérer la réaction en agissant sur le facteur température sans perdre de la matière par évaporation.
  - 3.** *Vrai.*
  - 4.** *Faux.* Le pH fait partie des paramètres expérimentaux de la synthèse.
- 2** L'ordre des étapes de la synthèse de l'aspirine est : D-B-A-E-C
- 3** **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 : la densité est liée à sa masse volumique par  $\rho = d \cdot \rho_{\text{eau}}$ .

**3.** Les facteurs cinétiques sont :

- présence d'un catalyseur (acide sulfurique) ;
- élévation de la température par chauffage.

**4.** Pour récupérer la phase contenant uniquement l'ester, il faut connaître la densité de ce dernier.

Pour récupérer l'ester seul, il faut connaître sa température d'ébullition.

**5.** Plusieurs techniques sont possibles :

- mesure de l'indice de réfraction ;
- spectres infrarouge et RMN.

**4** **1.** L'anhydride éthanoïque est corrosif : manipulation avec blouse, gants et lunettes de protection. L'aniline est toxique et polluante : manipulation avec gants et 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 :

$$n = m/M = \rho \cdot V/M = 1,1 \times 10^{-1} \text{ mol.}$$

Pour l'anhydride :

$$n = m/M = \rho \cdot V/M = 1,6 \times 10^{-1} \text{ mol.}$$

**b.** Le réactif limitant est l'aniline.

**5** **1.**  $n_{\text{acide}} = m_{\text{acide}}/M_{\text{acide}} = 1,67 \times 10^{-1} \text{ mol.}$

$n_{\text{alcool}} = n_{\text{acide}}$  d'où  $V_{\text{alcool}} = n_{\text{alcool}} \cdot M_{\text{alcool}}/\rho_{\text{alcool}} = 17,3 \text{ mL.}$

**2. a.**  $n_{\text{ester}} = \rho_{\text{ester}} \cdot V_{\text{ester}}/M_{\text{ester}} = 1,12 \times 10^{-1} \text{ mol.}$

**b.** La quantité de matière  $n_{\text{th}}$  d'ester théoriquement obtenue est  $n_{\text{th}} = n_{\text{acide}} = 1,67 \times 10^{-1} \text{ mol.}$

Le rendement est  $R = n_{\text{ester}}/n_{\text{th}} = 0,671 = 67,1 \%$ .

**c.** L'écriture de la réaction montre qu'il s'agit d'un équilibre. De plus, il y a toujours des pertes de matière lors des différentes étapes d'extraction et de purification.

#### COMPÉTENCE 2 : Justifier le choix des techniques lors d'une synthèse

**6** **1.** *Vrai.* Pour choisir correctement le réfrigérant.

**2.** *Vrai.*

**3.** *Faux.* Elle sépare des mélanges homogènes de liquides miscibles entre eux.

**4.** *Vrai.*

**5.** *Faux.* Il sert à éliminer les traces d'eau après le lavage.

**7** **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 Büchner).

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).

**8 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 Kofler.

b. L'identification d'une espèce chimique pure à l'état liquide se fait par mesure de sa densité, de son indice de réfraction.

Dans les deux cas, la réalisation des spectres IR et RMN est envisageable.

**10 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).

### COMPÉTENCE 3 : *Mettre en évidence le caractère sélectif ou non d'une réaction*

**11 1. b.**

2. b.

**12 a.** La fonction cétone disparaît, une fonction alcool apparaît à la place, la fonction ester n'est pas modifiée : le réactif utilisé est chimiosélectif.

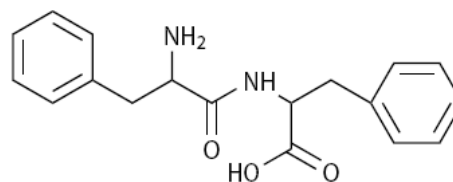
b. Les fonctions cétone et ester disparaissent, des fonctions alcool apparaissent à leur place : le réactif utilisé n'est pas chimiosélectif.

c. La fonction alcool n'est pas touchée, la fonction amine disparaît, une fonction amide apparaît à sa place : le réactif utilisé est chimiosélectif.

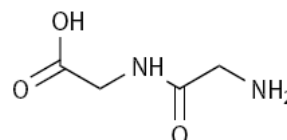
**13 1.** Présence d'un groupe amine  $-NH_2$ , d'un groupe amide  $-CO-NH-$  et d'un groupe carboxyle  $-COOH$ .

