

Partie Comprendre : Lois et modèles

CHAP 12-EXOS Transformations en chimie organique : Aspect microscopique

Exercices résolus p 311-312 N° 1 à 4

Exercices p 313 à 322 N° 6-9-13-14 (niveau 2)-15-18-22

6 Déterminer la polarisation d'une liaison

On considère les molécules dont les formules sont données ci-dessous :

a. hydrure de lithium $\text{Li}-\text{H}$; b. phosphine $\text{H}-\text{P}-\text{H}$;

c. sulfure de dihydrogène $\text{H}-\text{S}-\text{H}$.

1. Quelles sont les liaisons polarisées?

2. Lorsque les liaisons sont polarisées, déterminer le signe des charges partielles des atomes liés, puis recopier la formule des molécules correspondantes en indiquant les charges portées par chacun des atomes.

3. Quelle est la liaison la plus polarisée? Justifier.

Données : électronégativité : H : 2,2; Li : 1,0; P : 2,2; S : 2,6.

1. Les liaisons H-Li et H-S sont polarisées, car les électronégativités des atomes liés sont différentes.

2.

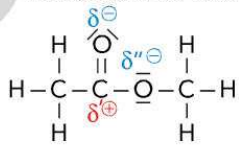


3. La liaison la plus polarisée est la liaison lithiumhydrogène, car la différence d'électronégativité entre les deux atomes liés est la plus importante.

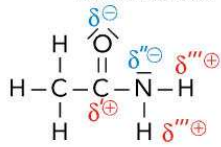
9 Rechercher des sites donneurs ou accepteurs

On donne les représentations de Lewis de :

- l'éthanoate de méthyle



- l'éthanamide



1. a. Justifier le signe des charges partielles des atomes.
- b. Les autres atomes de carbone de l'éthanoate d'éthyle portent-ils des charges partielles? Pourquoi?
2. Pour chacune de ces molécules, identifier :
 - a. le (ou les) sites donneur(s) de doublet d'électrons;
 - b. le (ou les) sites accepteur(s) de doublet d'électrons.

Electronégativité du C : 2,5

Electronégativité de H : 2,2

Electronégativité de O : 3,5

Electronégativité de N : 3

1.a. Dans la molécule d'éthanoate de méthyle,

Electronégativité du C : 2,5

Electronégativité de O : 3,5

O étant + electro- que C il porte une charge δ^-

Pour C c'est donc l'inverse :

C étant - electro- que O il porte une charge δ^+

Dans la molécule d'éthanamide,

Electronégativité du C : 2,5

Electronégativité de H : 2,2

Electronégativité de O : 3,5

Electronégativité de N : 3

O étant + electro- que C il porte une charge δ^-

C étant - electro- que O il porte une charge δ^+

N étant + electro- que H il porte une charge δ^-

H étant - electro- que N il porte une charge δ^+

b. Pour les autres C et H

Electronégativité du C : 2,5

Electronégativité de H : 2,2

La différence n'est pas assez grande pour avoir une polarisation

22.a. et b.

Les sites δ^- sont donneurs d'électrons

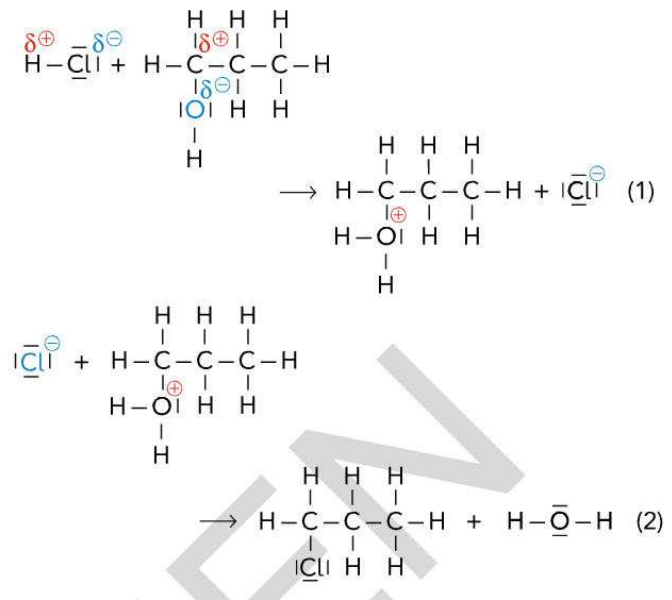
Les sites δ^+ sont accepteurs d'électrons

13 Expliquer la formation et la rupture de liaisons

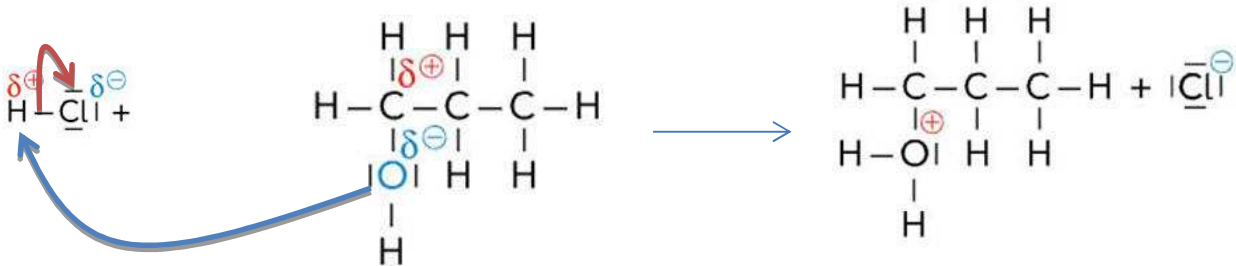
Le mécanisme de la réaction entre le propan-1-ol et l'acide chlorhydrique est donné ci-après dans les équations (1) et (2).

