

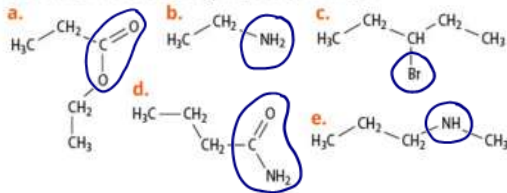


CORRECTION détaillée EXERCICES

COURS n°13 « Molécules organique – synthèse organique »

9 Quelques fonctions organiques

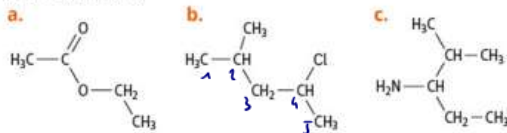
Soient les molécules organiques suivantes :



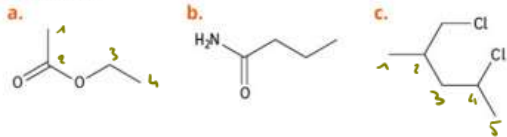
- Recopier chacune de ces molécules et entourer la fonction organique qu'elles portent.
- À quelle famille appartient chacune de ces molécules ?
- Nommer ces molécules.

10 Formule topologique

1. Donner les formules topologiques et nommer les molécules suivantes.

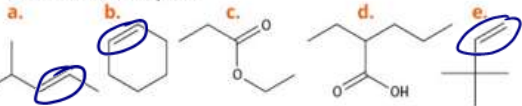


2. Donner les formules semi-développées et nommer ces molécules.



11 Molécules insaturées

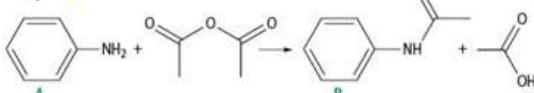
Repérer l'insaturation ou les insaturations présente(s) dans les molécules ci-après.



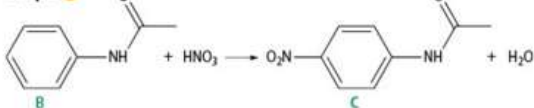
21 Synthèse de la 4-nitroaniline

La 4-nitroaniline (D) est synthétisée par nitration en partant de l'aniline (A), selon ces séquences :

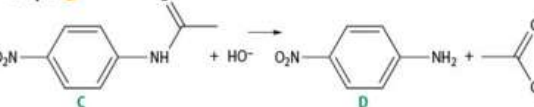
Étape 1



Étape 2



Étape 3



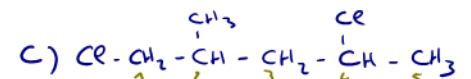
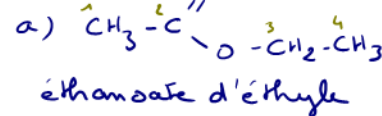
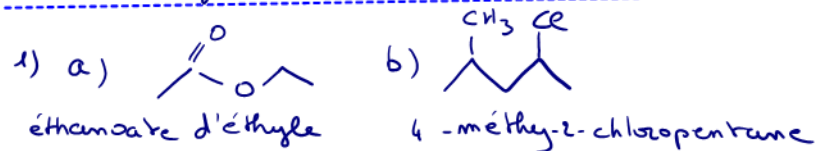
- À quelle catégorie de réaction les étapes 1, 2 et 3 de cette synthèse appartiennent-elles ?
- L'acide nitrique HNO_3 est un puissant oxydant, capable de transformer un groupe amine en un groupe nitro $-\text{NO}_2$.
 - L'action directe de l'acide nitrique sur l'aniline pourrait-elle conduire à la nitroaniline ? Justifier la réponse.
 - Justifier alors l'étape 1 de la synthèse.
 - L'acide nitrique est-il chimiosélectif ?
 - Quel est le rôle de l'étape 3 ?

2. famille

a - ester b - amine c - halogénoalcane
d - amide e - amine3 - a) propanoate d'éthyle b) éthanamine
pas besoin de préciser la position - NH_2

c) 3-bromopentane d) butanamide

e) N-méthylpropane



1-méthyl-1,4-dichloropentane

insaturé : présence de $\text{C}=\text{C}$ ou $\text{C}\equiv\text{C}$.

Molécules : a, b et e

saturées : c et d

la double liaison $\text{C}=\text{O}$
n'est pas une insaturation

21 1. Les réactions des étapes 1, 2 et 3 sont des réactions de substitution : un atome ou un groupe d'atomes est remplacé par un autre dans la molécule d'intérêt.

