

Exercices

Exercices d'application

5 minutes chrono !

1. Mots manquants

- a. aldéhydes ; cétones
- b. cétone
- c. primaire
- d. acide carboxylique
- e. H^+ ; HO^-
- f. amorphes ; plastiques ; organisés
- g. nanochimie

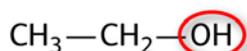
2. QCM

- a. Acide carboxylique.
- b. Carbonyle.
- c. De l'éthanal.
- d. Secondaire.
- e. $C_6H_5CO_2H$.
- f. $r = 0,75$.
- g. Réagissent avec les molécules du vivant.
- h. Un matériau organisé.

Mobiliser ses connaissances

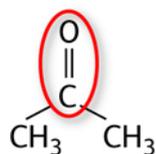
Aldéhydes, cétones et acides carboxyliques (§1 à 4 du cours)

3. a.



Groupe hydroxyle ; classe des alcools.

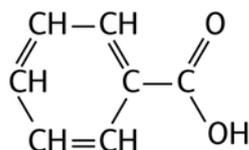
b.



Groupe carbonyle ; classe des cétones.

Remarque : l'atome de carbone du groupe caractéristique n'est lié à aucun atome d'hydrogène H ; il s'agit donc d'une cétone et non d'un aldéhyde.

7. B est le produit de l'oxydation ménagée d'un aldéhyde : la chaîne carbonée est donc préservée ; le produit est un acide carboxylique, il possède le groupe caractéristique carboxyle COOH.

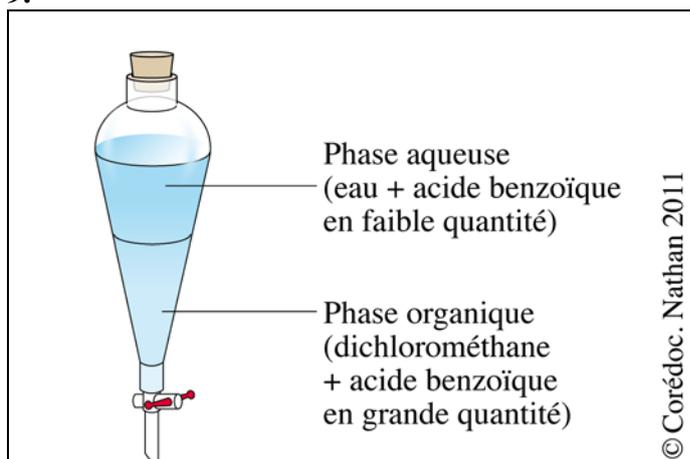


© Corédoc. Nathan 2011

8. a. $\text{CF}_3\text{-CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CF}_3\text{-CO}_2^- + \text{H}^+$

b. la transformation est totale (c'est un acide fort, donnée qui n'est pas nécessaire aux élèves) donc $c = n/V = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La solution contient plus d'ion H^+ que d'ions HO^- (qu'on suppose ici en concentration nulle). Donc la solution est acide.

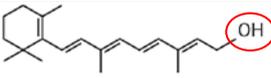
9.



© Corédoc. Nathan 2011

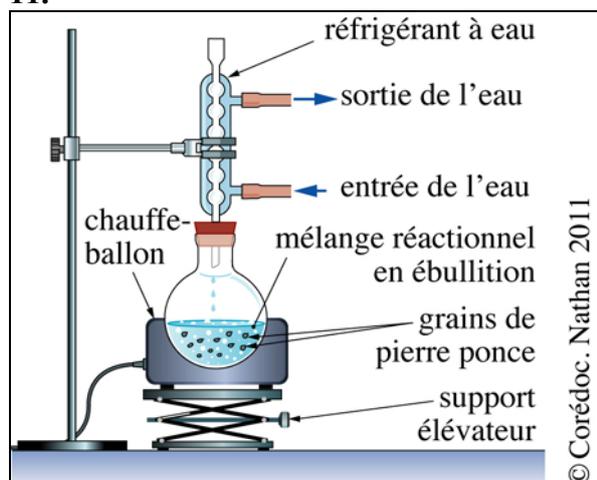
Molécules biologiquement actives et nouveaux matériaux (§5 du cours)

10.

