

Correction des exercices de chimie – Chapitre 14 – TS2 2013 Transformations en chimie organique 2

Nota bene : soyez sûr d'avoir fait un exercice de chaque type, par exemple n°7, 9, 13, 17, 18 et 23 p. 313 à 319. Si vous vous sentez peu à l'aise avec l'un de ces exercices, il faut tenter un autre exercice similaire, du même type. **Ce chapitre nécessite beaucoup d'entraînement.** Ce corrigé peut être téléchargé en couleurs sur mon site perso. N'oubliez pas de noter les exercices qui vous posent problème pour les refaire plus tard !

Exercice N°5 p. 313 – Utiliser une table d'électronégativité

1. Les liaisons C – Li et C – N sont polarisées, car la différence d'électronégativité entre les deux atomes dépasse 0,3. La liaison C – S l'est peu, la différence d'électronégativité entre les deux atomes étant de seulement 0,1.

2. Charges partielles : δ^- sur l'atome le plus électronégatif, δ^+ sur l'atome le moins électronégatif :



Exercice n°6 p. 313 – Déterminer la polarisation d'une liaison

1. Les liaisons Li – H et S – H sont polarisées, contrairement aux liaisons P – H qui ne le sont pas.
2. Pour simplifier, on peut noter qu'une seule charge partielle par atome, même s'il devrait en porter deux ou trois, s'il est lié à deux ou trois atomes d'électronégativité différente.

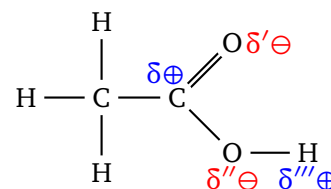


3. La liaison la plus polarisée est la liaison Li – H, la différence d'électronégativité entre les deux atomes valant 1,2, contre 0,4 pour la liaison S – H.

Exercice n°7 p. 313 – Rechercher des liaisons polarisées

1. En général, on considère que les liaisons C – H ne sont pas polarisées.
2. Les liaisons C = O, C – O et O – H sont polarisées, les différences d'électronégativité valant respectivement 0,9 et 1,2.

3. Formule développée avec charges partielles :



Exercice n°8 p. 313 – Identifier des sites donneurs ou accepteurs

1. De façon générale, des atomes qui portent une charge partielle négative ou qui portent des doublets non liants sont des sites donneurs de doublet d'électrons.

Ici, dans l'éthanal, un des doublets liants de la double liaison C = O peut basculer, typiquement sur l'atome de carbone, ainsi la double liaison, site riche en électrons, constitue un site donneur de doublet d'électrons. Dans l'éthanamine, l'azote avec son doublet non liant N| est

un site donneur.

2. De façon générale, des atomes qui portent une charge partielle positive sont des sites accepteurs de doublets d'électrons.

Ici, dans l'éthanal, l'oxygène avec ses deux doublets |O| est un site accepteur, puisqu'il peut potentiellement passer à trois doublets non liants.

Exercice n°9 p. 313 – Rechercher des sites donneurs ou accepteurs

1.a. Dans l'éthanoate de méthyle, l'oxygène est plus électronégatif que le carbone, donc charges partielles δ^- pour les oxygènes et δ^+ pour le carbone.

Dans l'éthanamide, l'azote est plus électronégatif que l'hydrogène, donc charges partielles δ^- pour l'azote et δ^+ pour les hydrogènes. De plus, l'azote est plus

électronégatif que le carbone, ce qui ajoute un peu plus à sa charge partielle δ^- , le carbone portant une charge partielle δ^+ . Cette dernière est aussi accrue par la liaison C = O dans laquelle l'atome d'oxygène est plus électronégatif, donc porteur d'une charge partielle δ^- .

