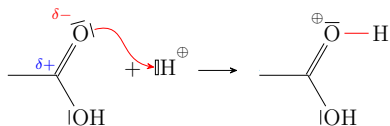


Correction des exercices du chapitre 18 (fin)

18.8 N° 9 p. 313 – Transfert de doublet

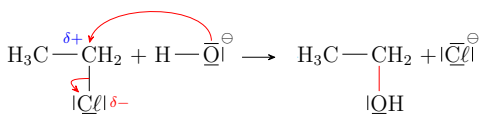
Réaction (a) :

- la liaison formée est la liaison O—H;
- le site donneur est l'oxygène $\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$;
- le site accepteur est l'hydrogène $\overset{\delta+}{\text{H}}$;
- modélisation par une flèche courbe :



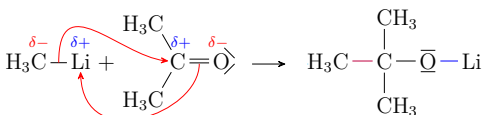
Réaction (b) :

- la liaison formée est C—O;
- le site donneur est l'oxygène $\text{H}-\overset{\delta-}{\text{O}}$;
- le site accepteur est le carbone $\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{Cl}}$;
- modélisation par des flèches courbes :



Réaction (c) :

- O—Li et C—C;
- double liaison C=O et carbone $\overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{Li}}$;
- lithium $\overset{\delta-}{\text{C}}-\overset{\delta+}{\text{Li}}$ et carbone $\overset{\delta+}{\text{C}}=\overset{\delta-}{\text{O}}$;
- modélisation par des flèches courbes :

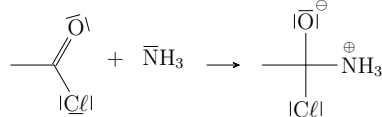


18.9 N° 11 p. 313 – Mécanisme réactionnel

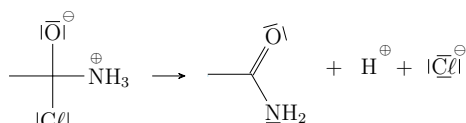
Il faut procéder avec méthode. Tout d'abord, traduire les indications de l'énoncé en ce qui concerne les liaisons formées ou rompues, sans se préoccuper des charges des atomes et de leurs doublets;

Ensuite, rajouter sur les atomes les doublets non-liants et les éventuelles charges :

Première étape



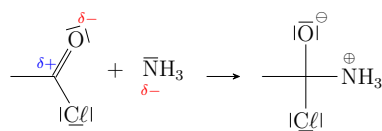
Seconde étape



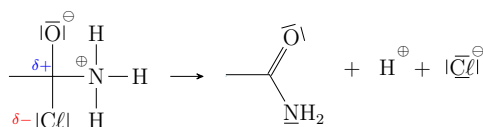
Les deux étapes sont désormais écrites correctement, et les réactions sont équilibrées. En revanche, le mécanisme réactionnel n'est pas encore modélisé par les flèches courbes.

Pour trouver comment placer les fameuses flèches courbes, il est intéressant de faire apparaître les sites donneurs ou accepteurs par des charges partielles, lorsque les atomes ne portent pas déjà une charge entière. Il est aussi utile de montrer la liaison N—H qui va se couper lors de la seconde étape :

Première étape

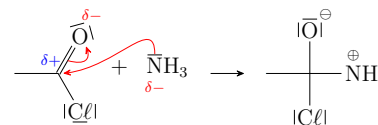


Seconde étape

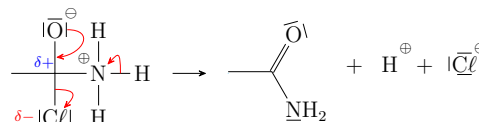


Tout est alors fin prêt pour placer les flèches courbes, qui correspondent toujours au basculement d'un doublet, la flèche étant sauf exception dirigée du site donneur vers le site accepteur :

Première étape

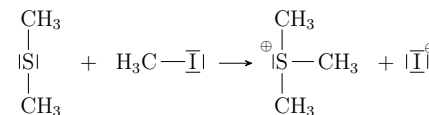


Seconde étape



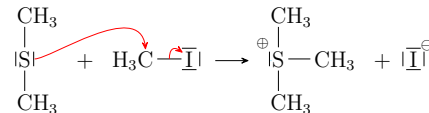
18.10 N° 23 p. 317 – Les composés du soufre

- Le soufre S est dans la même colonne que l'oxygène O, donc il porte deux doublets non liants. L'iode I est dans la même colonne que le chlore Cl, donc il porte trois doublets non liants.



