



Corrigé des exercices du livre

Chapitre 9 : Optimisation d'une synthèse

Exercice 20 : Analyser un protocole

L'APTS n'intervient pas dans le bilan de la réaction, mais celle-ci se fait toutefois en sa présence. Il s'agit donc très vraisemblablement d'un catalyseur, qui permet d'augmenter la vitesse de formation du produit. Le fait de porter le mélange à reflux consiste à le chauffer tout en évitant la perte de réactifs et de produits. Or la température est un facteur cinétique. On augmente donc la vitesse de formation du produit de cette manière également.

Exercice 21 : Choisir un solvant

- L'acide acétique est le solvant pour lequel le rapport $\frac{v_{f,i}}{v_{f,i,eau}}$ est le plus élevé. C'est donc le solvant dans lequel la vitesse de formation de l'iodométhane est la plus élevée.
- L'eau est le solvant dans lequel la vitesse de formation de l'iodométhane est la plus basse. Travailler avec une cinétique lente permet un meilleur contrôle de la transformation.

Exercice 25 : La Bakélite®

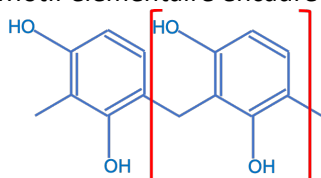
- Formule topologique d'un isomère de constitution du résorcinol :



- Molécule A : Méthanal



- Motif élémentaire encadré en rouge

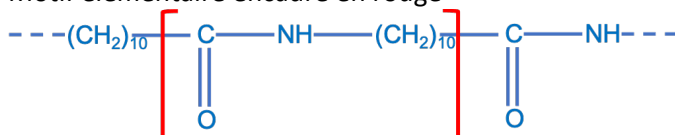


Exercice 30 : Le Rilsan®

- Formule topologique de l'acide 11-aminoundécanoïque :



- L'acide 11-aminoundécanoïque appartient à la famille fonctionnelle des acides aminés.
- Motif élémentaire encadré en rouge



- Le motif élémentaire du Rilsan® comporte un groupement amide. Le Rilsan® appartient donc à la famille des polyamides. Un autre exemple de polyamide est la fibroïne.



Exercice 31 : Insaturations

- a. Le butane a pour formule brute C₄H₁₀. Son nombre d'insaturations est :

$$N_{ins,but} = \frac{1}{2}(2 \times 4 - 10 + 2) = 0$$

La molécule de butane est bien saturée.

- b. Le nombre d'insaturations du cyclohexane est $N_{ins,hex} = \frac{1}{2}(2 \times 6 - 12 + 2) = 1$.

Sa formule topologique est :



- c. Le nombre d'insaturations du benzène est $N_{ins,b} = \frac{1}{2}(2 \times 6 - 6 + 2) = 4$.

Sa formule topologique est :



- d. Soit la molécule de butanol, de formule brute C₄H₁₀O. Son nombre d'insaturations est :

$$N_{ins,b-ol} = \frac{1}{2}(2 \times 4 - 10 + 2) = 0$$

Tout comme le butane, le butanol, malgré la présence d'un atome d'oxygène, est saturée.

La présence d'un atome d'oxygène n'affecte donc pas le degré d'insaturation de la molécule.

- e. Pour prendre en compte la présence de l'atome d'azote dans une molécule, il faut modifier la formule donnée dans l'énoncé :

$$N_{ins} = \frac{1}{2}(2x - y + 2 + z)$$

Dans le cas de la molécule de méthanimine, molécule saturée, on a bien

$$N_{ins,m-amine} = \frac{1}{2}(2 \times 1 - 5 + 2 + 1) = 0.$$

- f. En faisant fonctionner le programme fourni, on obtient $N_{ins} = 2$.

- g. En faisant fonctionner le programme avec la molécule de formule brute C₄H₉, on obtient $N_{ins} = 0,5$.

Cette molécule ne peut pas exister.

- h. Les lignes 6 et 7 sont inchangées

8 `z=int(input("nombre d'atomes de N ?"))`

9 `N=(2*x+2-y+z)/2`

10 `print("\nLe nombre d'insaturations est N=",N)`

Exercice 33 : État d'équilibre non atteint

- a. $CH_3COOH + C_4H_7OH \rightarrow CH_3COOC_4H_7 + H_2O$

- b. $n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{30}{60} = 0,50 \text{ mol}$; $n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{74}{74} = 1,0 \text{ mol}$.