2. Le groupe carboxyle de la phénylalanine et le groupe amine de la glycine ont réagi.

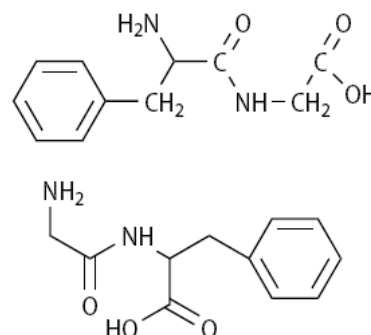
3. On pourrait envisager la formation de 4 dipeptides :  
– à partir de deux phénylalanines



– à partir de deux glycines



– à partir de la phénylalanine et de la glycine



et

4. La réaction entre eux acides aminés n'est pas chimiosélective.

**14 1. a.** L'aniline porte un groupe d'atomes caractéristique amine  $-NH_2$ .

b. La 4-nitroaniline porte les groupes d'atomes caractéristiques amine  $-NH_2$  et nitro  $-NO_2$ .

2. a. Non, car le groupe amine disparaîtrait et serait modifié en groupe nitro.

b. L'étape 1 de la synthèse est une étape de protection du groupe amine en le transformant en groupe amide non réactif avec l'acide nitrique.

c. L'étape 2 est une réaction chimiosélective puisque le groupe amide n'est pas modifié par l'acide nitrique.

d. L'étape 3 est une étape de déprotection : on revient au groupe amine par hydrolyse basique du groupe amide.

**15 1.** La molécule initiale porte un groupe carbonyle (fonction cétone ici) et un groupe nitro.

La molécule synthétisée porte un groupe carbonyle (fonction cétone ici) et le groupe amine.

2. a. Non car il réagirait indépendamment sur les deux groupes d'atomes caractéristiques en les réduisant.

b. Il faut ici protéger le groupe carbonyle.

- c. 1°) Protection de la fonction cétone par action de l'éthan-1,2-diol sur la molécule initiale.  
 2°) Action de  $\text{LiAlH}_4$  sur la molécule protégée (réduction du groupe  $\text{NO}_2$  en  $\text{NH}_2$ ).  
 3°) Hydrolyse acide de la molécule précédemment obtenue et reformation du groupe carbonyle initial.

## EXERCICES DE SYNTHÈSE

**16 1.**  $n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = d_{\text{alcool}} \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V_{\text{alcool}} / M_{\text{alcool}}$   
 $= 4,3 \times 10^{-1} \text{ mol.}$

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 éthanóïque, 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  $4,3 \times 10^{-1} \text{ mol.}$

La réaction se fait en effet mole à mole. La masse théorique d'ester obtenue est donc :  $m_{\text{th}} = 32 \text{ g.}$

5. Soit  $m_{\text{ester}}$  la masse d'ester obtenue. Le rendement est :

$$R_1 = m_{\text{ester}} / m_{\text{th}} = 21 / (4,3 \times 10^{-1} \times 74) = 0,66 = 66 \%$$

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.

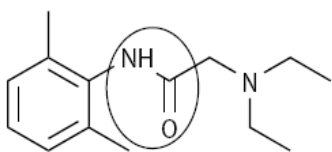
c. Il faut seulement distiller le produit formé sans distiller les réactifs.

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.

### 17 1. Lidocaïne



2. a. Voir figure 2 p. 493 du manuel.

b. Le chauffage à reflux permet d'augmenter la température, qui est un facteur cinétique, sans perte de matière. La transformation est alors plus rapide.

3. La réaction est terminée à la date  $t = 60 \text{ min.}$  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  $T > 36 \text{ °C.}$

Pour cristalliser la lidocaïne, la température doit être inférieure à la température de fusion de la lidocaïne, soit  $T < 68 \text{ °C.}$

La gamme de température est donc  $36 \text{ °C} < T < 68 \text{ °C.}$

6. a. La quantité de matière initiale de A est :

$$n_1 = n/M = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol} = 20 \text{ mmol.}$$

La quantité de matière initiale de diéthylamine est :

$$n_2 = \rho_2 \cdot V_2 / M_2 = 9,68 \times 10^{-2} \text{ mol} = 96,8 \text{ mmol.}$$

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	$n_1 - x_{\text{max}}$	$n_2 - x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$	$x_{\text{max}}$

Si A est totalement consommé  $n_1 - x_{\text{max}} = 0$ , soit  $x_{\text{max}} = n_1 = 20 \text{ mmol}$  et si la diéthylamine est totalement consommée  $n_2 - x_{\text{max}} = 0$ , soit  $x_{\text{max}} = n_2 = 96,8 \text{ mmol.}$

Donc  $x_{\text{max}} = 20 \text{ mmol.}$

Si la transformation est totale, d'après le tableau :

$$n_{\text{lidocaïne}} = x_{\text{max}} = 20 \text{ mmol de lidocaïne.}$$

c. Expérimentalement :

$$n_{\text{lidocaïne}} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol} = 16 \text{ mmol.}$$

d. Rendement :

$$R = n_{\text{lidocaïne expérimental}} / n_{\text{lidocaïne théorique}} = 0,80 = 80 \%$$

18 1. a. **C** chauffe-ballon qui permet de maintenir la température du milieu réactionnel élevée.

