

CHAPITRE 8

Corrections

Exercices

Corrigé de l'exercice 1 — Lire et nommer

1. (a) : groupe **carbonyle** à l'intérieur de la chaîne — **cétone** ; (b) : groupe **carboxyle** — **acide carboxylique** ; (c) : groupe **amine** — **amine**.
2. (a) pentan-2-one (chaîne de 5, carbonyle en 2) ; (b) acide 3-méthylbutanoïque (carboxyle en 1, méthyle en 3) ; (c) propan-1-amine.
3. Un aldéhyde de même formule brute $C_5H_{10}O$: le **pentanal** (chaîne de 5 carbones, carbonyle en bout) —



Corrigé de l'exercice 2 — Le plexiglas

1. Le motif est $[-CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)-]$, de formule brute $C_5H_8O_2$.
2. Le groupe $-COOCH_3$ est un groupe **ester** (famille des esters) — porté par chaque motif de la chaîne.
3. La double liaison $C=C$ **s'ouvre** pour former les deux liaisons simples vers les motifs voisins : c'est une **addition** (répétée n fois).
4. $n = M/M_{\text{motif}} = 1,0 \times 10^5 / 100 = 1,0 \times 10^3$ motifs.

Corrigé de l'exercice 3 — Protocole aux rayons X

1. (ii) catalyseur : **vitesse** seulement (accélère sans changer l'état final). (iii) reflux : **vitesse** (température, facteur cinétique, sans perte de matière). (iv) distillation du produit : **rendement** — en retirant l'ester au fur et à mesure, Q_r est maintenu inférieur à K , le système évolue sans relâche dans le sens direct : la transformation limitée devient quasi totale.
2. Non : les proportions stœchiométriques laissent la transformation s'arrêter à l'équilibre. Introduire l'un des réactifs (le moins coûteux) **en excès** déplacerait l'état final vers les produits et améliorerait la conversion de l'autre. 3. À l'équilibre (K fini), une partie des réactifs reste non transformée : 67 %. L'élimination continue de l'ester (iv) empêche l'équilibre de s'établir : la conversion approche 100 %, aux pertes de manipulation près (95 %).

Corrigé de l'exercice 4 — La synthèse du paracétamol

1. L'anhydride est bien plus **réactif** : la transformation est **rapide** (5 min suffisent) et **totale** (pas d'équilibre, contrairement à l'estérification par l'acide, lente et limitée) —

deux arguments : vitesse et rendement.

2. $n(\text{para-aminophénol}) = 2,72/109 = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n(\text{anhydride}) = d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V/M = 1,08 \times 1,00 \times 3,5/102 = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol}$. Stœchiométrie 1 : 1 : le **para-aminophénol** est limitant.

3. $m_{\text{max}} = 2,50 \times 10^{-2} \times 151 = 3,8 \text{ g}$; $\eta = 2,9/3,8 = 0,77 = 77 \%$.

4. Le paracétamol est très soluble dans l'eau **chaude**, peu dans l'eau **froide** : on dissout le solide brut à chaud (les impuretés aussi), puis on refroidit — le paracétamol cristallise, tandis que les impuretés, **minoritaires**, restent dissoutes dans l'eau froide. On filtre : le solide recueilli est plus pur.

5. Une **CCM** (une seule tache, à la hauteur d'une référence de paracétamol) et une mesure de **température de fusion** au banc Kofler (un produit pur fond franchement à 171 °C ; un produit impur fond plus bas, sur une plage étalée).

6. Le rendement non arrondi vaut

$$\eta = \frac{m M_{\text{para-aminophénol}}}{m_0 M_{\text{paracétamol}}} = \frac{2,90 \times 109}{2,72 \times 151} = 0,7696.$$

L'incertitude-type vaut

$$u(\eta) = 0,7696 \sqrt{\left(\frac{0,05}{2,90}\right)^2 + \left(\frac{0,01}{2,72}\right)^2} = 0,0136.$$

Arrondie par excès à un chiffre significatif, elle vaut 0,02 ; la valeur s'arrête au même rang :

$$\boxed{\eta = 0,77 \pm 0,02 = (77 \pm 2) \%}$$

Les deux incertitudes proviennent de la notice de la balance ; celle sur la masse finale, plus grande en valeur relative, domine ici.

