Correction exercices

Transformation en chimie organique

Exercice 14 p.294

La chaîne carbonée est modifiée : elle est allongée par polymérisation.

C'est une modification de la chaîne carbonée

Le groupe caractéristique hydroxyle -OH est remplacé par le groupe chlorure -CI : il s'agit d'une réaction de **substitution**.

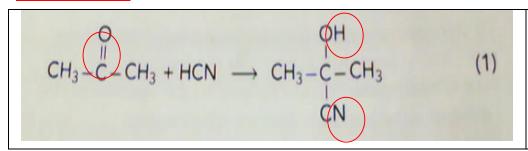
Le groupe caractéristique hydroxyle -OH est remplacé par le groupe amine -NH₂ : il s'agit d'une réaction de **substitution**.

Exercice 17 p.294

$$H \xrightarrow{H} C \downarrow \qquad \qquad H \xrightarrow{C} C \downarrow \qquad \qquad Cl \qquad \qquad H \xrightarrow{C} Cl \qquad \qquad \qquad \qquad Substitution$$

1

Exercice 9 p.294



Deux groupes –OH et –CN ont été ajoutés de part et d'autre d'une double liaison initiale : il s'agit d'une réaction d'addition.

$$H_{2}C = C - C - NH_{2} + H_{2}SO_{4} + CH_{3}OH$$
 CH_{3}
 O
 O
 $H_{2}C = C - C - OCH_{3} + NH_{4}HSO_{4}$ (2)

 CH_{3}

Un groupe – NH₂ a été remplacé par un groupe – OCH₃ : il s'agit d'une substitution.

Exercice 21 p.294

Réaction de polymérisation du tétrafluoroéthène :

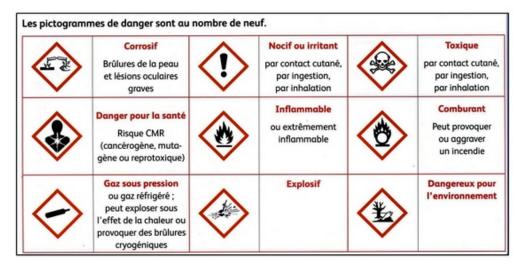
Le polymère a donc pour formule : $(CF_2 - CF_2)_n$

Exercice 26p.294

1	A : eau H₂O	Elimination car formation d'une double liaison et deux groupes éliminés		
		de la molécule		
2	B : iodure d'hydrogène HI	Substitution car remplacement de groupe – OH par – I		
3	C: H ₂ dihydrogène	Elimination car formation d'une double liaison avec modification du		
		groupe caractéristique.		
		Attention : ce n'est pas un craquage car c'est le groupe caractéristique		
		qui est concerné et non la chaîne carbonée.		
4	D : iodure d'hydrogène HI	C'est une addition sur une double liaison.		
5	E: CH ₃ - CH ₂ - CH ₂ - O - CH ₃	Substitution car remplacement de groupes – Cl par – O – CH ₃		
6	F: CH ₃ -CH = CH ₂	Elimination car formation d'une double liaison avec modification du		
		groupe caractéristique.		

Exercice 31 p.297

1. D'après les pictogrammes de sécurité :



- L'aniline est corrosive : Il faut prendre des gants et des lunettes pour la manipuler.
- L'aniline est toxique : il ne fait pas en respirer les vapeurs ni l'ingérer.
- l'aniline est dangereuse pour la santé : même précautions que précédemment.
- l'aniline est dangereuse pour l'environnement : il ne faut pas la rejeter directement dans l'évier mais utiliser des bidons de récupération.

