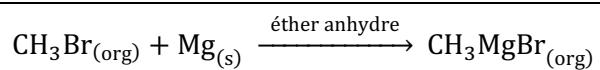


## Corrigé exercice 13

### RENDEMENT D'UNE SYNTHÈSE MAGNÉSIEENNE

1) Équation de la réaction :



2) On calcule les quantités de matière apportées :

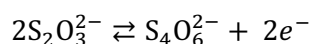
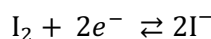
$$n_1 = \frac{m_1}{M_{\text{CH}_3\text{Br}}} = \frac{47,5 \text{ g}}{(12+1 \times 3+80) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,500 \text{ mol de bromométhane,}$$

$$n_2 = \frac{m_2}{M_{\text{Mg}}} = \frac{15 \text{ g}}{24 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,63 \text{ mol de magnésium.}$$

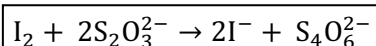
La stœchiométrie étant de 1:1, le bromométhane est donc en défaut :

Le bromométhane est le réactif limitant.

3) Pour trouver l'équation de la réaction support de titrage, on écrit les demi-équations électroniques, et on les somme pour faire disparaître les électrons (particules échangées) :



D'où l'équation :



4) D'après l'équation précédente, l'équivalence est atteinte lorsqu'on a introduit exactement deux fois plus de thiosulfate qu'il n'y avait de diiode. C'est en ce point qu'on finit précisément de consommer le diiode.

On peut repérer la fin de la réaction de dosage par la disparition de la coloration brune du diiode, mais cette coloration n'est pas assez intense et on ne verrait qu'une atténuation très progressive au cours du dosage.

Ainsi, on ajoute quelques gouttes d'empois d'amidon (suspension d'amidon dans l'eau). L'amidon forme un complexe noir violacé en présence d'iode, d'absorbance extrêmement forte. On pourra donc déterminer la fin de réaction (disparition de l'iode) à la goutte près par la

disparition brutale de la couleur noire violacée.

5) Le but de l'exercice est la détermination du rendement de la synthèse magnésienne écrite au 1).

D'après la question 2), la quantité maximale de bromure de méthylmagnésium que l'on peut attendre est :

$$n_{\text{max}} = 0,500 \text{ mol}$$

On procède au dosage du magnésien effectivement présent dans une **prise d'essai** de volume  $V_{pe} = 1,00 \text{ mL}$ , selon la méthode du **titrage d'excès** (ou titrage « en retour ») :

- on introduit  $20,0 \text{ mL}$  de solution de diiode à  $40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\frac{40 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}}{(2 \times 126) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0,159 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) : La quantité totale de matière de diiode introduite est donc de  $n_{tot} = (0,159 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \times (0,0200 \text{ L}) = 3,18 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .

- parmi ces  $n_{tot}$  moles de diiode,  $n_A$  moles vont réagir avec les  $n_A$  moles de magnésien présentes. Il restera donc  $n_B$  moles, que l'on dose par la solution titrée de thiosulfate de sodium.

D'après la réaction de dosage écrite à la question 3 (stœchiométrie 1:2), la quantité de diiode dosée est donc :

$$n_B = \frac{1}{2} C_e v_e = 1,53 \cdot 10^{-3} \text{ mol.}$$

D'où la quantité de diiode ayant réagi avec le magnésien, c'est à dire **la quantité de magnésien dans la prise d'essai** :

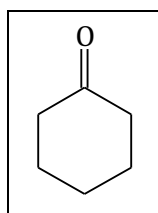
$$n_A = n_{tot} - n_B = 1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Le volume total de la solution magnésienne étant de 250 mL (soit 250 fois le volume de la prise d'essai), on a donc synthétisé en tout  $1,65 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \times 250 = 0,413 \text{ mol}$  de bromure de méthylmagnésium.

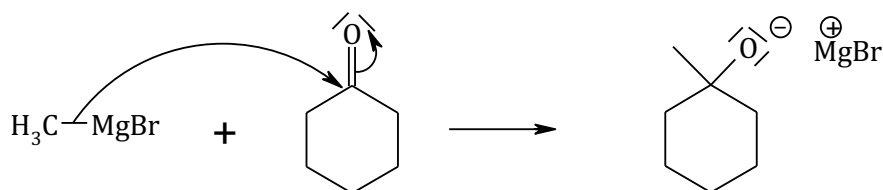
Le rendement cherché est donc :

$$\rho = \frac{0,413}{0,500} = 83\%$$

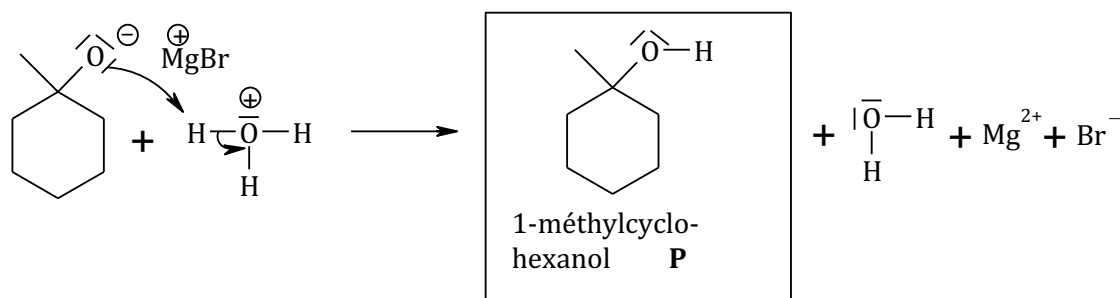
6) La cyclohexanone a pour représentation topologique :



7) Mécanisme de l'**addition nucléophile** :



Mécanisme de la protonation lors de l'hydrolyse acide :



*Attention ! La solution acide ne doit pas être trop concentrée, et l'hydrolyse doit être menée à froid (dans la glace), car P est sensible à la déshydratation, pour se transformer notamment en 1-méthylcyclohexène, voir chapitre sur les éliminations.*

8) Il faut apporter autant de cyclohexanone qu'il y a de magnésien dans le réacteur (un « équivalent »), soit :

$$n_0 = 0,413 \text{ mol de cyclohexanone.}$$

9) La quantité finale de produit **P** obtenue, après purification, est de :

$$n_f = \rho \times n_1 = 0,65 \times (0,500 \text{ mol}) = 0,325 \text{ mol}$$

Dans la deuxième étape, on partait d'un mélange équimolaire de  $n_0 = 0,413 \text{ mol}$  de magnésien et de cyclohexanone. Les nombres stœchiométriques étant tous de 1, on attendait au maximum  $n_0 = 0,413 \text{ mol}$  de produit **P**, d'où le rendement de la deuxième étape :

$$\rho_2 = \frac{0,325}{0,413} \times 100 = 79\%$$

*On note que le produit des rendements des étapes intermédiaires est égal au rendement global de la synthèse :*

$$\rho_1 \times \rho_2 = 0,83 \times 0,79 = 0,65 = \rho$$

*On aurait pu utiliser cette propriété pour calculer directement  $\rho_2$  par  $\rho_2 = \frac{\rho}{\rho_1}$ .*