2. a. L'action de l'acide nitrique sur l'aniline conduirait à la substitution de l'un des atomes d'hydrogène du cycle par le groupe « nitro », et à la nitration du groupe amine.

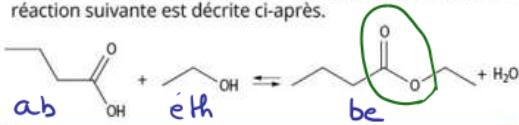
b. L'étape 1 de cette synthèse consiste en la protection du groupe amine par une fonction amide.

c. L'acide nitrique ne réagissant pas avec la fonction amide, l'étape 2 est chimiosélective.

d. L'étape 3 consiste en la déprotection de la fonction amine, c'est-à-dire la transformation sélective du groupe amide protecteur en le groupe amine souhaité.

19 L'arôme artificiel d'ananas

Le butanoate d'éthyle est l'un des composants de l'arôme d'ananas. Sa synthèse au laboratoire qui s'effectue selon la réaction suivante est décrite ci-après.



- Dans un ballon, on réalise un mélange équimolaire de 0,22 mol d'éthanol et d'acide butanoïque.
- On ajoute 1 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce.
- On adapte un réfrigérant à eau et on chauffe à reflux pendant 30 minutes.
- On refroidit ensuite le ballon.
- Après avoir isolé le produit recherché, on obtient une masse de 17,4 g de butanoate d'éthyle.

Données : température d'ébullition du butanoate d'éthyle $T_{eb} = 121^\circ\text{C}$; $M(\text{butanoate d'éthyle}) = 116 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
2. Calculer le rendement de la synthèse.
3. On souhaite augmenter la quantité maximale de butanoate d'éthyle produit. Trois propositions sont envisagées. Laquelle ou lesquelles convient-il de retenir ?
 - a. Ajouter au 0,22 mol d'acide butanoïque de l'alcool en excès.
 - b. Doubler le volume d'acide sulfurique.
 - c. Éliminer l'eau produite au cours de sa formation.

⚠ Ici l'eau n'est pas le solvant, n'est pas en excès. H_2O apparaît tableau d'avancement, ou Q_r

1) Équimolaire : $n_{\text{éth}}^i = n_{\text{ab}}^i = 0,22 \text{ mol}$.

pièce ponce : contrôler / régler l'ébullition.

H_2SO_4 acide sulfurique : catalyseur ; être en milieu acide (H^+)

2) Brouillon : be butanoate d'éthyle

$$\textcircled{3} \quad r = \frac{n_{\text{be}}^f}{n_{\text{be}}^{\text{max}}} \leftarrow n_{\text{be}}^f = \frac{n_{\text{be}}^i}{1} \quad \textcircled{1}$$

- "Tableau d'avancement" $\Rightarrow r_{\text{max}}$ $\textcircled{2}$

Calcul de la quantité finale de be

$$n_{\text{be}}^f = \frac{n_{\text{be}}^i}{1} = \frac{17,4}{116} = 1,50 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

D'après le tableau d'avancement, si la réaction est totale

$$\begin{cases} n_{\text{ab}}^f = n_{\text{ab}}^i - x_{\text{max}} = 0 & \Rightarrow x_{\text{max}} = n_{\text{ab}}^i = 0,22 \text{ mol} \\ n_{\text{éth}}^f = n_{\text{éth}}^i - x_{\text{max}} = 0 & \Rightarrow x_{\text{max}} = n_{\text{éth}}^i = 0,22 \text{ mol} \end{cases}$$

donc $n_{\text{be}}^{\text{max}} = x_{\text{max}}$

Calcul du rendement

$$r = \frac{n_{\text{be}}^f}{n_{\text{be}}^{\text{max}}} = \frac{1,50 \cdot 10^{-1}}{0,22} = 0,68 = 68\%$$

3) Modifier / augmenter le rendement

a)

D'après le cours le rendement augmente :

- si on introduit 1 réactif en excès (alcool)
- Éliminer 1 produit (eau)

d'ajout suppl. du catalyseur ne fait pas varier le r .