2. L'équation de réaction est :

$$+ HNO_3 \rightarrow O=N^+$$

$$O=N^-$$

Il s'agit d'une substitution d'un atome d'hydrogène du benzène par un groupe -NO2

3. L'aniline est une amine primaire comme le montre sa formule topologique :

4.a.
$$C_6H_5 - NO_2 / C_6H_5 - NH_3^+ : C_6H_5 - NO_2 + 7H^+ + 6e^-$$
 $C_6H_5 - NH_3^+ + 2H_2O$ $Fe^{2+} / Fe : Fe^{2+} + 2e^ Fe$

4.b. Donc :

$$C_6H_5 - NO_2 + 7H^+ + 6e^- \rightarrow C_6H_5 - NH_3^+ + 2H_2O$$

 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \text{ (x 3)}$

Soit:

$$C_6H_5 - NO_2 + 7H^+ + 3Fe \rightarrow C_6H_5 - NH_3^+ + 2H_2O + 3Fe^{2+}$$

5. calculons les quantités de matières initiales :

$$n(Fe)_i = \frac{m_1}{M(Fe)}$$
 AN: $n(Fe)_i = \frac{30.0}{56.0} = 0.536$ mol

$$n(C_6H_5 - NO_2)_i = \frac{m_2}{M(C_6H_5 - NO_2)}$$
 A.N: $n(C_6H_5 - NO_2)_i = \frac{15,0}{123} = 0,122 \text{ mol.}$

D'après l'équation de la réaction, il y a trois fois plus d'atomes de fer consommés à chaque réaction que de molécules de nitrobenzène.

Or, le stock initial d'atomes de fer est supérieur à trois fois le stock initial de nitrobenzène.

Donc, le nitrobenzène est le réactif limitant.

6. La quantité de matière d'aniline obtenue est de :
$$n(C_6H_5 - NH_2)_f = \frac{m'}{M(C_6H_5 - NH_2)}$$

A.N:
$$n(C_6H_5 - NH_2)_f = \frac{7,52}{93,0} = 0,0809 \text{ mol.}$$

Or le rendement vaut :
$$\rho = \frac{n(C_6H_5 - NH_2)_f}{n(C_6H_5 - NO_2)_i} \times 100$$
 soit : $\rho = \frac{0,0809}{0,122} \times 100 = 66,3 \%$

Exercice 32 p.297

- 1. C'est un médicament destiné à faire baisser la fièvre.
- 2. Formule topologique de l'ibuprofène :

Il y a un atome de carbone asymétrique (astérisque) :

la molécule est donc nécessairement chirale.

Elle possède deux isomères de configuration.

Les deux énantiomères de l'ibuprofène

3. Ecrivons les demi-équations :

$$C_{6}H_{5}-CO-CH(CH_{3})_{2}/C_{6}H_{5}-CH_{2}-CH(CH_{3})_{2}:C_{6}H_{5}-CO-CH(CH_{3})_{2}+4H^{+}+4e^{-} C_{6}H_{5}-CH_{2}-CH(CH_{3})_{2}+H_{2}O$$

$$Zh^{2+}/Zh:$$

$$C_6H_5 - CO - CH(CH_3)_2 + 4H^+ + 2Zn \rightarrow C_6H_5 - CH_2 - CH(CH_3)_2 + H_2O + 2Zn^{2+}$$

4. a. et b Résumons les résultats dans un tableau :

	Réactif(s)	Produit(s)	Catégorie	Modification
(1)	+ COUDE CARACTÉRISTIQUE CARBONNIE Groupe caractéristique halogènure	Groupe caractéristique carbonyle	réaction de substitution	modification de chaîne carbonée et de groupe caractéristique. (Alkylation: allongement de chaîne carbonée)
(2)	+ HC≡N Groupe caractéristique carbonyle	HO C C N Groupe caractéristique hydroxyle	Réaction d'Addition (sur la double liaison C=0) (double liaison devient simple)	Changement de groupe caractéristique (: carbonyle devient hydroxyle)
(3)	Groupe caractéristique amide Groupe caractéristique hydroxyle	Groupe caractéristique amide Groupe caractéristique alcène	Réaction d'Elimination (de OH et de H : déshydratation) (création d'une double liaison)	Changement de groupe caractéristique : hydroxyle devient alcène
(4)	H ₂ C C=O + H ₂ WH ₂ Groupe caractéristique amide Groupe caractéristique alcène	C=O NH ₂ Groupe caractéristique amide	Réaction Addition (de H sur la double liaison) (double liaison devient simple)	Changement de chaîne carbonée
(5)	Groupe caractéristique amide	Groupe caractéristique carboxyle	Substitution du groupement NH ₂ par OH	Modification de groupe caractéristique : amide devient carboxyle

6. Le nickel est un catalyseur : il est inchangé entre le début et la fin de la réaction.

Exercice 5 p 313

La différence d'électronégativité entre les éléments carbone et soufre étant très faible, la liaison C-S sera peu polarisée.