Molécule	Glucose	Acide cérébronique	Vitamine A
Formule	$\text{CH}_2\text{-(OH)}_4\text{-CH=O}$	$\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_{21}\text{-CH(OH)-C(=O)OH}$	
Groupes caractéristiques	hydroxyle carboxyle	hydroxyle carboxyle	hydroxyle
Classes fonctionnelles	alcool aldéhyde	alcool acide carboxylique	alcool

Utiliser ses compétences

11.

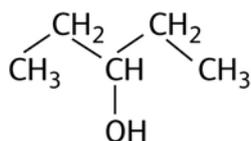


12. a. La solution aqueuse est basique, donc a formé des ions benzoate.

b. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$.

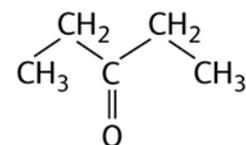
c. L'acide benzoïque se forme car sa solubilité dans l'eau est faible.

13 a. Réactif : pentan-3-ol.



© Corédoc. Nathan 2011

Produit : pentan-3-one.



© Corédoc. Nathan 2011

Remarque : le réactif est un alcool secondaire, son oxydation conduit à une cétone.

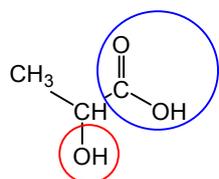
b. On note n' la quantité de matière de produit obtenu et n_{max} le nombre maximal de moles de produit.

Une mole d'alcool conduit à une mole de cétone, donc $n_{\text{max}} = n = 0,30$ mol, dans le cas où la transformation est totale et où aucune quantité de matière n'est perdue lors de l'expérience.

$r = 0,28 / 0,30 = 0,93$.

Exercices d'entraînement

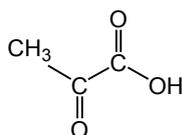
15. 1. a. et b.



Groupe **hydroxyle** ; groupe **carboxyle**.

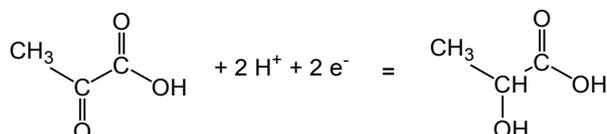
L'acide lactique appartient aux classes fonctionnelles alcool et acide carboxylique.

2. a.

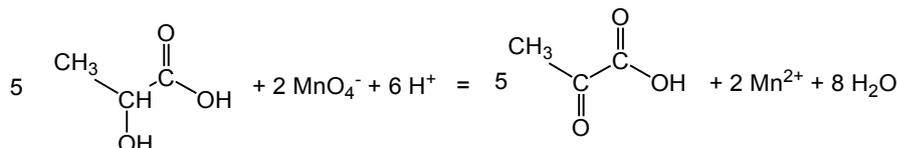


L'acide pyruvique appartient aux classes fonctionnelles cétone et acide carboxylique.

b.

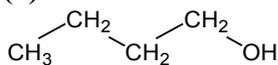


c.

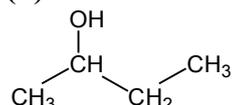


16.

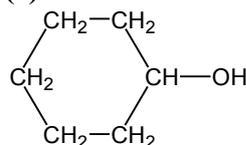
(a)



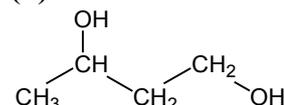
(b)



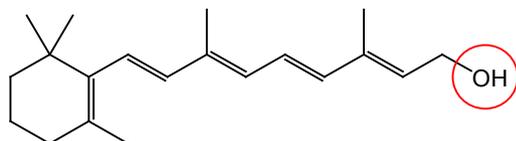
(c)



(d)



17. a.