- 1.b. Les autres atomes de carbone, liés à des hydrogènes, ne portent pas de charge partielle, car la liaison carbone hydrogène C – H n'est pas polarisée.
- 2.a. De façon générale, des atomes qui portent une charge partielle négative ou qui portent des doublets non liants sont des sites donneurs de doublet d'électrons. Pour l'éthanoate d'éthyle, les deux atomes d'oxygène, porteurs de doublets non liants, et la double liaison C = O, sont des sites donneurs de doublet. Pour l'éthanamide, les atomes d'oxygène et d'azote, porteurs de doublets non liants, et la double liaison

C = O, sont des sites donneurs.

- 2.b. De façon générale, des atomes qui portent une charge partielle positive sont des sites accepteurs de doublets d'électrons.

Pour l'éthanoate de méthyle, l'atome de carbone portant la charge partielle positive est un site accepteur de doublets.

Pour l'éthanamide, l'atome de carbone et les deux atomes d'hydrogène porteurs de charges partielles positives sont des sites accepteurs de doublet.

Exercice n°10 p. 313 – Localiser des sites donneurs ou accepteurs

1. Les liaisons C – I, C – O et O – H sont polarisées.
2. Les charges partielles des atomes :
-
3. De façon générale, des atomes qui portent une charge partielle négative ou qui portent des doublets non liants

sont des sites donneurs de doublet d'électrons.

L'iode et ses trois doublets non liants est un site donneur; l'oxygène est ses deux doublets non liants est aussi un site donneur.

De façon générale, des atomes qui portent une charge partielle positive sont des sites accepteurs de doublets d'électrons.

Les carbonés et l'hydrogène portant des charges partielles positives sont donc des sites accepteurs.

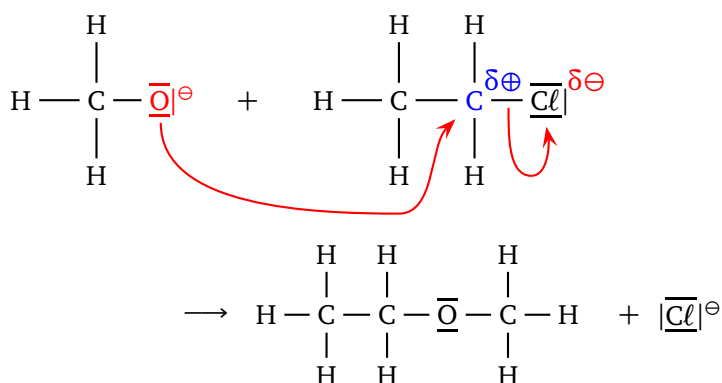
Exercice n°11 p. 314 – Choisir une représentation de mouvement des doublets

Par convention, la flèche courbe doit avoir comme origine un doublet (liant ou non-liant), et doit pointer sur un atome. Cette règle ne supporte aucune exception. Les propositions I et II ne respectent pas cette convention et sont donc incorrectes.

Le principe général veut que la flèche se dirige d'un site donneur de doublet vers un site accepteur. C'est le cas dans la proposition III, qui est donc une proposition correcte, et traduit la formation de la liaison O – H entre le site donneur O et le site accepteur C.

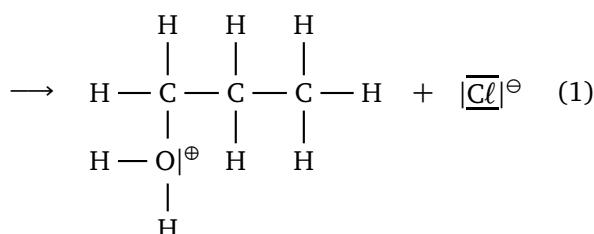
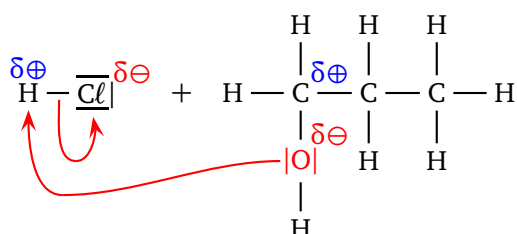
Exercice n°12 p. 314 – Représenter le mouvement des doublets d'électrons