L'électronégativité du carbone étant supérieure à celle du lithium, c'est l'atome de carbone qui porte la charge partielle négative et l'atome de lithium qui porte la charge partielle positive dans la liaison C-Li.

$$Li^{\frac{\delta+}{\delta-}}C$$

L'électronégativité du carbone étant inférieure à celle de l'azote ou du soufre, c'est l'atome de carbone qui porte la charge partielle positive et l'atome d'azote, ou de soufre, qui porte la charge partielle négative dans les liaisons C-N ou C-S.

$$C - N$$

Exercice 6 p313

- 1. Les liaisons H-Li et H-S sont polarisées, car les électronégativités des atomes liés sont différentes.
- 2. L'électronégativité de l'hydrogène étant supérieure à celle du lithium, c'est l'atome d'hydrogène qui porte la charge partielle négative et l'atome de lithium qui porte la charge partielle positive dans la liaison H-Li.

$$Li^{\delta+}H$$

L'électronégativité du soufre étant supérieure à celle de l'hydrogène, c'est l'atome de soufre qui porte la charge partielle négative et l'atome d'hydrogène qui porte la charge partielle positive dans la liaison H-S.

$$\overset{\delta^+}{H} - \overset{2\delta^-}{S} - \overset{\delta^+}{H}$$

3. La liaison la plus polarisée est la liaison lithium hydrogène, car la différence d'électronégativité entre les deux atomes liés est la plus importante.

Exercice 8p313

Les atomes porteurs de doublet d'électrons non liants ou de charges partielles négatives sont des sites donneurs de doublet d'électrons.

Les atomes porteurs de charges partielles positives sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.

Dans l'éthanal, l'atome d'oxygène constitue le site donneur de doublet d'électrons et l'atome de carbone qui lui est lié constitue le site accepteur de doublet d'électrons.

Dans l'éthanamine, l'atome d'azote constitue le site donneur de doublet d'électrons et l'atome de carbone et les atomes d'hydrogène qui sont liés à l'atome d'azote constituent des sites accepteurs de doublet d'électrons.

Exercice 12p314

Un mouvement de doublet d'électrons est représenté par une flèche courbe reliant le site donneur d'électron vers le site accepteur.

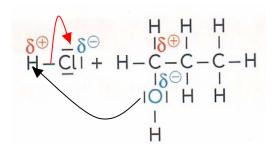
L'atome de carbone devant vérifier la règle de l'octet, le doublet liant le carbone et le chlore bascule vers l'atome de chlore formant l'ion chlorure

Exercice 13p314

Équation (1) :

Le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu est l'atome d'oxygène, et le site accepteur de doublet d'électrons est l'atome de d'hydrogène lié à l'atome de chlore.

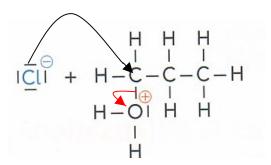
L'atome d'hydrogène devant respecter la règle du duet, la formation de la liaison hydrogène oxygène entraine le basculement de du doublet liant de la liaison hydrogène chlore vers l'atome de chlore, entrainant la formation de l'ion chlorure.



Équation (2) :

Le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu est l'ion chlorure, et le site accepteur de doublet d'électrons est l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène.

L'atome de carbone devant vérifier la règle de l'octet, le doublet liant le carbone et l'oxygène bascule vers l'atome d'oxygène formant une molécule d'eau.



Exercice 15p315

Équation (1):

L'électronégativité du carbone étant inférieure à celle de l'oxygène, c'est l'atome de carbone qui porte la charge partielle positive et l'atome d'oxygène qui porte la charge partielle négative dans les liaisons C=O.

Le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu est l'atome d'oxygène, et le site accepteur de doublet d'électrons est l'ion oxonium H⁺.

$$H_{3}C - C - H + H^{\oplus} \longrightarrow H_{3}C - C - H$$

$$(1)$$

Équation (2):

L'électronégativité de l'azote étant inférieure à celle de l'hydrogène, c'est l'atome d'hydrogène qui porte la charge partielle positive et l'atome d'azote qui porte la charge partielle négative dans les liaisons N-H. Le site donneur de doublet d'électrons mis en jeu est l'atome d'azote, et le site accepteur de doublet d'électrons est l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène.