- La liaison formée est S—C; la liaison rompue est C—I.
- Le carbone C est le site accepteur : $\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{I}}$
Le soufre est le site donneur : $\overset{\delta-}{\text{S}}-\text{C}$

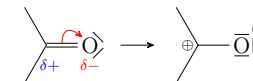
- Modélisation du transfert de doublet d'électrons :



18.11 N° 27 p. 318 – Transfert de doublet

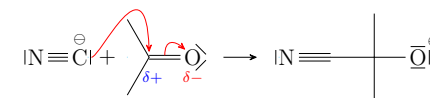
Réaction (a)

- Une double liaison disparaît : c'est une addition.
- Une liaison C—O (sur les deux) est rompue. Une liaison C—C est formée.
- L'oxygène est l'atome le plus électro-négatif :



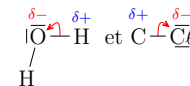
- Le site donneur est le carbone $\text{C}=\overset{\delta-}{\text{O}}$;

Le site accepteur est le carbone $\overset{\delta+}{\text{C}}-\overset{\delta-}{\text{O}}$.

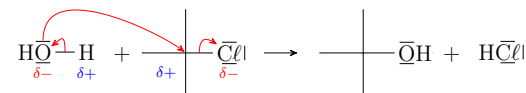


Réaction (b)

- Un groupe Cl est remplacé par un groupe OH : c'est une substitution.
- Les liaisons O—H et C—Cl sont rompues. Les liaisons C—O et H—Cl sont formées.
- L'oxygène et le chlore sont les atomes les plus électro-négatifs :



- Le site donneur est l'oxygène; le site accepteur est le carbone.

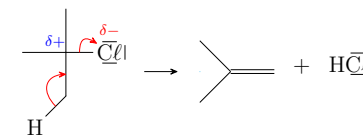


Réaction (c)

- Une double liaison apparaît : c'est une élimination.
- Les liaisons C—Cl et C—H sont rompues. Les liaisons C=C (double) et H—Cl sont formées.
- Le chlore est l'atome le plus électro-négatif :



- Le site donneur est l'hydrogène; le site accepteur est le carbone.



Activité 1 p. 485 – Identifier les espèces

1. Espèces chimiques mises en jeu

a. Protocole A : les réactifs sont l'acide salicylique $C_7H_6O_3$ et l'anhydride éthanóique $C_4H_6O_3$.

Protocole B : les réactifs sont l'acide salicylique et le méthanol CH_3OH .

b. Protocole A : le produit d'intérêt est l'acide acétylsalicylique (l'aspirine) $C_9H_8O_4$, le sous-produit est l'acide éthanóique CH_3COOH .

Protocole B : le produit d'intérêt est le salicylate de méthyle (constituant principal de l'essence de Wintergreen) $C_8H_8O_3$, le sous-produit est l'eau H_2O .

c. L'acide sulfurique est le catalyseur de ces réactions d'estérification (l'acide carboxylique et l'alcool réagissent pour donner un ester et l'eau, ou un acide carboxylique si l'on utilise un anhydride d'acide à la place de l'acide carboxylique).

Le catalyseur est précisé au dessus de la flèche de réaction. Il n'est pas consommé au cours de la réaction, ou tout au moins il est ici régénéré en fin de réaction.

d. Un solvant permet de dissoudre des espèces chimiques, les solutés. Il est le constituant majoritaire d'une solution.