Groupe hydroxyle ; alcool primaire.

b. $R\text{-CH=O}$; groupe carbonyle ; classe fonctionnelle aldéhyde.

c. $R\text{-CH=O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = R\text{-CH}_2\text{-OH}$

$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$

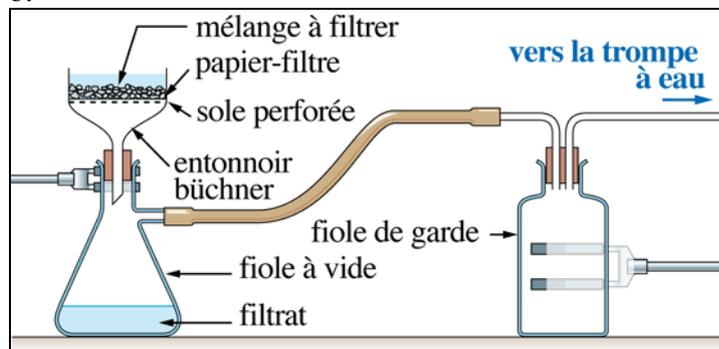
D'où :

$2 R\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{O}_2 \rightarrow 2 R\text{-CH=O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

18. a.

Molécule	isobornéol	camphre
Groupe caractéristique	hydroxyle	carbonyle
Classe fonctionnelle	alcool	cétone

b.



c. $n_{\max} = n_i = m_i / M(\text{isobornéol})$ et $m_{\max} = n_{\max} \times M(\text{camphre})$.

Ainsi, $m_{\max} = m_i \times M(\text{camphre}) / M(\text{isobornéol})$.

A.N. $m_{\max} = 3,85 \times 152 / 154 = 3,80$ g.

d. $r = n_f / n_{\max} = m / m_{\max}$.

A.N. $r = 3,1 / 3,80 = 81 \%$.

19. a. Par exemple, dans la case D3, il faut écrire la formule : =C3/(130 × A3).

Il faut bien faire attention à changer les formules de ligne en ligne.

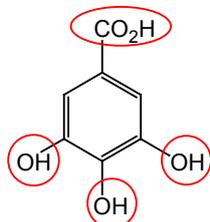
On trouve alors les résultats suivants.

ni (acide)	ni(alcool)	m(ester)	rdt
0,05	0,05	4,4	0,67
0,05	0,1	5,5	0,85
0,05	0,25	6,2	0,95
0,1	0,05	5,5	0,85
0,25	0,05	6,2	0,95
ni(anhyd)	ni(alcool)		
0,05	0,05	6,5	1
0,05	0,01	1,3	1
0,01	0,05	1,3	1

b. On en déduit que si l'acide carboxylique est choisi, plus un des réactifs est en excès et meilleur sera le rendement. On note également que quelque soient les proportions de l'alcool et de l'anhydride éthanoïque, le rendement est toujours égal à 1.

c. Pour obtenir le meilleur rendement possible, il vaut mieux utiliser de l'anhydride éthanoïque. Dans le cas où on ne dispose que d'acide éthanoïque, il vaut mieux que l'un des réactifs soit en large excès : plus l'excès est important et meilleur est le rendement.

20. a. Trois groupes hydroxyle sont donc liés à trois atomes de carbone du cycle. Le groupe « CO₂H » est également lié à un quatrième carbone. Grâce aux indications de l'énoncé, on écrit le squelette carbone-oxygène qui est ensuite complété avec les atomes d'hydrogène, ce qui donne :

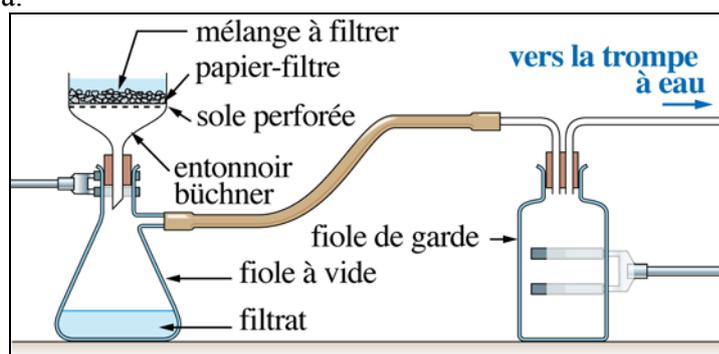


b. Groupes caractéristiques

Formule	-OH	-CO ₂ H
Nom	hydroxyle	carboxyle

21. **Remarque : pour résoudre cet exercice, il est préférable d'inverser les questions b. et c.**

a.