L'atome de carbone devant respecter la règle de l'octet, la formation de la liaison carbone azote entraine le basculement de l'un des doublets liants de la double liaison carbone oxygène vers l'atome d'oxygène.

18 Hydratation de l'hex-1-ène

1. a. Équation de la réaction :

$$C_4H_9-CH=CH_2+H_2O\longrightarrow C_4H_9-CH-CH_3$$

- b. Cette réaction est une réaction d'addition.
- Au cours de cette réaction, un changement de groupe caractéristique se produit.
- 2. L'apparition de la bande d'absorption large et forte de la liaison O-H, entre 3 300 et 3 400 cm⁻¹, et la disparition de la bande d'absorption de la liaison C₋₋H, vers 3100 cm⁻¹, et de la bande d'absorption de la liaison C=C, vers 1650 cm⁻¹, permettent de vérifier que l'alcène de départ a été hydraté.
- 3. a. Dans l'étape (1), le site donneur de doublet d'électrons est la double liaison C=C. Le site accepteur de doublet d'électrons est l'ion hydrogène H+ puisqu'il porte une charge positive.

Dans l'étape (2), le site donneur de doublet d'électrons est l'atome d'oxygène, car il possède deux doublets non liants. Le site accepteur de doublet d'électrons est l'atome de carbone porteur d'une charge positive.

$$C_4H_9-C = C-H + H^{\oplus} \longrightarrow C_4H_9-C-CH_3 \quad (1)$$

$$H \quad H$$

$$C_{4}H_{9} - \overset{\bullet}{C} = \overset{\bullet}{C}H_{3} + H - \overset{\bullet}{O} - H \longrightarrow C_{4}H_{9} - \overset{\bullet}{C} - CH_{3} \quad (2)$$

$$\overset{\bullet}{H} \qquad \qquad \overset{\bullet}{H} \qquad \qquad \overset{\bullet}{H}$$

$$C_4H_9-C-CH_3 \longrightarrow C_4H_9-C-CH_3 + H^{\oplus}$$

$$H = 0$$

$$C_4H_9 - C - CH_3 \longrightarrow C_4H_9 - C - CH_3 + H^{\oplus}$$

$$H = 0$$

$$H =$$

- Les ions hydrogène apportés par l'acide sulfurique n'apparaissent pas dans le bilan de la réaction, mais interviennent dans le mécanisme réactionnel : ils catalysent la réaction.
- L'hexan-2-ol est chiral puisqu'il possède un atome de carbone asymétrique C*:

Représentation de Cram des deux énantiomères de l'hexan-2-ol:

L'eau est le réactif en excès.

La quantité d'hex-1-ène vaut :

$$n(\text{\`ene}) = \frac{d \cdot \mu(\text{eau}) \cdot V}{M(\text{\`ene})} = \frac{0.67 \times 1.0 \times 20}{(6 \times 12 + 12)} = 0.16 \text{ mol.}$$

La quantité d'hexan-2-ol obtenu vaut :

$$n(ol) = \frac{m}{M(ol)} = \frac{8,22}{(6 \times 12 + 16 + 14)}$$

 $n(ol) = 8.06 \times 10^{-2} \text{ mol}.$

Le rendement de cette synthèse s'en déduit :

$$\rho = 0.51$$
, soit 51 %.

19 Hydratation du chloral

- 1. a. Cette réaction est une réaction d'addition.
- **b.** Une modification de groupe caractéristique s'est produite au cours de cette réaction.
- 2. a. L'apparition de la bande d'absorption large et forte de la liaison O-H, vers 3300 et 3400 cm⁻¹, et la disparition de la bande d'absorption de la liaison C=O, vers 1700 cm⁻¹, permettent de vérifier que le chloral a bien été hydraté.
- b. On observera deux signaux dans le spectre de RMN de l'hydrate de chloral de multiplicité 1.
- 3. a. Le chloral comporte trois atomes de chlore et un atome d'oxygène, tous porteurs de doublet non liants : ces atomes sont des sites donneurs de doublet d'électrons.