Un réactif peut jouer le rôle de solvant, mais alors il sera en grand excès (ce qui peut être intéressant, puisque cela permet d'augmenter la vitesse de réaction et créé un déplacement d'équilibre dans le sens direct).

2. Quantités de matière

a. Pourcentage en masse :

$$p = \frac{m}{m_{\text{totale}}} \times 100 \Leftrightarrow m = \frac{p \cdot m_{\text{totale}}}{100}$$

Masse volumique :

$$\rho = \frac{m_{\text{totale}}}{V} \Leftrightarrow m_{\text{totale}} = \rho \cdot V$$

Pour un litre de liquide, $m_{\text{totale}} = 1,84 \times 1 = 1,84$ kg ; d'où une masse d'acide sulfurique :

$$m = \frac{98 \times 1,84}{100} = 1,80 \text{ kg}$$

Masse molaire de l'acide sulfurique H_2SO_4 :

$$M = 2 \times 1,0 + 1 \times 32,0 + 4 \times 16,0 \\ M = 98,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Quantité de matière :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{1,80 \times 10^3}{98,0} = 18 \text{ mol}$$

b. Tableau complété (calculs ultérieurs) :

Espèce chimique introduite	État physique	M (g·mol ⁻¹)
acide salicylique	solide	138,0
anhydride éthanóique	liquide	102,0
acide sulfurique	liquide	98,0

Espèce chimique introduite	Masse m (g) ou volume V (en mL)
acide salicylique	6,0 g
anhydride éthanóique	12 mL
acide sulfurique	0,25 mL

Espèce chimique introduite	Masse volumique (kg·L ⁻¹)	Quantité de matière n (mol)
acide salicylique	-	0,043
anhydride éthanóique	1,05	0,13
acide sulfurique	1,84	4,5 × 10 ⁻³

c. Acide salicylique :

$$M = 7 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 3 \times 16,0 \\ M = 138,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{6,0}{138,0} = 0,043 \text{ mol}$$

Anhydride éthanóique :

$$M = 4 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 3 \times 16,0 \\ M = 102,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\rho = \frac{m}{V} \Leftrightarrow m = \rho \cdot V \\ m = 1,05 \times 12 \\ m = 13 \text{ g}$$

$$n = \frac{m}{M} = \frac{13}{102,0} = 0,13 \text{ mol}$$

Acide sulfurique :

$$M = 2 \times 1,0 + 1 \times 32,0 + 4 \times 16,0 \\ M = 98,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Volume de 5 gouttes d'acide sulfurique :

$$V = 5 \times 0,05 = 0,25 \text{ mL}$$

Quantité de matière, avec une concentration $c = 18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$c = \frac{n}{V} \Leftrightarrow n = c \cdot V \\ n = 18 \times 0,25 \times 10^{-3} \\ n = 4,5 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

d. Aucun solvant n'est utilisé lors de cette synthèse.

Activité 2 p. 486 – Étape de transformation

1. Paramètres expérimentaux

A. Température

a. La température est un facteur cinétique. Chauffer permet d'accélérer la réaction.

De plus, chauffer permet d'augmenter la solubilité des espèces chimiques dans le solvant éventuel.

b. Le mélange réactionnel est porté à ébullition, l'espèce la plus volatil se vaporise. Les vapeurs montent dans le réfrigérant et se condensent sur la paroi froide du réfrigérant à eau, il s'agit d'une liquéfaction, inverse de la vaporisation. Ce liquide retombe dans le mélange réactionnel, c'est à ce propos que l'on parle de « reflux ». Ainsi, un montage à reflux permet de chauffer à ébullition, sans perte de matière.

c. La température d'ébullition de l'anhydride éthanóique est de 139 °C, et ce réactif est en excès, donc toujours présent ; par suite la température du mélange réactionnel va atteindre et se maintenir à 139 °C.