b. et c. La solution est saturée en acide benzoïque ; elle contient donc une masse $m_1' = s \times V$ d'acide benzoïque dissous. La masse totale d'acide benzoïque formée est $m_2' = n' \times M$. On a donc :

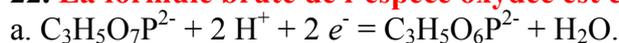
$$m' = n' \times M - s \times V = 10 \times 10^{-3} \times 122 - 2,9 \times 0,100 = 0,93 \text{ g.}$$

d. La quantité de matière d'acide benzoïque récupérée est donc :

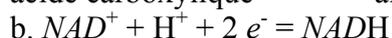
$$n' = m'/M = 0,93 / 122 = 7,6 \text{ mmol.}$$

Le rendement est donc : $r = 7,6 / 12 = 0,63$, soit 63 %.

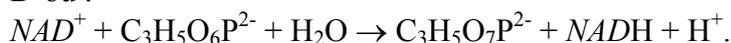
22. **La formule brute de l'espèce oxydée est en réalité C₃H₆O₇P²⁻.**



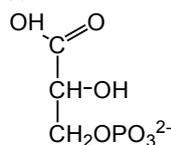
acide carboxylique aldéhyde



D'où :



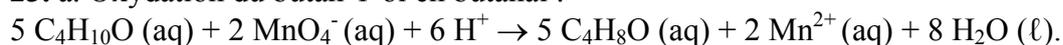
c.



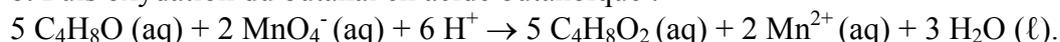
La réaction est chimiosélective car elle permet d'oxyder le groupe carbonyle de l'aldéhyde sans oxyder le groupe hydroxyle de l'alcool.

Exercices de synthèse

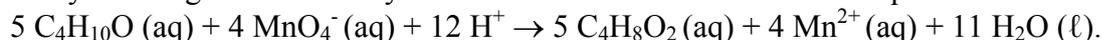
23. a. Oxydation du butan-1-ol en butanal :



b. Puis oxydation du butanal en acide butanoïque :



c. Il y a donc globalement oxydation du butan-1-ol en acide butanoïque :



d. Pour réaliser l'oxydation de 5,0 mol de butan-1-ol en butanal, il faut donc $(2/5) \times 5,0 = 2,0$ mol d'ions permanganate. En revanche, pour réaliser l'oxydation de 5,0 mol de butan-1-ol en acide butanoïque, il faut $(4/5) \times 5,0 = 4,0$ mol d'ions permanganate.

L'élève a donc bien synthétisé l'acide butanoïque.

24. 1. Le groupe NH_2 du dérivé de phénylalanine doit réagir avec l'un des groupes carboxyle de l'acide aspartique.

2. À partir des formules semi-développées, on déduit que c'est le groupe $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$.

3. a. L'acide aspartique contient 2 groupes carboxyle.

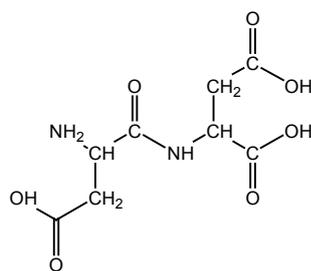
b. Possibilités 1a et 1b : Il peut y avoir réaction entre deux molécules d'acide aspartique pour donner deux produits différents

Possibilité 2 : il peut y avoir réaction entre le groupe NH_2 du dérivé de phénylalanine et le « mauvais » groupe carboxyle de l'acide aspartique.

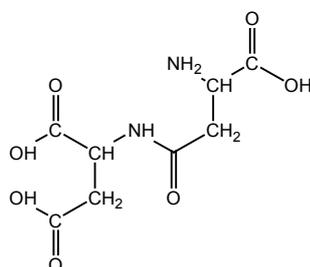
Possibilité 3 : il peut y avoir polymérisation.