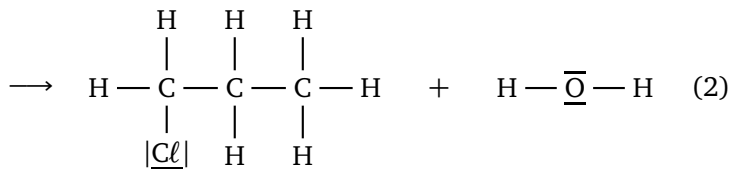
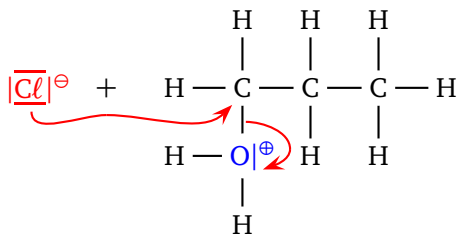
Par convention, la flèche courbe doit avoir comme origine un doublet (liant ou non-liant), et doit pointer sur un atome. Cette règle ne souffre aucune exception.



Sur la réaction de substitution proposée, deux flèches sont nécessaires.

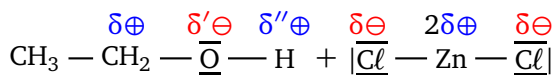
Exercice n°13 p. 314 – Expliquer la formation et la rupture de liaisons





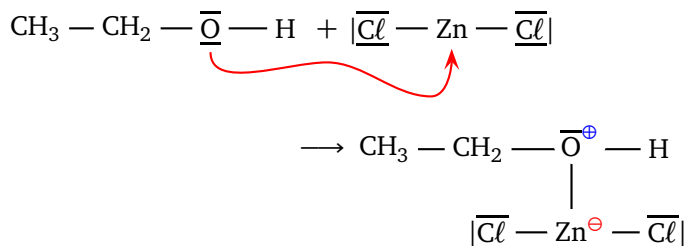
Exercice n°14 p. 314 – À chacun son rythme

1. Les liaisons $\text{CH}_2 - \text{O}$, $\text{O} - \text{H}$ et $\text{Cl} - \text{Zn}$ sont polarisées.
2. Les charges partielles sont indiquées ci-après.



3. Le site donneur est l'oxygène, il donne un de ses doublets non liants. Le site accepteur est le zinc, il comporte au moins une lacune.

4. Mécanisme :

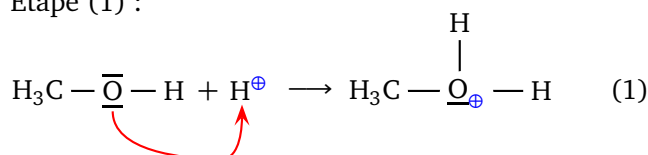


Exercice n°17 p. 315 – Biocarburant du futur ?

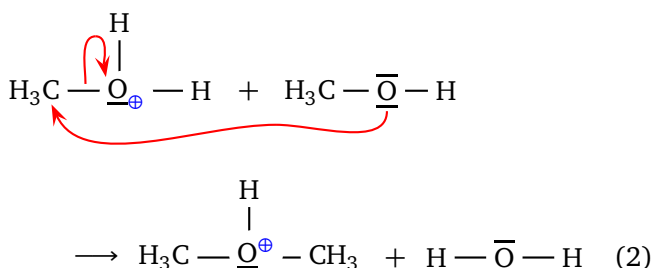
- 1.a. Pour l'étape (1), le site donneur est l'atome d'oxygène du méthanol. En effet, il porte une charge partielle négative, et des doublets non liants. Le site accepteur est l'ion hydrogène H^+ , en effet il porte une charge positive.