$$K = \frac{[\text{be}]_e \times [\text{H}_2\text{O}]_e}{[\text{ab}]_p \times [\text{éth}]_p} \quad \begin{matrix} \nearrow n_{\text{éth}} \nearrow \\ \nearrow \text{alors } Q_r \nearrow \\ \nearrow \text{et } Q_r < K \end{matrix}$$

la réaction a lieu dans le sens direct

$$[\text{be}]_p \nearrow \Rightarrow r \nearrow$$

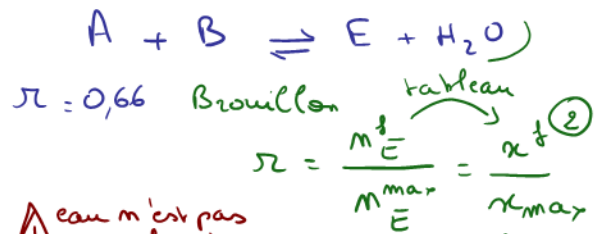
$$\text{si } [\text{H}_2\text{O}]_e \nearrow \text{ alors } Q_r \nearrow \Rightarrow Q_r < K \text{ sens direct } \Rightarrow [\text{be}]_p \nearrow \Rightarrow r \nearrow$$

L'éthanoate d'hexyle E est un additif alimentaire (arôme de poire). Le mélange d'acide éthanoïque A ($n_A = 0,50$ mol), d'hexan-1-ol B ($n_B = 0,50$ mol) et de quelques gouttes d'acide sulfurique est réalisé. L'équation de la réaction s'écrit: $A + B \rightleftharpoons E + H_2O$.

a. Sachant que le rendement r de cette transformation est de 0,66, déterminer la composition du système à l'état final.

b. Montrer que la constante d'équilibre associée à cette réaction vaut $K(T) = 3,8$ à la température de l'expérience.

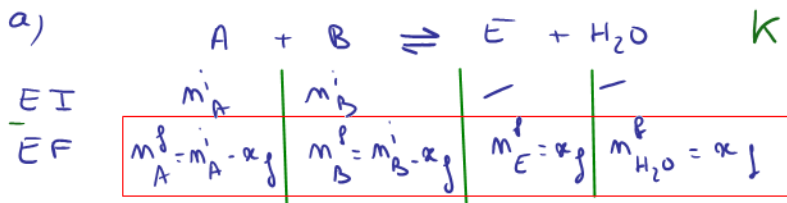
c. Montrer que le rendement augmente si le mélange initial contient 1,00 mol d'acide et 0,50 mol d'alcool.



! eau n'est pas un solvant

$$K = \frac{[E]_f \times [H_2O]_f}{[A]_f \times [B]_f}$$

recherche ①
 $[E]_f = \frac{m_E^f}{V} = \frac{\alpha_f}{V}$



• Recherche de α_{max}

et/ou $\begin{cases} m_A^f = m_A^i - \alpha_{max} = 0 \\ m_B^f = m_B^i - \alpha_{max} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \alpha_{max} = m_A^i = 0,50 \text{ mol} \\ \alpha_{max} = m_B^i = 0,50 \text{ mol} \end{cases}$

• Calcul de α_f

on a $r = \frac{m_E^f}{m_E^{max}}$

D'après le tableau $m_E^{max} = \alpha_{max}$ et $m_E^f = \alpha_f$

$\Rightarrow r = \frac{\alpha_f}{\alpha_{max}} \Rightarrow \alpha_f = r \times \alpha_{max} = 0,66 \times 0,50 = 0,33 \text{ mol}$

Composition de l'état final. m^f

$m_A^f = m_B^f = m_A^i - \alpha_f = 0,50 - 0,33 = 0,17 \text{ mol}$

$m_E^f = m_{H_2O}^f = \alpha_f = 0,33 \text{ mol}$

Calcul de K

$$K = \frac{[E]_f \times [H_2O]_f}{[A]_f \times [B]_f} = \frac{\frac{m_E^f}{V} \times \frac{m_{H_2O}^f}{V}}{\frac{m_A^f}{V} \times \frac{m_B^f}{V}} = \frac{\alpha_f^2}{(m_A^i - \alpha_f) \times (m_B^i - \alpha_f)} = \frac{\alpha_f^2}{(m_A^i - \alpha_f)^2}$$

$m_A^i = m_B^i$

$\Rightarrow K = \frac{0,33^2}{(0,5 - 0,33)^2} = 3,8$

c) Brouillon

$r = \frac{m_E^f}{m_E^{max}} = \frac{\alpha_f}{\alpha'_{max}}$

calcul ①

$\left\{ \begin{array}{l} K = \text{cste} = 3,8 \\ m_A^i = 1 \text{ mol} \Rightarrow Q_r > < K \\ \Rightarrow \text{sans direct} \Rightarrow r ? \end{array} \right.$