Possibilité 4 : enfin, il y a réaction entre le groupe NH_2 du dérivé de phénylalanine et le « bon » groupe carboxyle de l'acide aspartique pour donner l'aspartame.

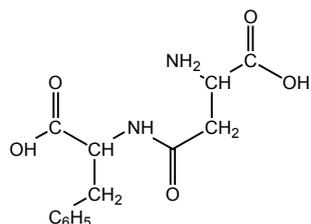
c.



Possibilité 1a



1b



Possibilité 2

4. Le groupe carboxyle à gauche doit être protégé.

Remarque : il est également nécessaire de protéger le groupe amino $-NH_2$ de l'acide aspartique.

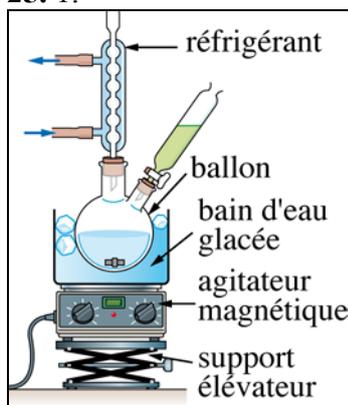
5. a. Il faut « déprotéger », c'est-à-dire retirer les groupes protecteurs G sans détruire le reste de la structure de l'aspartame.

b. D'après l'énoncé, il y a trois étapes.

Remarque : en fait il y en a une autre avec l'activation du groupe carboxyle de l'acide aspartique.

Source : *L'aspartame : un édulcorant intense*, BUP n° 847, octobre 2002, p. 1467.

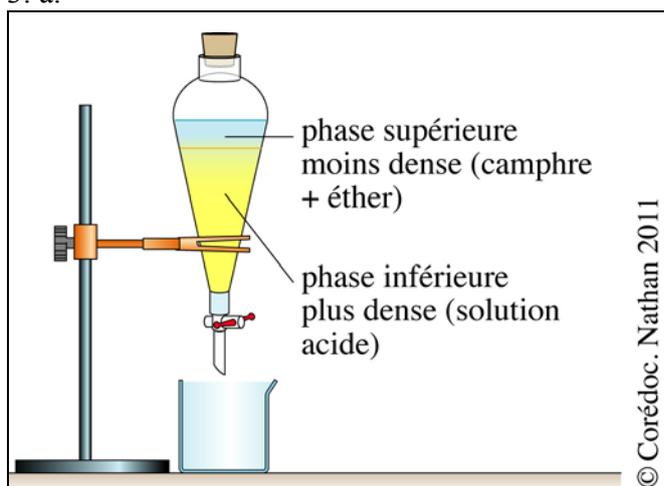
25. 1.



2. La transformation chimique a lieu lorsque la solution d'acide chromique est ajoutée à la solution étherée de bornéol ainsi que durant les 5 minutes d'agitation.

Le traitement est réalisé tout d'abord dans une ampoule à décanter (separatory funnel) : le camphre est extrait dans la phase étherée. Cette phase est ensuite transférée dans un erlenmeyer, mais est susceptible de contenir des traces d'eau. Elle est alors séchée à l'aide de sulfate de sodium anhydre. L'éther est ensuite évaporé.

3. a.



© Corédoc. Nathan 2011

Sirius 1^{re} S - Livre du professeur
Chapitre 20. Chimie organique et nouveaux matériaux

b. Le camphre est légèrement soluble dans l'eau et beaucoup plus dans l'éther. Afin d'obtenir le plus de camphre possible, il est nécessaire d'extraire le camphre dissous dans la phase aqueuse. Pour cela, plusieurs étapes sont nécessaires :

- tout d'abord, on sépare les deux phases : la phase aqueuse dans un bécher et la phase étherée dans un erlenmeyer.

- on verse de nouveau la phase aqueuse dans l'ampoule à décanter et on y ajoute 25 mL d'éther. Après agitation et décantation, les deux phases sont de nouveau séparées.

- on recommence l'étape précédente avec 25 mL d'éther.

c. Le tableau ci-dessous permet de comparer ces deux protocoles.