Corrigé de l'exercice 5 — Flèches courbes

1. Donneur : le **doublet de la double liaison C=C** (site riche) ; accepteur : l'ion H^+ (charge +, site pauvre). La flèche part du doublet liant C=C vers H^+ : elle matérialise la formation de la liaison C-H. 2. Un **carbocation** — un **intermédiaire réactionnel** : il se forme puis est consommé par l'étape suivante, si bien qu'il n'apparaît pas dans le bilan (qui ne montre que ce qui survit).

3. Donneur : un **doublet non liant de l'oxygène** de l'eau ; accepteur : le **carbone chargé +** (sa lacune électronique). La flèche part d'un doublet non liant de O et pointe vers ce carbone : elle rend compte de la liaison O-C du produit donné — où l'oxygène, ayant engagé son doublet, porte désormais la charge +.

4. La flèche qui part du doublet non liant de l'eau libre forme une liaison **O-H** (l'eau capte l'atome d'hydrogène) ; la flèche partie du **doublet liant O-H** de l'oxonium le replie sur l'oxygène chargé : cette liaison **se rompt**, et c'est l'oxygène qui emporte le doublet (il retrouve sa neutralité). Produits : le **butan-2-ol** et un ion **oxonium** H_3O^+ .

5. En sommant les trois étapes, le carbocation et l'alcool protoné intermédiaires s'éliminent, et H^+ — consommé à l'étape 1, restitué à l'étape 3 (sous forme H_3O^+) — disparaît du bilan : but-2-ène + $H_2O \longrightarrow$ butan-2-ol. C'est un **catalyseur** — le mécanisme est la démonstration microscopique de la définition du chapitre 7.

Corrigé de l'exercice 6 — Coupler sans se tromper

1. Quatre dipeptides : A-A, B-B, A-B et B-A (l'ordre compte : c'est le carboxyle de l'un qui se lie à l'amine de l'autre).

2. L'agent de couplage ne choisit pas : les quatre couplages sont possibles. Dans un modèle très simplifié, le produit visé ne représente qu'un **quart** environ du mélange — rendement médiocre et purification difficile.

3. *Protéger* : l'**amine de A** (pour que son carboxyle reste le seul site acide réactif) et le **carboxyle de B** (pour que son amine reste le seul site basique réactif) ; *réagir* : le couplage ne peut plus former que A-B ; *déprotéger* : restaurer l'amine de A et le carboxyle de B.

4. Les systèmes biologiques obtiennent cette sélectivité grâce à des enzymes et à des machines moléculaires très spécifiques. Ces catalyseurs biologiques reconnaissent finement leurs réactifs et favorisent le bon couplage, dans le bon ordre — sans groupe protecteur.

Corrigé de l'exercice 7 — Deux voies industrielles vers l'ibuprofène

1. Le procédé BHC divise le nombre d'étapes par deux, double environ l'utilisation des atomes et supprime presque les déchets salins. Il valorise en outre l'acide éthanoïque formé.

2. Un catalyseur ouvre un chemin réactionnel différent et peut améliorer la vitesse et la sélectivité : moins d'étapes ou de réactifs stœchiométriques sont alors nécessaires, donc moins de matière finit en sous-produits. Ici, les trois étapes catalytiques remplacent six étapes stœchiométriques.

3. Cette valeur décrit l'**utilisation des atomes** lorsque le sous-produit est valorisé ; elle compare la destination des atomes des réactifs. Le rendement compare, lui, la quantité de produit réellement isolée à la quantité maximale. Un procédé peut avoir une bonne économie d'atomes et perdre du produit lors du traitement.

4. Le HF reste toxique et corrosif : un faible rejet ne supprime pas le danger pour les opérateurs en cas de fuite ou de contact. Écoresponsable ne signifie donc pas inoffensif.

5. Le procédé BHC est globalement préférable : il est deux fois plus court, utilise environ deux fois mieux les atomes et évite l'essentiel des sels aqueux. La catalyse et la valorisation de l'acide éthanoïque expliquent une grande part de ce gain. Son point faible est le HF, très dangereux. L'avantage n'est conservé que si ce catalyseur-solvant reste confiné et si son recyclage supérieur à 99,9 % est effectivement maintenu.