Pour l'étape (2), le site donneur est l'atome d'oxygène du méthanol, pour la même raison que précédemment. Le site accepteur est l'atome de carbone du cation $\text{CH}_3 - \text{O}^{\oplus}\text{H}_2$. L'oxygène de ce cation, portant une charge positive, gagne un doublet non liant et forme une molécule d'eau, il est substitué par le méthanol au niveau du carbone.

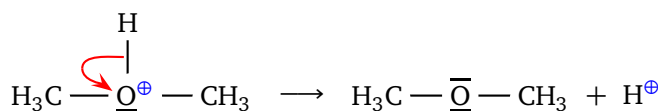
- 1.b. Étape (1) :



Étape (2) :



2. Dans l'étape (3), il se forme un éther-oxyde, le méthoxyméthane $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$, et des ions hydrogène H^+ (catalyse homogène de la réaction par ces ions, qui ne sont pas consommés et qui sont régénérés en fin de réaction).



3. La biomasse désigne toute matière organique végétale ou animale.

Un biocarburant est un carburant produit à partir de matériaux organiques non fossiles, provenant de la biomasse.

La synthèse de biocarburant constitue une voie de synthèse supplémentaire de carburant dont le bilan carbone est en théorie neutre, car le dioxyde de carbone émis lors de la combustion du biocarburant a été préalablement utilisé lors de la croissance du végétal.

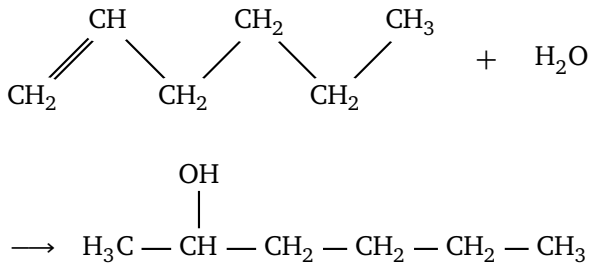
En pratique, il s'agit d'une « vraie fausse bonne idée », puisque le bilan carbone est très défavorable, en raison du carburant et des engrais de synthèse utilisés dans l'agriculture intensive. Dit autrement, on dépense plus de pétrole en produisant du biocarburant qu'en l'utilisant directement !

N'oubliez pas le QCM p. 311, l'exercice résolu p. 312 et le type Bac n°26 p. 321. D'autres corrigés seront proposés sur mon site.

Bonnes révisions, bonnes vacances !

Exercice n°18 p. 315 et 316 – Hydratation de l'hex-1-ène

1.a. Réaction entre l'eau et l'hex-1-ène :



1.b. Il s'agit d'une réaction d'addition.

1.c. Il s'agit d'une modification de groupe caractéristique : d'un alcène (insaturation de la chaîne carbonée), on passe à un alcool (groupe hydroxyle).

2. D'une part, d'un spectre à l'autre, on a disparition de la bande à 1650 cm^{-1} , caractéristique d'une double liaison C = C ;

D'autre part, on a apparition d'une bande à 3300 cm^{-1} , caractéristique d'un groupe hydroxyle O – H lié.

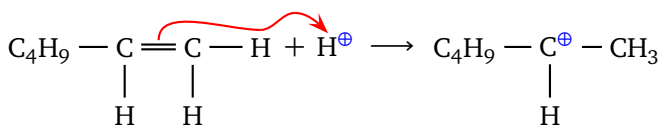
On a donc disparition de l'alcène et apparition d'un alcool, ce qui est compatible avec une hydratation de l'alcène.

L'éventuelle disparition de la bande à 3100 cm^{-1} , caractéristique d'un hydrogène lié à un carbone trigonal $\text{C}_{\text{tri}} - \text{H}$, ne doit pas faire illusion ; il ne faut pas la mentionner, puisqu'un tel hydrogène est toujours présent dans le produit.