Protocole	exercice n° 18	exercice n° 25
Matériel	matériel usuel au lycée : ballon, ampoule de coulée, agitateur magnétique, réfrigérant	
	matériel pour filtration sur büchner (usuel)	ampoule à décanter (usuel) ; évaporateur rotatif (peu commun en lycée)
Réactifs, solvants et risques	isobornéol (nocif, très inflammable)	
	réactif de Jones ou trioxyde de chrome dans de l'acide sulfurique (corrosif) ; acétone (nocif, très inflammable) ; eau glacée	solution d'acide chromique (corrosif) ; éther (nocif, extrêmement inflammable) utilisé dans les deux étapes de la synthèse.
Conditions de température	à froid	
Durée de la transformation du traitement	30 minutes	10 minutes
	rapide (filtration sur büchner)	plus long (extraction dans une ampoule à décanter, évaporation du solvant)
Rendement	81 % (après purification)	83 % (avant purification)

Le protocole décrit dans l'exercice n°18 apparaît plus réalisable au lycée, alors que celui décrit dans l'exercice n°23 nécessite plus de solvant et un évaporateur rotatif. Le second protocole nécessite l'utilisation d'un volume important d'éther, ce qui nécessite de travailler sous hotte et dans un endroit très bien ventilé.

En outre, le premier protocole conduit à un rendement après purification certainement plus élevé car le rendement d'une purification est rarement supérieure à 97 % (= 81/83).

Exercices documentaires

26. 1. a. La molécule de Taxotère[®] est biologiquement active puisqu'elle permet de combattre des cancers en réagissant avec des molécules du vivant.

b. Cette molécule compte 45 atomes de carbone. Sa structure est complexe : elle comporte des groupes caractéristiques spécifiques et cinq cycles.

Remarque : la représentation de Cram de cette molécule montre que certains groupes pointent vers l'avant et d'autres vers l'arrière, ce qui est très important dans les réactions avec les molécules des tumeurs.

c. La demande en taxol était forte car cette espèce chimique permet de détruire les cellules cancéreuses. Cependant, pour extraire cette espèce de l'if du Pacifique, il fallait une grande quantité d'arbustes centenaires. Les chercheurs ont été conduits à travailler sur la synthèse du taxol pour obtenir une quantité de taxol qui ne soit pas limitée par la quantité d'ifs disponibles.

2. a. Il a fallu une dizaine d'années à plusieurs équipes de chercheurs pour trouver les conditions opératoires optimales. Sa synthèse est difficile et compte de très nombreuses étapes toutes différentes les unes des autres.

b. Le groupe hydroxyle est transformé en groupe carbonyle grâce à une oxydation.

c. Les conditions opératoires (oxydant spécifique, solvant spécifique, température très basse, aucune trace d'eau et travail sous hotte) sont très strictes et doivent être rigoureusement respectées, ce qui rend cette étape assez compliquée à mettre en œuvre.

d. La synthèse d'une molécule complexe doit être la plus efficace possible tant en ce qui concerne sa rentabilité que l'obtention de la molécule souhaitée. Cette synthèse doit être la plus « écologique » possible, c'est-à-dire qu'il faut limiter les extractions des matières premières et utiliser les solvants les moins toxiques possibles.

27. a. Tous les domaines de la chimie ont été récompensés, de la chimie fondamentale (theoretical chemistry) jusqu'à la chimie appliquée (applied chemistry).

b. La chimie fondamentale a pour but de comprendre comment des molécules réagissent entre elles. Lorsque des modèles sont validés par l'expérience, ils aident à construire des protocoles de synthèse de nouvelles molécules ou de nouveaux matériaux par exemple. C'est en cela que la chimie fondamentale aide la chimie appliquée.

c. Les chimistes disposent maintenant d'ordinateurs et de programmes très puissants leur permettant de mieux comprendre comment les molécules réagissent entre elles. Ils disposent également d'outils d'analyse très performants qui permettent de caractériser très précisément les molécules obtenues ou bien de voir les structures microscopiques des matériaux.

d. De nombreuses équipes se mobilisent aujourd'hui vers la biochimie, c'est-à-dire l'étude et la synthèse de molécules biologiquement actives.

e. Le site nobelprize.org donne tous les renseignements.