La température d'ébullition du méthanol est de 65 °C, sous réserve que ce réactif est en excès,

e. Les coefficients stoechiométriques des deux réactifs valent un ; le réactif limitant est donc simplement celui introduit en plus faible quantité, donc ici l'acide salicylique. La quantité d'acide sulfurique est très faible, car il s'agit du catalyseur, non consommé lors de la réaction.

f. La réaction est totale, les coefficients stoechiométriques des produits valent aussi un, donc on doit obtenir $x_{\text{max}} = 0,043 \text{ mol}$ d'aspirine. Masse molaire :

$$M = 9 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 4 \times 16,0 \\ M = 180,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Masse théorique obtenue :

$$x_{\text{max}} = \frac{m_{\text{th}}}{M} \Leftrightarrow m_{\text{th}} = x_{\text{max}} \cdot M \\ m_{\text{th}} = 0,043 \times 180,0 \\ m_{\text{th}} = 7,7 \text{ g}$$

Rendement :

$$\eta = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{th}}} = \frac{6,2}{7,7} = 0,81 = 81 \%$$

donc toujours présent, la température du mélange réactionnel va atteindre et se maintenir à 65 °C.

La température du milieu réactionnel est plus faible pour le protocole B, ce qui explique certainement la durée plus importante du chauffage (2 heures au lieu de 20 minutes).

B. Solvant

a. Le méthanol est à la fois un réactif et le solvant, car il est introduit en très large excès.

b. Le méthanol est un solvant polaire (il est aussi très nocif).

c. Le méthanol solubilise l'acide salicylique, qui est un composé polaire.

d. Les réactifs doivent se trouver dans une même phase, un mélange homogène appelé solution, afin de pouvoir réagir efficacement.

e. Augmenter la température augmente en général la solubilité des espèces chimiques.

2. Choix du montage

a. Voir le schéma donné dans l'exercice 23.5.

b. Le montage doit être maintenu par des pinces judicieusement placées. En particulier, la pince ne doit pas être appliquée sur le centre du réfrigérant à eau, car il s'agit d'une partie en verre très fragile, mais sur ses extrémités.

La verrerie rodée doit être convenablement graissée pour assurer son étanchéité.

Une circulation d'eau raisonnable doit être maintenue tout au long du chauffage.

Le support élévateur doit être suffisamment monté, afin de pouvoir ôter rapidement le chauffe-ballon, et éventuellement le remplacer par un bain de glace, au cas où la réaction s'emballe.

Correction des exercices du chapitre 23

23.1 N° 3 p. 492 – Quantités de matière

a. $C_7H_5NO_3$. Attention, les carbones du cycle benzénique \odot ne portent qu'un seul carbone, ou même aucun carbone s'ils sont substitués.

Masse molaire :

$$M = 7 \times 12,0 + 5 \times 1,0 + 1 \times 14,0 + 3 \times 16,0$$

$$M = 151,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Quantité de matière :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{0,500}{151,0} = 3,3 \text{ mmol}$$

b. Masse volumique d'acétone :

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

$$\rho = 0,79 \times 1,00$$

$$\rho = 0,79 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$$

Masse d'acétone :

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

$$m = 0,79 \times 10$$

$$m = 7,9 \text{ g}$$

Masse molaire de l'acétone C_3H_6O :

$$M = 3 \times 12,0 + 6 \times 1,0 + 1 \times 16,0$$

$$M = 58,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. Sécurité

- Blouse coton, chaussures fermées, cheveux longs attachés, et lunettes de protection.
- Le méthanol est inflammable, il faut manipuler en l'absence de toute flamme nue. Il est très toxique, il faut manipuler sous la hotte. L'acide sulfurique est très corrosif, il faut le manipuler sous la hotte et avec des gants.
- La dissolution de l'acide dans le méthanol est très exothermique. On ne peut exclure des projections dantesques. Il faut refroidir si nécessaire, pour éviter une ébullition du mélange réactionnel!
- Un bain de glace est tout indiqué (mélange d'eau et de glace, qui reste à 0°C tant qu'il reste de la glace), en bain-marie.