Les deux atomes de carbone du chloral sont liés à des atomes plus électronégatifs qu'eux; ces atomes de carbone portent donc des charges partielles positives et sont des sites accepteurs de doublet d'électrons.

L'ion hydrogène porte une charge positive; il est un site accepteur de doublet d'électrons.

b.
$$|\overline{C}|$$
 H
 $|\overline{C}| - C - C = \underline{O} + H^{\oplus} \rightarrow |\overline{C}| - C - C = \underline{O} - H$
 $|\underline{C}|$ $|\underline{C}|$ $|\underline{C}|$ $|\underline{C}|$

4. Dans l'étape (2), la flèche courbe partant d'un des doublets d'électrons non liants de l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et allant jusqu'à l'atome de carbone lié à l'atome d'oxygène traduit l'interaction qui a lieu entre l'oxygène, site donneur de doublet d'électrons, et le carbone, site accepteur de doublet d'électrons (puisqu'il est lié à un atome d'oxygène plus électronégatif que lui). Elle explique la formation de la liaison entre ces deux atomes.

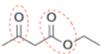
Comme l'atome de carbone ne peut pas être entouré de plus de quatre doublets pour respecter la règle de l'octet, une des liaisons qu'il engageait se rompt lorsque la liaison entre cet atome et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau s'établit : un des deux doublets d'électrons de la double liaison C=O bascule ainsi sur l'atome d'oxygène (atome le plus électronégatif), ce que traduit la flèche courbe rouge.

 Les produits formés lors de l'étape (3) sont un ion hydrogène H⁺ et le chloral Cl₃C – CH(OH)₂.

6. Les ions hydrogène présents dans le milieu acide n'apparaissent pas dans le bilan de la réaction, mais interviennent dans le mécanisme réactionnel : ils catalysent la réaction.

10 Reconnaître un réactif chimiosélectif

 Les fonctions chimiques présentes dans le réactif et le produit sont :





Cétone et ester

Deux fonctions alcool (secondaire et primaire)

- Dans cette réaction, LiAlH₄ n'est pas un réactif chimiosélectif, car la fonction cétone et la fonction ester du réactif sont toutes deux réduites.
- Dans ce cas, seule la fonction cétone est réduite.
 NaBH_A est donc un réactif chimiosélectif.

11 Étudier la sélectivité d'une réaction

- 1. Les groupes caractéristiques sont :
- pour la carvone : un groupe carbonyle et deux groupes alcène;
- pour A: un groupe carbonyle et un groupe alcène;
- pour B: un groupe carbonyle;
- pour C: un groupe hydroxyle.
- La réaction (1) est sélective, car seul l'un des groupes alcène est concerné par la réaction.
- La réaction (2) est aussi sélective, car seuls les groupes alcène sont concernés par la réaction.
- La réaction (3) n'est pas sélective, car les groupes alcène et cétone sont modifiés.
- 3. On voit ici que le catalyseur entraîne une sélectivité : la comparaison des réactions (1) et (2) montre qu'on peut choisir de faire réagir l'un seulement ou deux des groupes alcène présents dans la carvone.
- 4. La sélectivité peut être provoquée par le facteur pression, comme le montre la comparaison des réactions (2) et (3) : à haute pression on perd la sélectivité.

15 Synthèse d'un dipeptide

 a. La leucine et la sérine possèdent toutes deux un carbone asymétrique :

 b. Ces molécules sont chirales et possèdent chacune un énantiomère :

Enantiomères de la leucine

Énantiomères de la sérine

c. La leucine possède un groupe amine et un groupe carboxyle.

La sérine possède, en plus, un groupe hydroxyle.