28. 1. a. Les cristaux liquides sont utilisés dans les affichages électriques (document 1). Certains thermomètres contiennent des cristaux liquides cholestériques dont le pas varie avec la température, ce qui entraîne une modification de la couleur du matériau. Certains cristaux liquides émettent des radiations de longueurs d'onde différentes suivant l'angle selon lequel on les observe.

b. Reinitzer et Lehmann avaient été surpris pas les deux températures « de fusion » du benzoate de cholestérol.

Sirius 1^{re} S - Livre du professeur
Chapitre 20. Chimie organique et nouveaux matériaux

2. a. La phase smectique est plus ordonnée que la phase nématique car dans le premier cas, les molécules sont bien rangées au niveau de chacune des strates. Ce schéma de strates n'existe pas dans le cas d'une phase nématique où les molécules sont partiellement ordonnées car toutes orientées de la même manière .

b. Dans le cas de la phase cholestérique, les molécules qui appartiennent à une même couche sont bien rangées les unes par rapport aux autres. Quand on compare deux plans, on s'aperçoit que les orientations des molécules sont alors différentes. Au bout d'un certain nombre de plans (suivant le pas de l'hélice), les molécules sont orientées de la même façon que dans le premier plan. Ainsi, on peut dire qu'il y a une double organisation des molécules : la première dans chaque plan, la seconde en comparant deux plans séparés par un pas d'hélice.

c. En considérant le paramètre « ordre » (ou « désordre »), on comprend alors mieux cette dénomination de « cristal liquide » : cristal car l'ordre entre molécules règne à plus ou moins grande distance, liquide car les molécules sont désordonnées d'une couche à l'autre.

3. a. C'est le paramètre h qui caractérise l'ordre. On l'appelle pas de l'hélice.

b. Oui, notamment les propriétés optiques comme le document 1 (scarabée cétoïne) et le document 2 l'indiquent.

29. 1. a. Les réactifs sont identiques : méthacrylate de méthyle et peroxyde de benzoyle.

b. Le tableau ci-dessous permet de comparer les deux protocoles ainsi que les aspects des deux matériaux obtenus.

Procédé	en émulsion	en masse
Solvant	eau	inutile
Température, agitation	90 °C	60-70 °C, pas d'agitation
Durée	1 heure	20 minutes
Aspect	gélatineux, coloré	compact (pour l'extraire du tube à essais, il faut casser le tube)

a. Les deux matières plastiques obtenues sont toutes les deux « du » PMMA, et pourtant elles n'ont pas le même aspect ni les mêmes propriétés mécaniques. On peut donc conclure qu'il existe plusieurs PMMA.

b. Les propriétés du PMMA sont décrites sur différents sites comme :

<http://www.plexiglass.fr/>

c. Les réactifs (méthacrylate de méthyle et peroxyde de benzoyle) sont identiques, et pourtant les matériaux obtenus sont différents. Ce sont les conditions opératoires différentes qui ont permis de les obtenir, d'où leur importance lors d'une synthèse chimique.

Remarques. Source des protocoles : BUP n° 790, pp. 93 à 108.

31. a. On pourrait penser que les nanotechnologies « tardent à répondre aux espoirs » qu'on plaçait en elles car il y a encore peu d'applications à ce domaine de recherche.

b. Les applications potentielles des nanotechnologies sont nombreuses. On peut se reporter aux sites suivants :

<http://www2.enseignementsup-recherche.gouv.fr/brochure/nanomonde.pdf>

http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosnano/decouv/02/02_0/00_1.htm

<http://www.senat.fr/rap/r03-293/r03-2930.html>

<http://www.assemblee-nationale.fr/12/rap-off/i1588.asp>

http://www.cemes.fr/index.php?option=com_content&view=article&id=69&Itemid=536&lang=fr

c. Les documents 1, 2 et 4 donnent quelques pistes. D'autres discussions sur l'éthique des nanotechnologies sont consultables sur les sites suivants :

http://www.agrobiosciences.org/article.php3?id_article=1814

<http://lesrapports.ladocumentationfrancaise.fr/BRP/054000313/0000.pdf>