Recopier les équations de ces étapes.

Représenter par des flèches courbes le mouvement des doublets d'électrons expliquant la formation et la rupture des liaisons.



Pour la 1 :



cf cours

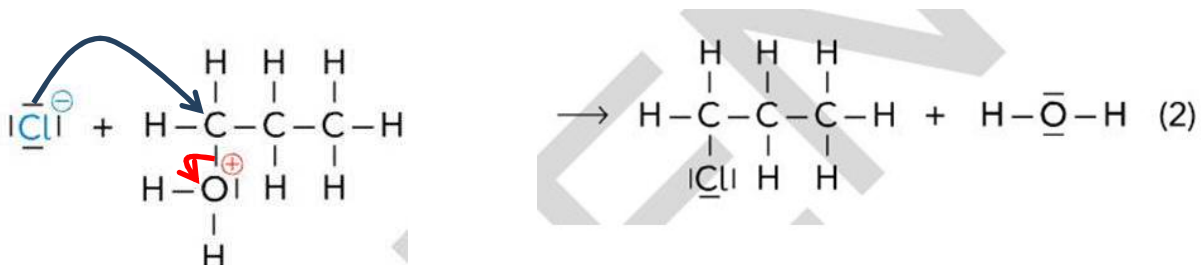
Méthode dans le cas de d'un doublet non liant

- Le **transfert** du doublet d'électrons de valence se schématise entre ces sites donneur et accepteur par une flèche **courbe** issue du doublet non liant et pointant vers un atome accepteur

Méthode dans le cas de la liaison covalente polarisée

- Lors de la rupture d'une liaison, le transfert du doublet d'électrons se schématise par une flèche **courbe** issue de la liaison rompue et pointant vers l'atome le plus électro-négatif de celle-ci.

Pour la 2 :



14 À chacun son rythme

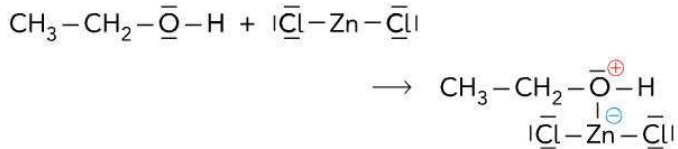
AP

COMPÉTENCES Raisonner; modéliser; rédiger.

Cet exercice est proposé à deux niveaux. Dans un premier temps, essayer de résoudre l'exercice de niveau 2. En cas de difficultés, passer au niveau 1.

La réaction entre l'éthanol et le chlorure de zinc ZnCl_2 , en présence d'acide chlorhydrique, se fait en plusieurs étapes et permet de préparer du chloroéthane.

La première étape a pour équation :



Niveau 2 (énoncé compact)

À l'aide de flèches courbes, justifier les modifications de liaisons qui ont lieu.

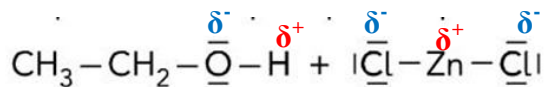
Niveau 1 (énoncé détaillé)

1. Quelles sont les liaisons polarisées dans les deux réactifs ?
2. Déterminer les signes des charges partielles portées par les atomes formant ces liaisons.
3. Identifier le site donneur et le site accepteur mis en jeu dans les réactifs.
4. Représenter, par une (des) flèche(s) courbe(s), le mouvement du (des) doublet(s) d'électrons permettant d'expliquer la (les) modification(s) de liaison(s) observée(s).

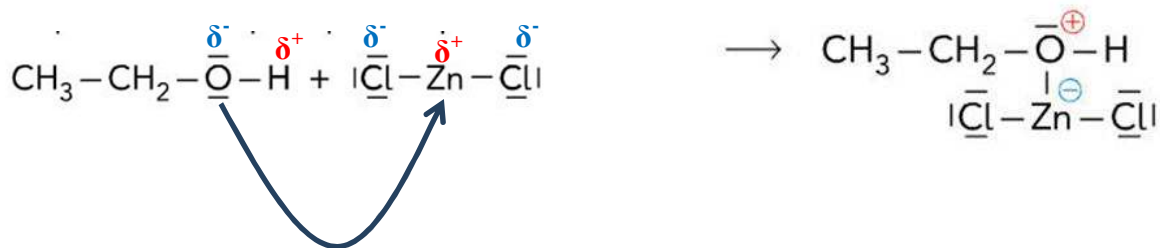
Données :

électronégativités : H : 2,2; C : 2,5; O : 3,4; Cl : 3,2; Zn : 1,7.