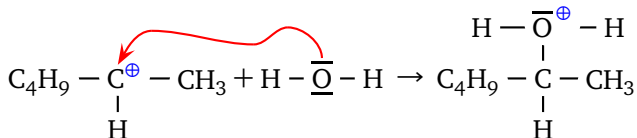
3.a. Pour l'étape (1), le site donneur de doublets d'électrons est la double liaison C = C ; le site accepteur de doublets est l'ion hydrogène H^{\oplus} , chargé positivement.

Pour l'étape (2), le site donneur est l'oxygène |O| de la molécule d'eau, avec ses doublets non liants ; le site accepteur est le carbocation C^{\oplus} , chargé positivement.

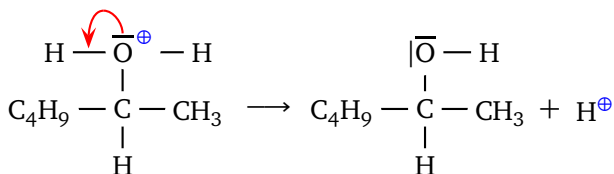
3.b. Étape (1) :



Étape (2) :

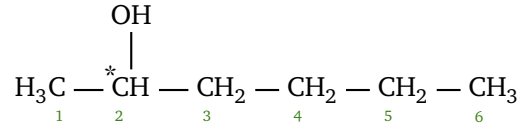


3.c. Étape (3) :

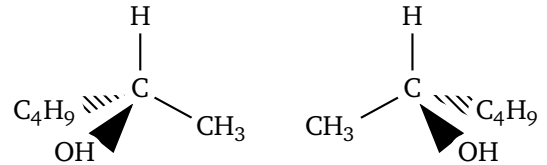


4. Les ions hydrogène sont consommés par l'étape (1) puis régénérés par l'étape (3) : ils n'apparaissent donc pas dans l'équation de la réaction ; ils constituent le catalyseur de l'ensemble du mécanisme, donc de la réaction.

5. Une molécule est chirale si elle comporte un stéréocentre, en général un carbone lié à quatre substituants différents, appelé carbone asymétrique et noté C^* . Dans l'hexan-2-ol, c'est le cas du carbone n°2 :



Représentation de Cram de ses deux énantiomères :



6. L'eau est le réactif en excès. Le réactif limitant est l'hex-1-ène. Les coefficients stoechiométriques de l'équation-bilan valent un, c'est-à-dire que pour chaque molécule d'hex-1-ène on obtient en théorie une molécule d'hexan-2-ol.

Lien entre la densité et la masse volumique :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} \quad \text{avec} \quad \rho_{\text{eau}} = 1,00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\Leftrightarrow \rho = d\rho_{\text{eau}}$$

Définition de la masse volumique :

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \Leftrightarrow \quad m = \rho V$$

$$\Rightarrow \quad m = d\rho_{\text{eau}} V$$

Quantité d'hex-1-ène ayant réagi :

$$n_{\text{th}} = \frac{m}{M} = \frac{d\rho_{\text{eau}} V}{M}$$

$$n_{\text{th}} = \frac{0,67 \times 1,00 \times 20}{6 \times 12,0 + 12 \times 1,0} = 0,16 \text{ mol}$$

Quantité d'hexan-2-ol obtenu :

$$n_{\text{exp}} = \frac{m}{M}$$

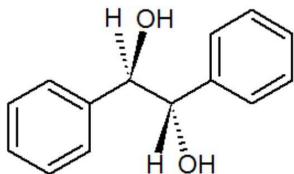
$$n_{\text{exp}} = \frac{8,22}{6 \times 12,0 + 14 \times 1,0 + 1 \times 16,0} = 0,081 \text{ mol}$$

Le rendement est le rapport de ce qui est obtenu expérimentalement sur ce que l'on aurait pu obtenir en théorie :

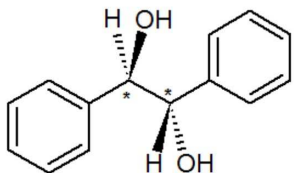
$$\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}} = \frac{0,081}{0,16} = 0,51 = 51 \%$$