D'après l'équation de la réaction, $x_{max} = 0,50 \text{ mol}$.

$$\Rightarrow m_{max} = x_{max}M_4 = 0,50 \times 116 = 53 \text{ g}.$$

$$\Rightarrow r = \frac{m_f}{m_{max}} = \frac{23,2}{53} = 0,44$$

- c. Dans cette transformation chimique, l'eau n'est pas le solvant, mais un produit de la réaction. Par

conséquent, on a $Q_{r,f} = \frac{a_{3f}a_{4f}}{a_{1f}a_{2f}} = \frac{\frac{n_{3f}n_{4f}}{V \cdot V}}{\frac{n_{1f}n_{2f}}{V \cdot V}} = \frac{x_f^2}{(n_1 - x_f)(n_2 - x_f)}$.

$$x_f = \frac{m_f}{M_4} = \frac{23,2}{116} = 0,20 \text{ mol} \Rightarrow Q_{r,f} = \frac{0,20^2}{(0,50 - 0,20)(1,0 - 0,20)} = 0,17 < K$$

L'état final n'est donc pas l'état d'équilibre.

- d. Afin d'atteindre l'état d'équilibre plus rapidement, on doit agir sur la cinétique de la réaction, en utilisant un catalyseur (en acidifiant la solution, on apporte des ions H⁺) et en travaillant à une température supérieure à la température ambiante.



Exercice 35 : Réaction d'acétalisation

- a. D'après l'équation de la réaction, pour que le mélange soit stœchiométrique, il faut que $n_2 = n_1$.

$$\Rightarrow \frac{d_2 \rho_{eau} V_2}{M_2} = \frac{m_1}{M_1} \Rightarrow V_2 = \frac{m_1 M_2}{M_1 d_2 \rho_{eau}} = \frac{10 \times 62,1}{130,1 \times 1,1 \times 1,0} = 4,3 \text{ mL}$$
- b. La réaction se fait en présence d'APTS, sans que cette molécule n'intervienne dans le bilan de la réaction. L'APTS joue donc probablement le rôle de catalyseur.
- c. Le montage de Dean-Stark élimine l'eau au fur et à mesure de sa formation. Le quotient de réaction reste donc nul (ou très faible) pendant toute la durée de la transformation. On n'atteint donc jamais l'équilibre, et l'avancement peut atteindre la valeur de x_{max} .

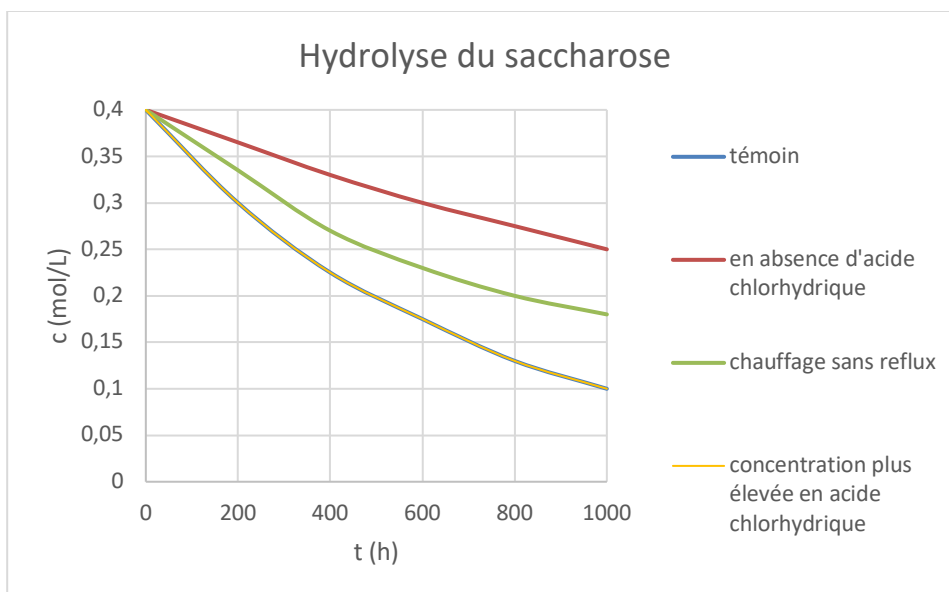
Exercice 36 : Saponification

- a. $n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{6,4}{40} = 0,16 \text{ mol}$; $n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{10}{885} = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.
- b. D'après la question précédente, le réactif limitant est la trioléine.
 D'après l'équation de la réaction, $x_{max} = n_2 \Rightarrow n_{3,max} = 3x_{max} = 3n_2$