1. On met les δ^- et les δ^+ autour des liaisons qui nous intéressent en regardant les électronégativités



2. On met les flèches pour former le produit



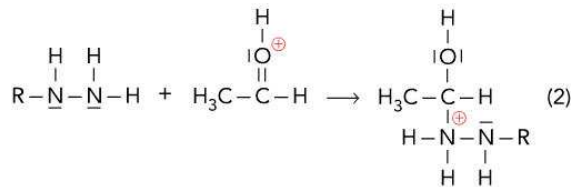
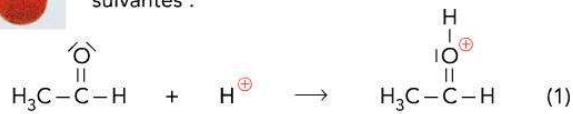
15 Test à la 2,4-DNPH

COMPÉTENCES Raisonner ; modéliser.



Le test à la 2,4-DNPH, notée $R-NH-NH_2$, est caractéristique des aldéhydes et des cétones. La réaction se fait en plusieurs étapes.

Avec l'éthanal comme composé carbonyle, les équations des deux premières étapes sont les suivantes :

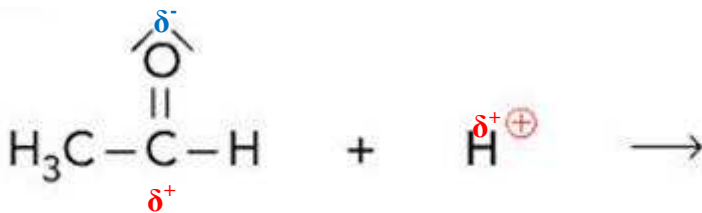


Pour chacune des étapes ci-dessus :

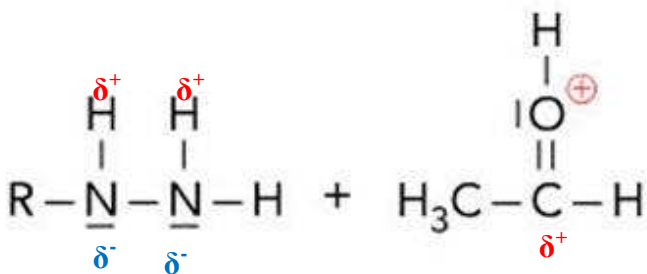
1. Identifier les sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons dans les réactifs.
2. Recopier l'équation, puis représenter, par des flèches courbes, le mouvement des doublets d'électrons permettant d'expliquer la formation et la rupture des liaisons.

Données : électronégativités :
H : 2,2 ; C : 2,5 ; O : 3,4 ; N : 3,0.

1. Sites δ^- et δ^+ Pour la 1.



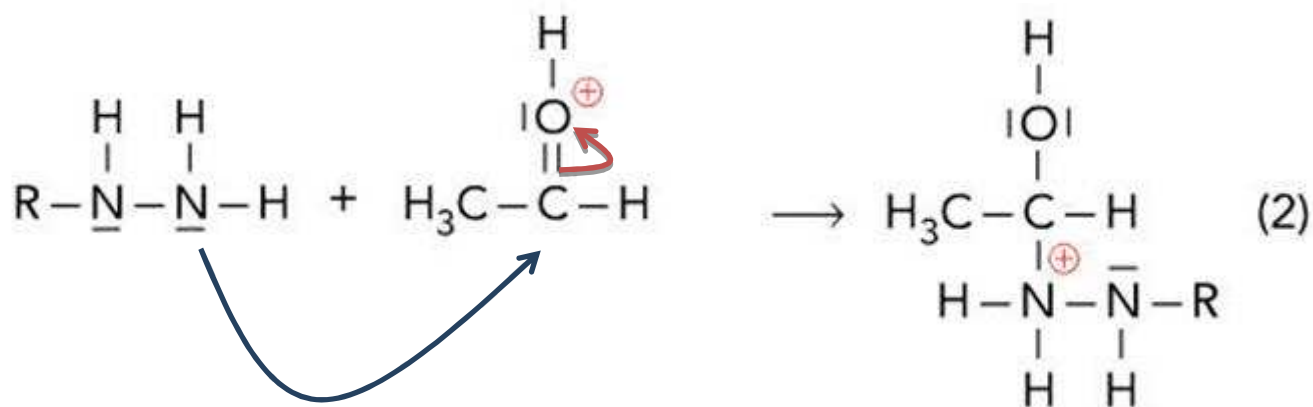
1. Sites δ^- et δ^+ Pour la 2.



2. Flèches pour la 1.



2. Flèches pour la 2.



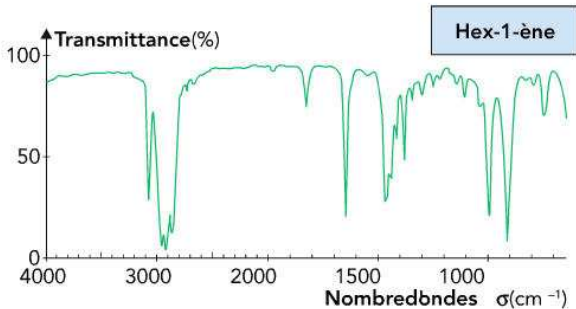
18 Bac Hydratation de l'hex-1-ène

COMPÉTENCES Extraire des informations; raisonner; calculer; modéliser.