- d. La sérine est plus soluble dans l'eau que la leucine, car la présence du groupe hydroxyle permet un plus grand nombre de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.
- 2. a. Les sites donneurs et récepteurs de doublet d'électrons sont représentés respectivement en rouge et en bleu ci-dessous :

$$\begin{array}{c} R_2 & R_1 & \overbrace{O} \\ C - \underline{N}H_2 & + C & \overline{O}H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} R_1 & |\overline{O}| \\ R_2 & C & R_1 \\ C & R_3 & C & R_2 \end{array}$$

Les mouvements des doublets d'électrons sont :

$$\begin{array}{c} R_2 & R_1 & \stackrel{\bigodot}{|C|} \\ C - \underset{R_3}{\mathsf{NH}_2} + \underset{R}{\mathsf{R}} & \stackrel{\bigodot}{|C|} \\ \end{array} \xrightarrow{QH} \rightarrow \begin{array}{c} R_1 & \stackrel{\bigodot}{|C|} \\ R_2 - \underset{C}{|C|} & \underset{C}{\mathsf{NH}_2} \\ QH \end{array}$$

3. a. Les formules topologiques des six produits possibles sont : NH. O

Dipeptide Leu-Leu

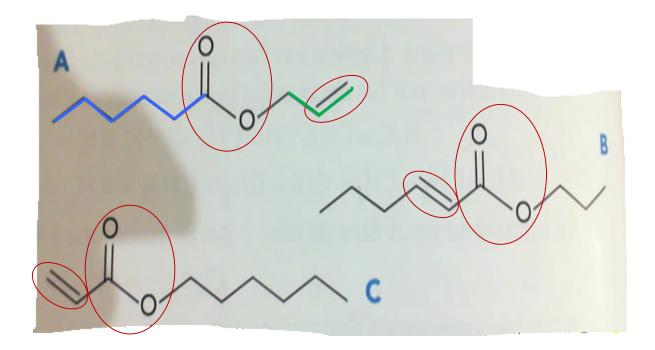
Dipeptide Ser-Leu

Ester mixte leucine-sérine

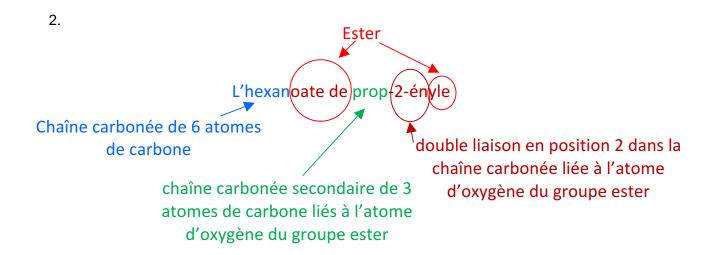
Ester sérine-sérine

- b. Il faudra activer la fonction acide carboxylique de la leucine.
- c. Il faudra protéger la fonction amine de la leucine et les fonctions acide carboxylique et alcool de la sérine.

Exercice 10 p.293



1. Les groupes caractéristiques présents sont le groupe alcène et le groupe ester.

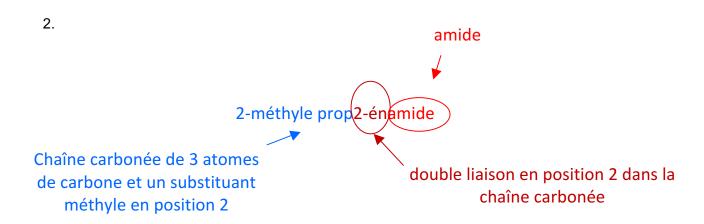


Il s'agit donc du composé A.

Le composé B a son groupe alcène sur la chaîne carbonée principale et le composé C a une chaîne principale de 3 atomes de carbone.

Exercice 11 p.293

1. Les groupes caractéristiques présents sont le groupe alcène et le groupe amide.



Il s'agit donc du composé A : le composé C n'est pas une amide.

Exercice 12 p.293

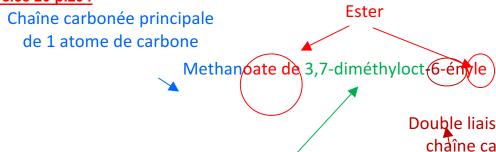
Le composé A présente un groupe caractéristique carbonyle et un groupe caractéristique hydroxyle : c'est donc le 4-méthyl-4-hydroxypentan-2-one.

Le composé B présente un groupe caractéristique alcène et un groupe caractéristique carbonyle : c'est donc le 4-méthyl-pent-3-èn-2-one.

Le composé C présente un groupe caractéristique alcène et un groupe caractéristique hydoxyle : c'est donc le 3-méthyl-but-2-èn-1-ol.