Quantité de matière d'acétone :

$$n = \frac{m}{M} = \frac{7,9}{58,0} = 0,14 \text{ mol}$$

c. Quantité de matière d'ions hydroxyde :

$$[\text{OH}^-] = \frac{n}{V} \Leftrightarrow n = [\text{OH}^-] \cdot V$$

$$n = 2 \times 2,5 \times 10^{-3}$$

$$n = 5,0 \text{ mmol}$$

d. L'eau distillée joue le rôle de solvant. Elle permet de dissoudre les réactifs, afin qu'ils ne forment qu'une seule phase.

23.4 N° 6 p. 493 – Sécurité

- Blouse coton, chaussures fermées, cheveux longs attachés, et lunettes de protection.
- Il faut manipuler ce produit sous la hotte.

23.5 N° 7 p. 493 – Traitement

a. Il faut filtrer, et conserver le solide recueilli dans le papier-filtre. Pour obtenir un solide plus rapidement et mieux essoré, on peut utiliser la filtration sous vide.

On peut rincer le solide obtenu avec une petite quantité d'eau distillée glacée, afin d'éliminer d'éventuels restes de réactifs ou de produit.

On peut sécher le solide obtenu à l'étuve.

b. Si l'on se contente d'une filtration simple, un entonnoir, un cône de papier-filtre, un bécher (pour recueillir le filtrat) et un support pour l'entonnoir sont nécessaires.

Si l'on souhaite réaliser une filtration sous vide, il faut un entonnoir Büchner, un papier-filtre rond, une fiole à vide et il faut brancher la fiole à une trompe à eau, pour réaliser un vide partiel.

Dans tous les cas, une pissette d'eau distillée glacée, une spatule et un verre de montre seront nécessaires.

23.2 N° 4 p. 493 – Réactif limitant

a. Masse molaire de l'hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ ; \text{HO}^-$) :

$$M = 1,0 + 16,0 + 23,0$$

$$M = 40,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

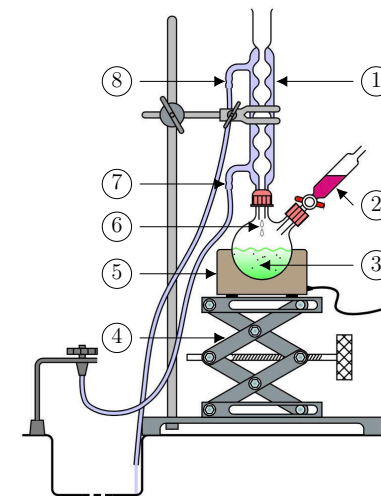
Espèce chimique	2-nitrobenzaldéhyde
État	solide
Masse (g)	0,500
Volume (mL)	-
Concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	-
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	151,0
Densité	-
Quantité (mol)	$3,3 \times 10^{-3}$

Espèce chimique	acétone (éthanone)	hydroxyde de sodium
État	liquide	solution
Masse (g)	7,9	-
Volume (mL)	10	2,5
Concentration ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	-	2
Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	58,0	40,0
Densité	0,80	0,79
Quantité (mol)	0,14	$5,0 \times 10^{-3}$

b. Les réactifs ont le même coefficient stoechiométrique (2). Dans ce cas simple, le réactif limitant

est celui introduit en plus faible quantité : le 2-nitrobenzaldéhyde.

23.3 N° 5 p. 493 – Schéma du montage



- Réfrigérant à eau
- Ampoule de coulée
- Mélange réactionnel
- Support élévateur
- Chauffe-ballon
- Reflux des vapeurs
- Entrée d'eau
- Sortie d'eau

23.4 N° 8 p. 493 – Analyse et purification

- On peut déterminer son point de fusion au banc Köfler. Son aspect, sa couleur, sa masse volumique sont aussi des caractéristiques physiques que l'on peut exploiter pour l'identifier.
- La recristallisation. On opte pour un solvant dans lequel le solide est soluble à chaud mais pas à froid, et dans lequel les impuretés (restes de réactifs ou de produits) sont insolubles ou solubles à toute température.

Exercices du chapitre 24 – Pour le mardi 16 juin 2020 – N° 3 à 6 p. 508 et 509, et n° 1 et 2 p. 500 et 501.

Bon courage, bon travail! Miaou du chat!