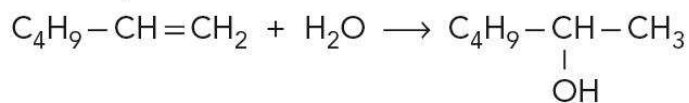
On chauffe à reflux un mélange obtenu en ajoutant un volume $V = 20$ mL d'hex-1-ène à une solution aqueuse d'acide sulfurique.

Après lavage, séchage et distillation, une masse $m = 8,22$ g d'hexan-2-ol est obtenue.

- Écrire l'équation de la réaction entre l'eau et l'hex-1-ène.
 - À quelle catégorie de réactions appartient-elle?
 - Quelle modification de structure s'est produite au cours de cette réaction?
2. Les spectres IR de l'hex-1-ène et du produit obtenu sont donnés ci-dessous. Comment permettent-ils de vérifier que l'alcène de départ a été hydraté?



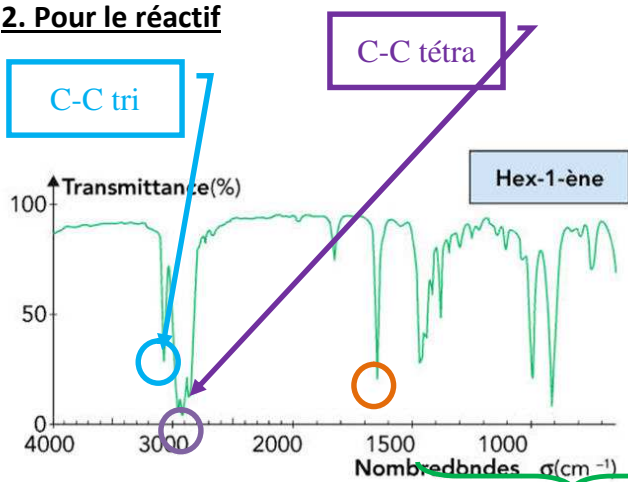
1.a. Equation de la réaction



b. C'est une réaction d'addition

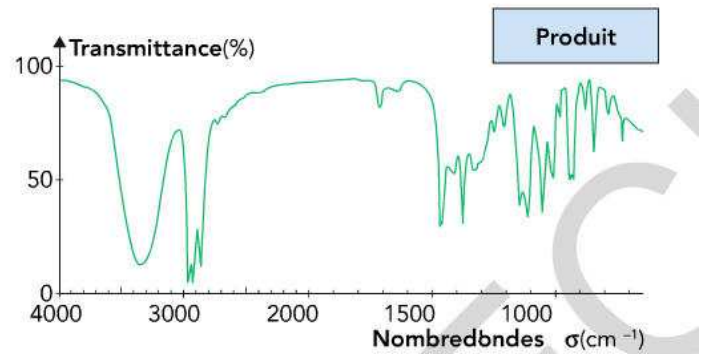
c. Au cours de cette réaction, un changement de groupe caractéristique (rupture double liaison) se produit.

2. Pour le réactif

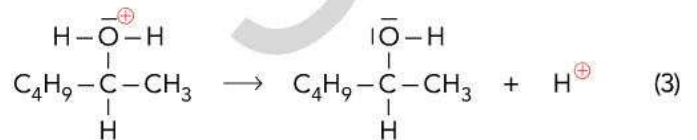
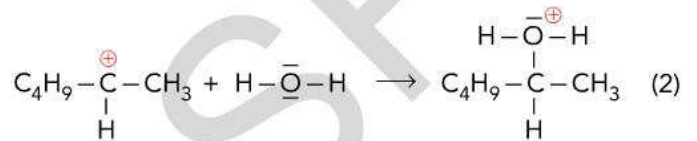


Empreinte digitale

Empreinte digitale



3. Le mécanisme réactionnel de l'hydratation de l'hex-1-ène est donné ci-dessous :



Pour les étapes (1) et (2) :

a. Identifier les sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons dans les réactifs.

b. Recopier l'équation, puis représenter, par des flèches courbes, le mouvement des doublets d'électrons permettant d'expliquer la formation et la rupture de liaisons observées.

c. Représenter la flèche courbe qui permet d'expliquer la rupture de liaison qui a lieu lors de l'étape (3).

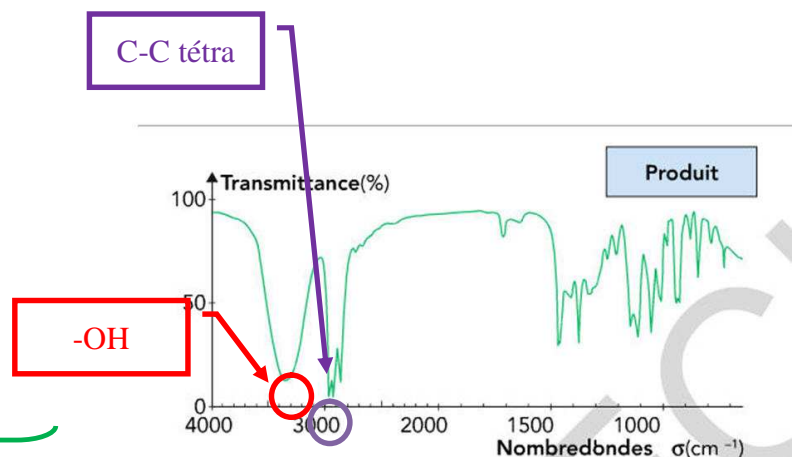
4. Quel est le rôle joué par les ions hydrogène apportés par l'acide sulfurique ?