Le composé D présente un groupe caractéristique alcène et un groupe caractéristique carboxyle : c'est donc l'acide 3-méthyl-but-2-ènoïque.

Exercice 20 p.294

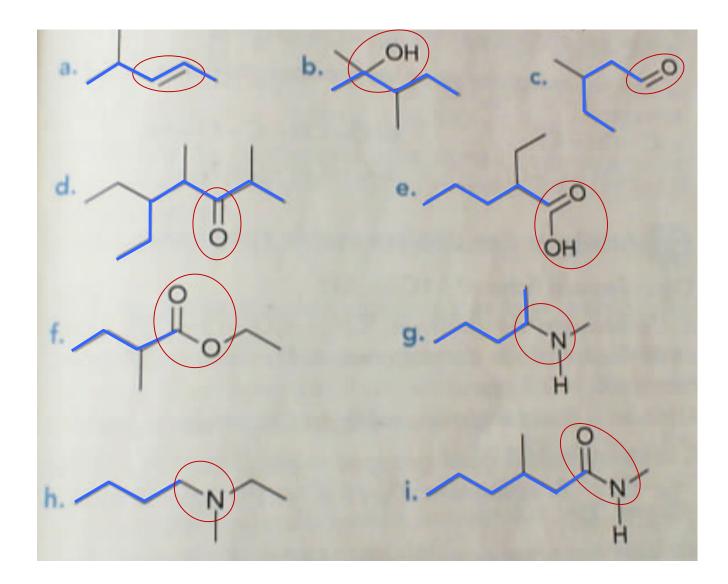


Chaîne carbonée secondaire liée à l'atome d'oxygène du groupe ester, comprenant 8 atomes de carbone et présentant deux substituants méthyl placés en position 3 et 7 numérotées à partir de l'atome d'oxygène

Double liaison en position 6 dans la chaîne carbonée liée à l'atome d'oxygène du groupe ester

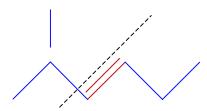
Donc:

Exercice 12 p.105

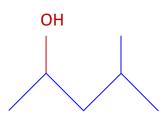


	Groupe	fonction	Nom
	caractéristique		
а	alcène	alcène	4-méthyl pent-2-ène
b	hydroxyle	alcool	2,3-diméthylpentan-2-ol
С	carbonyle	aldéhyde	3-méthylpentanal
d	carbonyle	cétone	5-éthyl - 2,4-diméthylheptan-3-one
е	carboxyle	Acide carboxylique	Acide 2-éthylpentanoïque
f	ester	ester	2-méthylbutanoate d'éthyl
g	amine	amine	N-méthyl-pentan-2-amine
h	amine	amine	N-méthyl-N-éthyl-butanamine
i	amide	amide	N-méthyl-3-méthylhexanamide

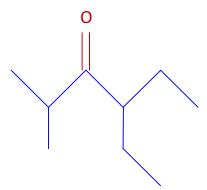
Exercice 14 p.105



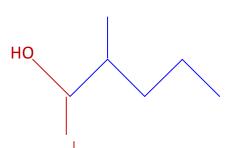
a : groupe caractéristique alcène fonction alcène



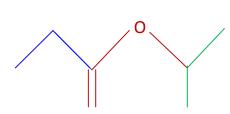
b : groupe caractéristique hydroxyle fonction alcool



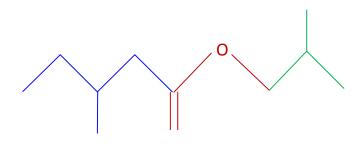
c : groupe caractéristique carbonyle fonction cétone



d : groupe caractéristique carboxyle fonction acide carboxylique



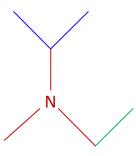
e : groupe caractéristique ester fonction ester



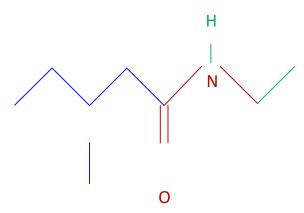
f : groupe caractéristique ester fonction ester

0

0



g : groupe caractéristique amine fonction amine



h : groupe caractéristique amide fonction amide