$$\Rightarrow m_{3,max} = n_{3,max} M_3 = 3n_2 M_3 = 3 \times 1,1 \cdot 10^{-2} \times 304 = 10 \text{ g.}$$
- c. $r = \frac{m_{3,f}}{m_{3,max}} = \frac{8,5}{10} = 0,85$
- d. La valeur de K indique que la réaction de saponification peut être considérée comme une réaction totale. Le rendement théorique est donc égal à 1. Si le rendement final n'est pas égal à 1, cela peut s'expliquer par la perte de réactifs par évaporation lors du chauffage à reflux, ou par une durée insuffisante, en raison d'une cinétique trop lente.
- e. L'échantillon récupéré est constitué d'un mélange d'oléate de sodium et de glycérol. Si les étapes de rinçage et de séchage ne sont pas faites de façon suffisamment consciencieuse, le solide obtenu n'est pas constitué d'oléate de sodium pur, d'où un rendement calculé supérieur à 1.

Exercice 37 : Hydrolyse du saccharose

- a. L'acide chlorhydrique apporte des ions H^+ , qui catalysent la réaction.
 Pour valider cette hypothèse, il suffit de suivre la cinétique de la réaction avec pour variable indépendante la présence/absence d'acide chlorhydrique.
- b.





Exercice 41 : Synthèse d'une amorce à gardons

1. Synthèse sans Dean Stark

- a. D'après l'équation de la réaction, pour que le mélange soit stœchiométrique, il faut que $n_{p-ol} = n_{ac}^{éth}$.

$$\Rightarrow \frac{d_{p-ol} \rho_{eau} V_2}{M_{p-ol}} = \frac{d_{ac}^{éth} \rho_{eau} V_1}{M_{ac}^{éth}} \Rightarrow V_2 = \frac{d_{ac}^{éth} V_1 M_{p-ol}}{d_{p-ol} M_{ac}^{éth}} = \frac{1,05 \times 6,0 \times 88,0}{0,81 \times 60,0} = 11,4 \text{ mL}$$

Rq : Il y a des problèmes de chiffres significatifs dans l'énoncé : Utilisez 3 CS pour exprimer les résultats.

- b. Le rôle d'un catalyseur est d'accélérer une réaction sans en modifier le bilan.

c. $r = \frac{m_{exp}}{m_{th}}$

D'après l'équation de la réaction, $m_{th} = n_{éth p-yl} M_{éth p-yl} = x_{max} M_{éth p-yl} = n_{p-ol} M_{éth p-yl}$

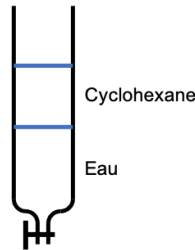
$$\Rightarrow m_{th} = \frac{d_{p-ol} \rho_{eau} V_2}{M_{p-ol}} M_{éth p-yl} = \frac{0,81 \times 1,0 \times 11,4}{88,0} \times 130 = 13,6 \text{ g}$$

$$\Rightarrow r = \frac{m_{exp}}{m_{th}} = \frac{9,1}{13,6} = 0,67$$

Rq : Erreur dans l'énoncé : il faut lire une masse recueillie $m = 9,1 \text{ g}$

2. Synthèse avec Dean-Stark

- a. La densité du cyclohexane est inférieure à celle de l'eau. Non miscible avec l'eau, il se trouve donc au-dessus de l'eau.



- b. L'intérêt du Dean Stark est d'éliminer l'un des produits de la réaction, en l'occurrence l'eau. De cette façon, le quotient de réaction reste en permanence égal à 0, et le système n'atteint jamais l'état d'équilibre.

c. $r' = \frac{m'_{exp}}{m_{th}} = \frac{13,6}{13,6} = 1,00$

La réaction est bien totale.