**b** ballon qui contient le milieu réactionnel.

**a** réfrigérant à eau qui permet de condenser les vapeurs issues du milieu réactionnel.

b. On chauffe pour accélérer la transformation.

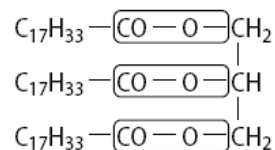
2. L'éthanol est le solvant de la synthèse : la solution aqueuse de soude et l'huile sont non miscibles. En revanche, elles le sont toutes les deux dans l'éthanol : la réaction sera donc favorisée en milieu alcoolique.

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 est plus performante.

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

6. La molécule comporte trois groupes d'atomes caractéristiques des esters.



7. Les sites accepteurs de doublet d'électrons sont les carbones du groupe caractéristique ester, les sites donateurs de doublet d'électrons sont les atomes d'oxygène de l'ion hydroxyde.

8. a.  $n_{\text{oléine}} = V \cdot d \cdot \rho_{\text{eau}} / M_{\text{pl}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$

$$n_{\text{soude}} = c \cdot V / M = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

b.  $n_{\text{soude}}/3 < n_{\text{oléine}}$ , la soude est le réactif limitant et l'avancement maximal est  $x_{\text{max}} = n_{\text{soude}}/3$ .

c.  $n_{\text{savon}} = 3 x_{\text{max}} = n_{\text{soude}} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

$m_{\text{savon}} = n_{\text{savon}} \cdot M_{\text{savon}} = 15,2 \text{ g}$ .

9. Rendement :  $R = m_{\text{savon réelle}}/m_{\text{savon théorique}} = 0,69 = 69 \%$ .

## EN ROUTE VERS LE SUPÉRIEUR

19 1. a. Pour le protocole 1 :

– réaction : « Dans un ballon ... solution acidifiée de concentration  $0,25 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$  » ;

– extraction/purification : « Ajouter 20 mL ... synthétisée ».

Pour le protocole 2 :

– réaction : « Dans un ballon ... solution de concentration  $0,25 \text{ mol} \times \text{L}^{-1}$  » ;

– extraction : « Au bout de 10 min ... pH voisin de 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).

c. Pour la synthèse n° 1 :

$n_{\text{alcool}} = \rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot V/M = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  ;

$n_{\text{oxydant}} = c \cdot V = 7,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Pour la synthèse n° 2 :

$n_{\text{alcool}} = \rho_{\text{eau}} \cdot d \cdot V/M = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  ;

$n_{\text{oxydant}} = c \cdot V = 3,0 \times 10^{-2} \text{ mol}$ .

d. Pour la synthèse n° 1 :

$n_{\text{alcool}}/5 > n_{\text{oxydant}}/2$  : les ions permanganate sont limitant.

Pour la synthèse n° 2 :

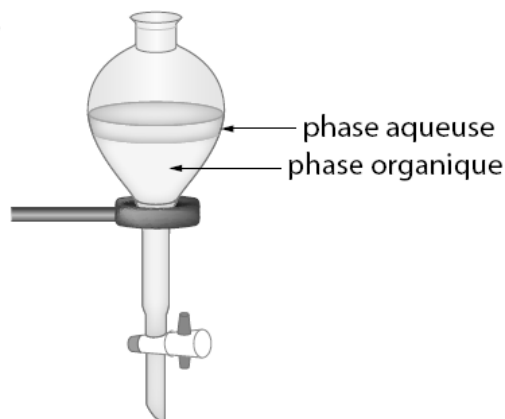
$n_{\text{alcool}}/3 < n_{\text{oxydant}}/4$  : l'alcool benzylique est le réactif limitant.

2. a. La molécule 1 porte le groupe caractéristique aldéhyde, la molécule 2 le groupe caractéristique carboxyle.

b. La molécule A qui présente les bandes caractéristiques des aldéhydes ( $\text{C}=\text{O}$  vers  $1720 - 1740 \text{ cm}^{-1}$  et  $\text{C}-\text{H}$  vers  $2800 \text{ cm}^{-1}$ ) est le benzaldéhyde.

La molécule B est l'acide benzoïque.

3. a.



La phase aqueuse qui contient les ions et l'eau est au-dessus ( $d = 1$ ).

La phase organique qui contient le solvant extracteur ( $d = 1,32$ ) et le benzaldéhyde est au-dessous.

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

4. a. On élimine l'espèce solide, l'oxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ .

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

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 :

$$n_{\text{acide}} = n_{\text{alcool}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Soit une masse  $m = n \cdot M = 2,4 \text{ g}$ .

Le rendement est :

$$R = m_{\text{réelle}}/m_{\text{théorique}} = 0,79 = 79 \%$$

6. L'ensemble des conditions expérimentales dont le pH du milieu de la synthèse.