$K = \frac{\alpha_f^2}{(m_A^i - \alpha_f) \times (m_B^i - \alpha_f)}$

• Recherche de x'_{max} :

$$\text{et/ou} \begin{cases} m_A^f = m_A^i - x'_{max} = 0 \\ m_B^f = m_B^i - x'_{max} = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x'_{max} = m_A^i = 1,0 \text{ mol Espce !} \\ x'_{max} = m_B^i = 0,50 \text{ mol} \end{cases}$$

$$x'_{max} = x_{max} = \underline{0,50 \text{ mol}}$$

Calcul de x'_g

$$K = \frac{x_g^2}{\left(\frac{m_A^i}{1} - x'_g\right) \times \left(\frac{m_B^i}{0,5} - x'_g\right)} \Rightarrow K = \frac{x_g'^2}{(1 - x'_g) \times (0,5 - x'_g)}$$

$$\Rightarrow K \times (1 - x'_g) \times (0,5 - x'_g) = x_g'^2$$

$$\Rightarrow K \left(0,5 - \underbrace{x'_g}_{-1} - 0,5 \underbrace{(x'_g + x_g'^2)}_{-0,5} \right) = x_g'^2$$

$$\Rightarrow K \times 0,5 - 1,5 \times K x'_g + K x_g'^2 = \underbrace{x_g'^2}$$

$$(2 + 3) = 3 + 2 =$$

$$\Rightarrow K \underbrace{x_g'^2}_{(2)} - \underbrace{x_g'^2}_{(3)} - 1,5 \times K x'_g + K \times 0,5 = 0$$

regroupe les puissances x'_g

$$\Rightarrow (K - 1) x_g'^2 - 1,5 K x'_g + K \times 0,5 = 0$$

$$K = 3,8$$

$$\Rightarrow 2,8 x_g'^2 - 5,7 x'_g + 1,9 = 0$$

$$a x^2 + b x + c = 0$$

$$\Delta = (-5,7)^2 - 4 \times 2,8 \times 1,9 = 11,21$$

$$b^2 - 4ac$$

$$x'_{g1} = \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{+5,7 + \sqrt{11,21}}{2 \times 2,8} = 1,62 \text{ mol} > x_{max}$$

$$x'_{g2} = \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} = \frac{+5,7 - \sqrt{11,21}}{2 \times 2,8} = 0,42 \text{ mol}$$

Calcul du rendement

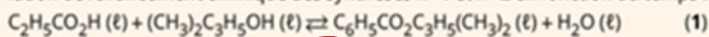
$$r = \frac{x'_g}{x_{max}} = \frac{0,42}{0,50} = 0,84 = 84\%$$

de rendement a bien augmenté

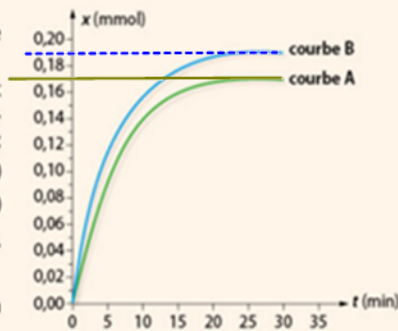
23 Quelle voie de synthèse pour l'arôme d'abricot ?

On souhaite préparer l'arôme d'abricot par action de l'acide propanoïque ou de l'anhydride propanoïque sur le 3-méthylbutanol.

On réalise donc deux synthèses dans lesquelles cet alcool est introduit en défaut et en même quantité. Les courbes **A** et **B** ci-contre traduisent respectivement l'évolution de l'avancement chimique des synthèses n° 1 et n° 2 en fonction du temps :



1. Justifier l'emploi d'un excès d'acide propanoïque pour la voie de synthèse n° 1.
2. Quel est l'intérêt de l'emploi de l'anhydride propanoïque ?
3. À partir des courbes expérimentales **A** et **B**, déterminer le rendement de la synthèse n° 1.



1- Un excès d'un des réactifs permet d'augmenter le rendement

2. D'après l'équation de réaction 2 permet de conclure que, l'utilisation de l'acide éthanóique anhydride (sans eau), permet d'obtenir une réaction totale

3) la courbe B : réaction totale. On

$$\text{lit } x_{\text{max}} = 0,19 \text{ mol}$$

la courbe A : réaction non totale

$$\text{On lit } x_f = 0,17 \text{ mol}$$

Calcul du rendement

$$\pi = \frac{m_{\text{ester}}^{\text{exp}}}{m_{\text{ester}}^{\text{théo}}} = \frac{x_f}{x_{\text{max}}} = \frac{0,17}{0,19} = 0,89 = 89\%$$