5. L'hexan-2-ol est-il chiral? Si oui, donner la représentation de Cram de ses deux énantiomères.








6. Déterminer le rendement de cette synthèse.


Données : densité de l'hex-1-ène : $d = 0,67$;

fiche n° 11B, p. 594.



B Groupes caractéristiques et bandes d'absorption en infrarouge (IR)


Fonction	Alcool	Aldéhyde	Cétone	Acide carboxylique	Alcène	Ester	Amine	Amide
Groupe caractéristique	-O-H Hydroxyle	 Carbonyle	 Carbonyle	 Carboxyle	 Alcène	 Ester	 Amine	 Amide

Liaison	Nombre d'ondes σ (cm ⁻¹)	Intensité ⁽¹⁾	Liaison	Nombre d'ondes σ (cm ⁻¹)	Intensité ⁽¹⁾
O-H _{libre} ⁽²⁾	3580-3650	F; fine	C=O _{ester}	1700-1740	F
 O-H _{lié} ⁽²⁾	3200-3400	F; large	C=O _{aldéh. cétone}	1650-1730	F
N-H	3100-3500	M	C=O _{acide}	1680-1710	F
C _{tri} -H ⁽³⁾	3000-3100	M	C=C	1625-1685	M
C _{tri} -H _{aromat.} ⁽⁴⁾	3030-3080	M	C=C _{aromat.}	1450-1600	M
C _{tét} -H ⁽⁵⁾	2800-3000	F	C _{tét} -H	1415-1470	F
C _{tri} -H _{aldéhyde}	2750-2900	M	C _{tét} -O	1050-1450	F
O-H _{acide carb.}	2500-3200	F; large	C _{tét} -C _{tét}	1000-1250	F

(1) L'intensité traduit l'importance de l'absorption : F : forte ; M : moyenne.

(2) O-H_{libre} : sans liaison hydrogène ; O-H_{lié} : avec liaison hydrogène.

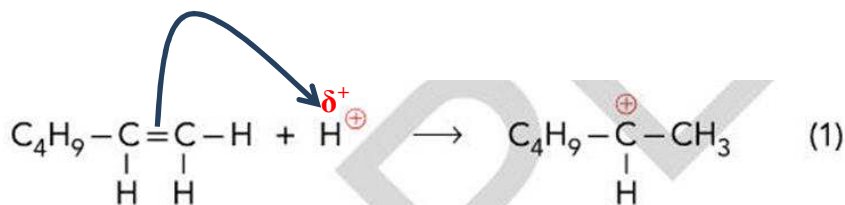
(3) C_{tri} : correspond à un carbone trigonal (engagé dans une double liaison).

(4) **aromat.** : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène  ou ses dérivés.

(5) C_{tét} : correspond à un carbone tétragonal (engagé dans quatre liaisons simples).

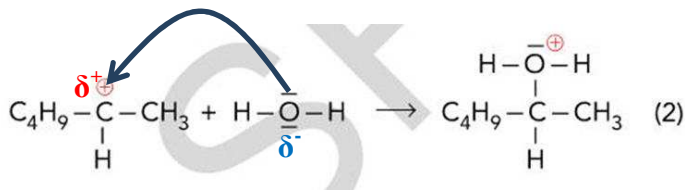
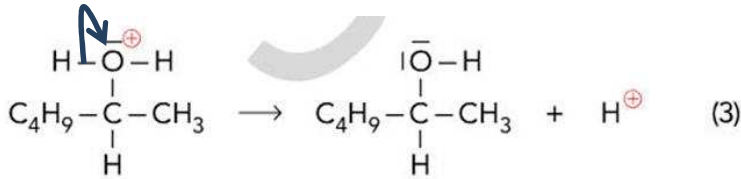
L'apparition de la bande d'absorption large et forte de la liaison O-H, entre 3 300 et 3 400 cm⁻¹, et la disparition de la bande d'absorption de la liaison tri C-H, vers 3 100 cm⁻¹, et de la bande d'absorption de la liaison C=C, vers 1 650 cm⁻¹, permettent de vérifier que l'alcène de départ a été hydraté.

3. Pour la réaction 1.



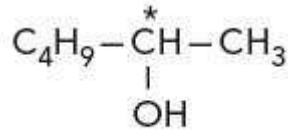
4.4. Méthode dans le cas d'une double liaison

Dans une double liaison C=C d'un alcène, l'un des atomes joue le rôle de site donneur et l'autre celui de site accepteur.

Pour la réaction 2.**4. Pour la réaction 3.**

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.