Corrigé — Exercice de réflexion — « Arôme naturel » contre « arôme de synthèse »

La molécule est la même : un acétate d'isoamyle extrait d'une banane et un acétate d'isoamyle fabriqué au laboratoire ont les mêmes atomes, les mêmes liaisons et les mêmes propriétés. La différence de goût vient du **reste** : l'arôme naturel de banane est un **mélange** de dizaines d'espèces minoritaires (autres esters, aldéhydes...) qui accompagnent l'acétate d'isoamyle, alors que l'arôme de synthèse est souvent l'espèce **pure**. Quant à l'idée reçue : la sécurité d'une espèce chimique dépend de sa **structure et de sa dose**, pas de son origine. La nature produit des substances extrêmement toxiques (toxine botulique, ricine...), et une molécule de synthèse peut sortir d'un procédé contrôlé et purifié. « Naturel » n'est ni un argument chimique, ni un argument sanitaire : c'est d'abord un argument marketing.

Corrigé — Problème de Fermi — Les chaînes d'une bouteille

Une bouteille vide pèse quelques dizaines de grammes, soit $m \sim 10^1$ g. Le motif a une masse molaire $M_{\text{motif}} = 192 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \sim 10^2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Avec $n \sim 10^3$ motifs par chaîne :

$$M_{\text{chaîne}} = n \cdot M_{\text{motif}} \sim 10^5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

En arrondissant aussi N_A à la puissance de dix la plus proche, $N_A \sim 10^{24} \text{ mol}^{-1}$:

$$N \sim \frac{m}{M_{\text{chaîne}}} \cdot N_A \sim \frac{10^1}{10^5} \times 10^{24} = 10^{20} \text{ chaînes}.$$

Une bouteille contient donc de l'ordre de **cent milliards de milliards de chaînes** de PET. Le détail exact dépend de la masse et de la longueur moyenne des chaînes ; l'ordre de grandeur est l'information recherchée.

E.C.E. — Exploitation

1. Vitesse : le chauffage à reflux (température, facteur cinétique, sans perte), l'APTS (catalyseur), l'acide éthanoïque introduit en excès (concentration). L'**excès d'acide** optimise aussi le **rendement** : à l'état final $Q_r = K$, l'excédent d'acide au dénominateur impose plus d'ester au numérateur — l'équilibre est déplacé, l'alcool limitant est mieux converti.

2. $n_{\text{alcool}} = d \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V / M = 0,81 \times 1,00 \times 8,0 / 88 = 7,4 \times 10^{-2} \text{ mol}$; $n_{\text{acide}} = 1,05 \times 1,00 \times 10,0 / 60 = 1,75 \times 10^{-1} \text{ mol}$: **l'alcool est limitant** (stœchiométrie 1 : 1).

3. $m_{\text{max}} = n_{\text{alcool}} \times M_{\text{ester}} = 7,4 \times 10^{-2} \times 130 = 9,6 \text{ g}$, d'où

$$\eta = \frac{6,7}{9,6} = 0,70 = 70 \text{ \%}.$$

4. L'ester ($d = 0,87$) est moins dense que l'eau salée ($d \simeq 1,1$) : la phase organique est la phase **supérieure**. L'eau **salée** relargue l'ester (sa solubilité y est encore plus

faible : on en perd moins); **glacée**, elle fige l'évolution du prélèvement — dilution et refroidissement, les deux facteurs cinétiques de la trempe (chapitre 7).

5. Le dépôt S donne une **tache unique, à la hauteur de la référence R** : le produit de la synthèse est bien l'acétate d'isoamyle (deux taches à même hauteur, dans les mêmes conditions : même espèce — fiche **O7**). Et **aucune tache à la hauteur de A** : l'alcool restant a été éliminé par le traitement — aucune impureté n'est visible sur cette CCM. Sur le spectre IR, on attend la bande intense du **C=O d'ester** vers 1740 cm^{-1} . On attend aussi l'**absence** de la bande O-H de l'alcool vers $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ et de la bande très large O-H de l'acide vers $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, ce qui est cohérent avec la CCM. *(Pour les curieux : avec $K = 4$ et cet excès d'acide, l'équilibre seul autoriserait $\eta \simeq 87\%$ — l'écart à 70% mesure les pertes du traitement et l'équilibre pas tout à fait atteint en 30 min.)*