Exercice n°23 p. 319 – Réduction du benzile

- 1.a. Le produit B obtenu ayant une température de fusion $\theta_{\text{fus}} = 136^\circ\text{C}$, il s'agit donc du produit B₁ :



- 1.b. Le produit B₁ comporte deux carbones asymétriques, notés C* :



Il est donc potentiellement chiral, à moins de présenter un centre ou un plan de symétrie. C'est le cas ici, il est donc superposable avec son image dans un miroir, et on obtient un composé méso achiral au lieu de deux énantiomères chiraux, contrairement à B₂ qui est bien chiral, étant dépourvu de centre de symétrie.

2. Recherchons tout d'abord le réactif limitant. On note Et l'éthanol. Bilan de matière initial :

$$n_A = \frac{m_0}{M(A)}$$

$$n_A = \frac{2,00}{14 \times 12,0 + 10 \times 1,0 + 2 \times 16,0} = 9,5 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{NaBH}_4} = \frac{m}{M(\text{NaBH}_4)}$$

$$n_{\text{NaBH}_4} = \frac{0,40}{23,0 + 10,8 + 4 \times 1,0} = 11 \text{ mmol}$$

$$n_{\text{Et}} = \frac{d\rho_{\text{eau}}V}{M(\text{Et})}$$

$$n_{\text{Et}} = \frac{0,789 \times 1,00 \times 20}{2 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 16,0} = 0,34 \text{ mol}$$

Le réactif limitant est A. Tableau d'avancement en millimoles, où l'on note P le second produit de la réaction :

	2A	+ NaBH ₄	+ 4Et	→ 2B ₁	+ P
EI	9,5	11	340	0	x
Ec	9,5 - 2x	11 - x	340 - 4x	2x	x
EF	0	6,3	320	9,5	4,8

La quantité théorique de produit que l'on peut obtenir est donc $n_{\text{th}} = 2x_{\text{max}} = 9,5 \text{ mmol}$. La quantité obtenue expérimentalement est :

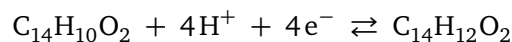
$$n' = \frac{m'}{M(B_1)}$$

$$n' = \frac{1,60}{14 \times 12,0 + 14 \times 1,0 + 2 \times 16,0} = 7,5 \text{ mmol}$$

Rendement de la réaction de synthèse :

$$\eta = \frac{n'}{n_{\text{th}}} = \frac{7,5}{9,5} = 0,79 = 79\%$$

3. Le réactif A a pour formule brute C₁₄H₁₀O₂, et le produit B₁ a pour formule brute C₁₄H₁₄O₂. Demi-équation d'oxydoréduction :

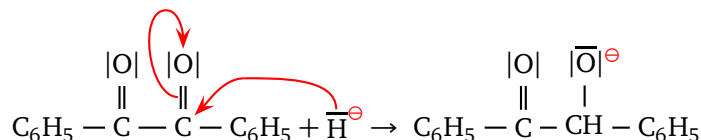


On constate que A gagne des électrons, c'est donc un oxydant, il est réduit lors de la synthèse pour donner le réducteur B₁.

- 4.a. Les sites accepteurs potentiels sont les deux oxygènes doublement liés du benzile.

Le site donneur est l'ion hydrure H⁻ chargé négativement.

- 4.b. Mouvement des doublets d'électrons :



5. Le spectre IR proposé est celui de l'hydrobenzoïne : il présente une bande d'absorption intense à 3400 cm⁻¹ et pas de bande d'absorption à 1700 cm⁻¹ pour la liaison C = O.

Le spectre de RMN proposé est celui de l'hydrobenzoïne, car il présente un signal vers 7 ppm pour les protons des deux cycles benzéniques, et deux signaux vers 5,5 ppm pour les protons des groupes hydroxyle et vers 4,5 ppm pour les protons liés aux atomes de carbone tétraédriques.