5. 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 :

**6. Rendement de la synthèse**

TA

	$\text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}=\text{CH}_2$	+ H_2O	$\rightarrow \text{C}_4\text{H}_9-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$
El x = 0	$n_0(\text{ène}) =$		$n_0(\text{ol}) = 0$
EC x	$n(\text{ène}) =$ $n_0(\text{ène}) - x$		$n(\text{ol}) = x$
EF x_f	$n_f(\text{ène}) =$ $n_0(\text{ène}) - x_f$		$n_f(\text{ol}) = x_f$

Calcul de $n_0(\text{ène})$

on a $d = \frac{\rho_{\text{ène}}}{\rho_{\text{eau}}}$

$\rho_{\text{ène}}$ (g.mL⁻¹)

ρ_{eau} (g.mL⁻¹)

$$0,67 = \frac{\rho_{\text{ène}}}{1}$$

$$\rho_{\text{ène}} = 0,67 \text{ g.mL}^{-1}$$

Or

$$\rho_{\text{ène}} = \frac{m_{\text{ène}}}{V} \quad m_{\text{ène}} = \rho_{\text{ène}} \cdot V$$

mL

Or

$$n_0(\text{ène}) = \frac{m_{\text{ène}}}{M_{\text{ène}}}$$

D'où :

$$n_0(\text{ène}) = \frac{m_{\text{ène}}}{M_{\text{ène}}} = \frac{\rho_{\text{ène}} \cdot V}{M_{\text{ène}}}$$

A.N.

$$n_0(\text{ène}) = \frac{0,67 \cdot 20}{4 \cdot 12 + 9 + 12 + 1 + 12 + 2} = 0,16 \text{ mol.}$$

Calcul de x_f si la réaction est totale

$$n_0(\text{ène}) - x_f = 0$$

$$x_f = n_0(\text{ène}) = 0,16 \text{ mol.}$$

Calcul de x_f en pratique

$$n_f(\text{ol}) = x'_f$$

$$x'_f = \frac{m_{\text{ol}}}{M_{\text{ol}}} = \frac{8,22}{6 \cdot 12 + 14 + 16} = 8,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Calcul du rendement :

$$r = \frac{x_{f\text{pratique}}}{x_{f\text{théorique}}} = \frac{8,06 \cdot 10^{-2}}{0,16} \cdot 100 = 50,4 \%$$

22 Bac Synthèse d'un arôme

COMPÉTENCES Raisonner ; modéliser ; calculer.

L'éthanoate de butyle est utilisé comme arôme alimentaire. Il peut être obtenu par réaction entre le butan-1-ol et l'acide éthanoïque.

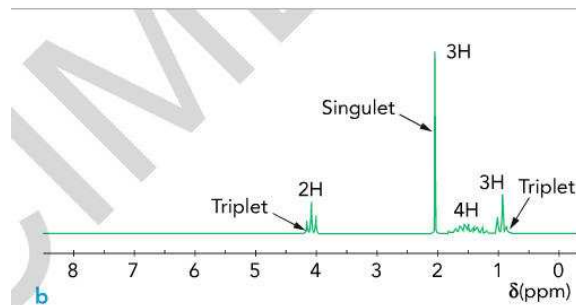
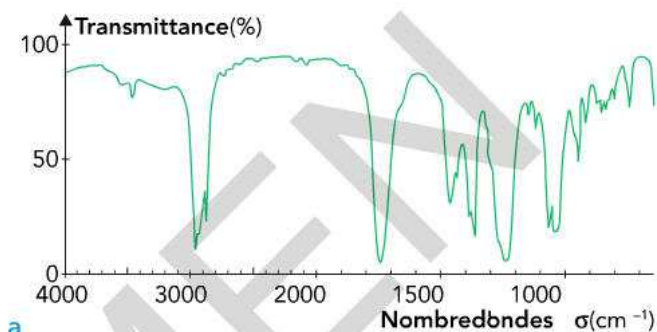
1. a. Quelle est la fonction chimique de l'éthanoate de butyle ?

b. Écrire les formules des espèces mises en jeu dans la réaction, puis l'équation de la réaction sachant qu'il se forme également de l'eau.

c. À quelle catégorie de réaction appartient-elle ?

2. On fait réagir des quantités d'alcool (ol) et d'acide éthanoïque (ac) telles que : $n_0(\text{ol}) = n_0(\text{ac}) = 0,10 \text{ mol}$. On obtient un volume $V = 9,9 \text{ mL}$ d'éthanoate de butyle. Quel est le rendement de la synthèse ?

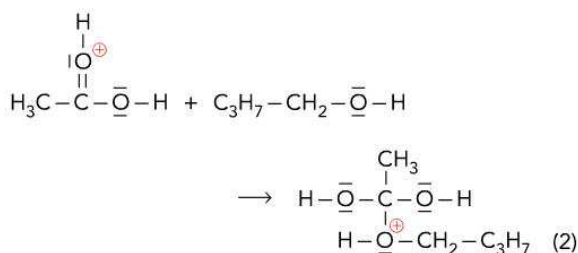
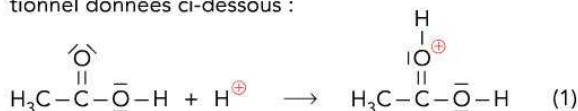
3. Les spectres IR et de RMN de l'éthanoate de butyle sont donnés ci-dessous :



a. Le spectre IR permet-il de justifier que le produit obtenu est celui attendu ?

b. Attribuer les signaux du spectre de RMN.

4. Pour les deux premières étapes du mécanisme réactionnel données ci-dessous :

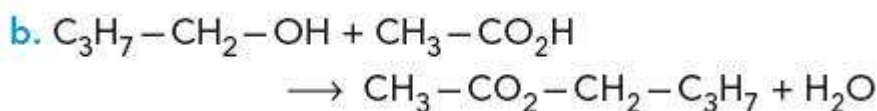


a. Identifier les sites donneurs et accepteurs de doublet d'électrons dans les réactifs.

b. Recopier l'équation, puis représenter, par des flèches courbes, le mouvement des doublets d'électrons intervenant dans ce mécanisme.

Données : Éthanoate de butyle : densité $d = 0,88$;
Fiche n° 11, p. 594 et 595.

1. a. Une fonction ester.



c. La réaction est une réaction de substitution.

2. Calcul du rendement de la synthèse

TA

	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CO}_2\text{H}$	\rightarrow	$\text{CH}_3-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_3\text{H}_7$	H_2O
EI x = 0	$n_0(\text{ol}) = 0,1$	$n_0(\text{ac}) = 0,1$		$n_0(\text{es}) = 0$	$n_0(\text{eau}) = 0$
EC x	$n(\text{ol}) =$ $n_0(\text{ol}) - x$	$n(\text{ac}) =$ $n_0(\text{ac}) - x$		$n(\text{es}) =$ x	$n(\text{eau}) =$ x
EF x_f	$n_f(\text{ol}) =$ $n_0(\text{ol}) - x_f$	$n_f(\text{ac}) =$ $n_0(\text{ac}) - x_f$		$n_f(\text{es}) =$ x_f	$n_f(\text{eau}) =$ x_f

Calcul de x_f si la réaction est totale- Pour l'Alcool :

$$n_0(\text{ol}) - x_f = 0$$

$$x_f = 0,1 \text{ mol.}$$

- Pour l'acide :

$$n_0(\text{ac}) - x_f = 0$$

$$x_f = 0,1 \text{ mol.}$$

D'où :

$$x_f = 0,1 \text{ mol.}$$

Calcul de $n_f(\text{es})$ si la réaction est totale, en théorie donc

$$n_f(\text{es}) = x_f = 0,1 \text{ mol.}$$

Calcul de $n_f(\text{es})$ en pratique

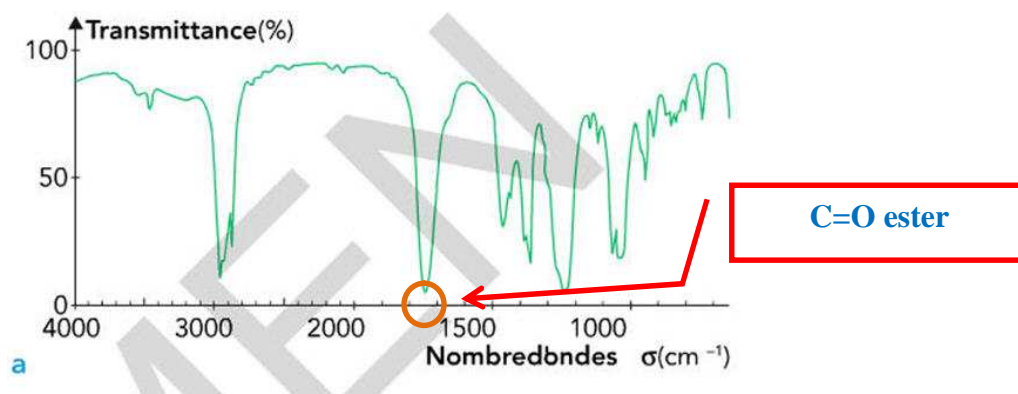
$$n_f(\text{es}) = \frac{m_{es}}{M_{es}} = \frac{\rho_{es} \cdot V}{M_{es}} \text{ (cf exo avant pour le détail)}$$

A.N.

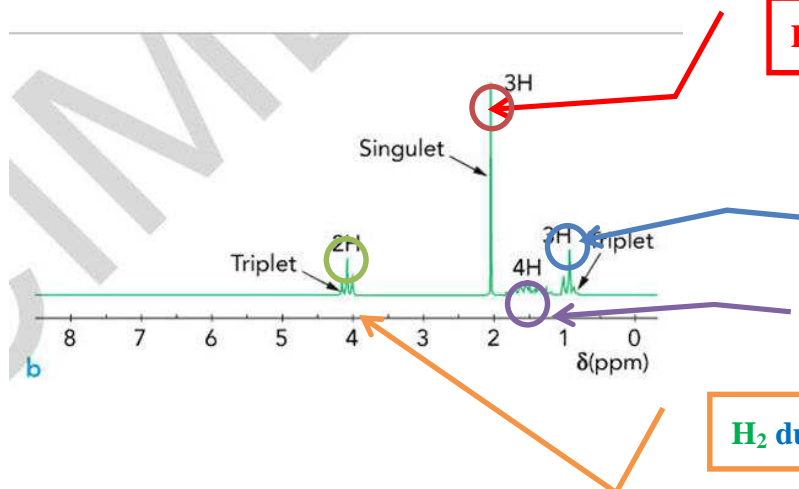
$$n_f(\text{es}) = \frac{0,88,9,9}{12+3+12+32+12+2+3 \cdot 12+7} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.}$$

Calcul du rendement :

$$r = \frac{x_{f\text{pratique}}}{x_{f\text{théorique}}} = \frac{7,5 \cdot 10^{-2}}{0,1} \cdot 100 = 75 \%$$

3.a. Pour le IR

b. Pour le RMN

H₃ du groupe CH₃H₃ du groupe CH₃H₂ du groupe CH₂H₂ du groupe CH₂c Déplacements chimiques δ des protons en RMN

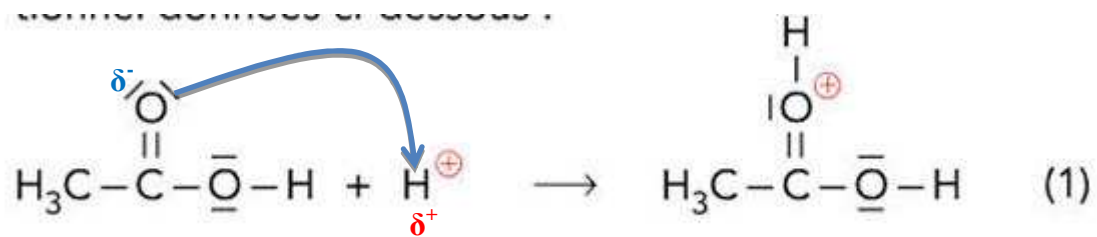
Méthyle -CH ₃		Méthylène -CH ₂ -		Méthyne -CH-	
Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
CH ₃ -C	0,9	C-CH ₂ -C	1,3	C-CH-C	1,5
CH ₃ -C-O	1,4	C-CH ₂ -C (cycle)	1,5	C-CH=C-O	2,0
CH ₃ -C=C	1,6	C-CH ₂ -C-O	1,9	C-CH-Ar	3,0
CH ₃ -Ar ⁽¹⁾	2,3	C-CH ₂ -C=C	2,3	C-CH-CO-R	2,7
CH ₃ -CO-R ⁽²⁾⁽³⁾	2,2	C-CH ₂ -Ar	2,7	C-CH-O-R	3,7
CH ₃ -CO-Ar	2,6	C-CH ₂ -CO-R	2,4	C-CH-O-H	3,9
CH ₃ -CO-O-R	2,0	C-CH ₂ -CO-O-R	2,2	C-CH-O-CO-R	4,8
CH ₃ -CO-O-Ar	2,4	C-CH ₂ -O-R	3,4	C-CH-N	2,8
CH ₃ -CO-N-R	2,0	C-CH ₂ -O-H	3,6	C-CH-Cl	4,0
CH ₃ -O-R	3,3	C-CH ₂ -O-Ar	4,3	C-CH-C-Cl	1,6
CH ₃ -OH	3,4	C-CH ₂ -O-CO-R	4,1	C-CH-Br	3,6
CH ₃ -O-Ar	3,8	C-CH ₂ -N	2,5	C-CH-C-Br	1,7
CH ₃ -O-CO-R	3,7	C-CH ₂ -C=C-CO	2,4	C-CH-I	4,2
CH ₃ -N	2,3	C-CH ₂ -Cl	3,4	C-CH-C-I	1,9
CH ₃ -C=C-CO	2,0	C-CH ₂ -C-Cl	1,7	C-CH-C≡N	2,7
CH ₃ -Cl	3,0	C-CH ₂ -Br	3,3		
CH ₃ -C-Cl	1,5	C-CH ₂ -C-Br	1,7		
CH ₃ -Br	2,7	C-CH ₂ -I	3,1		
CH ₃ -C-Br	1,7	C-CH ₂ -C-I	1,8		
CH ₃ -I	2,2	-CH ₂ -C≡N	2,3		
CH ₃ -C-I	1,9	C-CH ₂ -C-C=C	1,5		
CH ₃ -C≡N	2,0	-CO-CH ₂ -Ar	3,8		

Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)	Proton	δ (ppm)
-C=CH ₂	5,3	R-CO-H	9,9	-C=C-OH	11-17
-C=CH-	5,1	Ar-CO-H	9,9	R-OH	0,5-5,5
C ₆ H ₆	7,2	H-CO-O	8,0	Ar-OH	4,2-7,1
Ar-H	7,0-9,0	H-CO-N	8,0	R-NH-	0,6-5
R-C≡C-H	3,1	-CO-OH	8,5-13	R-CO-NH-	5-8,5

(1) Ar : désigne un composé avec un cycle aromatique comme le benzène ou ses dérivés.

(2) R : désigne un radical alkyle comme les radicaux méthyle -CH₃, éthyle -C₂H₅, etc.

(3) -CO- : désigne le groupe C=O, présent dans les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les esters, les amides, les anhydrides d'acides, etc.

4.a. et b. pour la 1 :4.a. et b. pour la 2 :