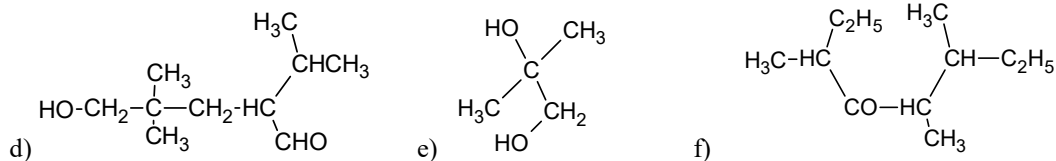


TRAVAUX DIRIGES DE CHIMIE Tle C/D
MODULE I : chimie organique (alcools et acides carboxyliques)

EXERCICE1:

Donner les formules semi-développées et les noms des composés suivants :

- a) 3-éthyl-3,4-diméthylhexanal b) 1,7-dichloroheptan-4-one c) 2,4, 4-triméthylpentan-3-ol



EXERCICE2:

L'analyse élémentaire d'un alcool saturé a conduit aux pourcentages en masse suivants : C : 64,9 % et O : 21,6 %.

1.1. Quelle est la formule brute de cet alcool ?

1.2. Donner la formule semi-développée, le nom et la classe de tous les isomères possibles.

1.3. Trois flacons A, B et C ne comportant pas d'étiquette, contiennent respectivement trois de ces alcools. Dans trois tubes à essai contenant respectivement 2 mL de solution A, B et C, on verse quelques gouttes d'une solution de permanganate de potassium acidifiée.

1.3.1. On observe une décoloration dans les tubes A et C. Que peut-on en conclure ?

1.3.2. Les composés A' et C' formés précédemment sont testés avec la liqueur de Fehling.

Décrire ce test (mode opératoire, observations).

1.3.3. Ce test est négatif avec A', mais positif avec C'. Que peut-on en déduire ?

1.4. C est un composé linéaire. Qui est C ?

1.5. Associer à A et B la formule d'un isomère en accord avec les observations expérimentales.

Justifier les choix.

EXERCICE3:

1. La combustion dans l'air d'un alcool de formule brute C_xH_yO donne pour 0,25g d'alcool, 280ml de dioxyde de carbone gazeux et de l'eau. Le volume de dioxyde de carbone est mesuré dans des conditions où le volume molaire gazeux est 22,4 L/mol

1.1. Ecrire la relation entre x et y.

1.2. Ecrire l'équation bilan de cette combustion.

1.3. Calculer x et y.

1.4. Quels sont les noms et formules semi développées possibles pour cet alcool ?

2. Un alcool A_1 de formule brute C_3H_8O donne successivement deux composés B_1 et C_1 par oxydation ménagée catalytique à l'air. B_1 forme un dépôt d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal, alors que C_1 fait rougir le papier pH humide. Un autre alcool A_2 , isomère de A_1 , subit l'oxydation ménagée par déshydrogénation catalytique et donne un corps B_2 qui est sans action sur la liqueur de Fehling et sur le papier pH humide.

2.1. Ecrire les équations bilan des réactions d'oxydation de A_1 et de A_2 .

2.2. Préciser les formules semi développées et les noms de B_1 , C_1 et B_2 .

3. L'action de l'acide éthanoïque sur le butan-1-ol conduit à un composé C_2 et de l'eau.

3.1. Ecrire l'équation bilan de cette réaction. Nommer cette réaction. Nommer C_2 .

4. L'acide éthanoïque chauffé en présence du déca oxyde de tétra phosphore (P_4O_{10}) qui est un déshydratant, donne un corps A_3 . Donner la formule semi développée et le nom de A_3 .

5. A_3 et le butan-1-ol réagissent à température modérée ($50^\circ C$) pour donner C_2 .

5.1. Ecrire l'équation bilan de cette réaction.

5.2. Comparer cette réaction à celle de la question 3.

EXERCICE4:

1- L'hydratation d'un alcène a permis d'obtenir un composé oxygéné A renfermant 64,86% en masse de carbone.

1-1- Quelle est la fonction chimique du composé A ?

1-2- Quelle est sa formule brute ? Quelles sont les formules semi-développées compatibles avec cette formule brute ?

1-3- Le composé A ne se prête pas à l'oxydation ménagée.

Quels sont son nom et sa formule semi-développée ? En déduire ceux de l'alcène de départ.

2- Soit un corps B de formule brute $C_nH_{2n}O$.

2-1- La combustion complète de 1 g de B donne 2,45 g de dioxyde de carbone. En déduire n.

2-2- Avec la 2,4-D.N.P.H., B donne un précipité jaune. Quelles sont les hypothèses que l'on peut formuler sur sa nature ?

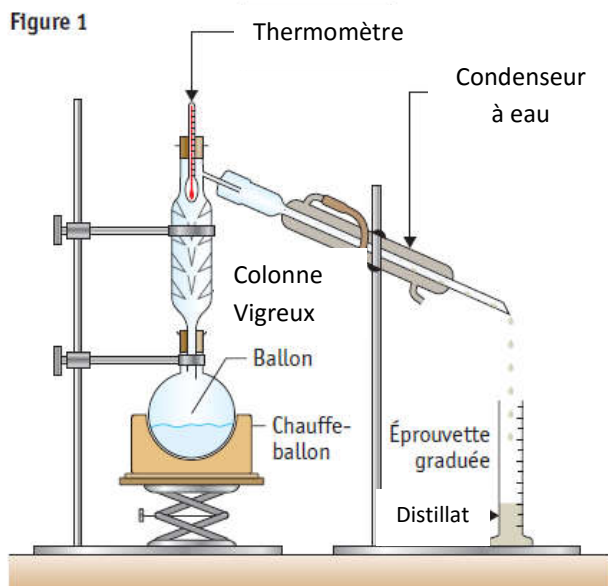
2-3- Le composé B donne un dépôt d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal. Conclusion ?

2-4- En milieu acide, B est oxydé par le permanganate de potassium et donne l'acide méthylpropanoïque.

En déduire la nature et la formule développée du corps B ; quel est son nom ?

Données : Masses molaires atomiques (en $g.mol^{-1}$) : C :12 ; O :16 ; H :1

EXERCICE5:



Dans un ballon muni d'une colonne de Vigreux et d'un réfrigérant (voir figure 1 ci-contre), on place 50 ml d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration $2,0 \times 10^{-1} \text{ mol.l}^{-1}$ et 5,0 ml de propan-1-ol. On chauffe doucement le ballon avec un chauffe-ballon et on observe que des vapeurs montent dans la colonne de Vigreux à la température de 50 °C environ, puis se condensent dans l'éprouvette situé en dessous du condenseur. On considérera que l'acide est en excès.

On donne les informations suivantes (voir tableau ci-dessous):

	Formule semi-développée	θ_f	θ_{eb}	Densité	Solubilité dans l'eau à 20 °C
Propan-1-ol	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$	- 127	97,2	0,804	Infinie
Propan-2-ol	$\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$	- 89	82,3	0,785	Infinie
Propanal	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CHO}$	- 81	48,8	0,807	200 g.l ⁻¹
Propanone	$\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$	- 95	56,5	0,792	Infinie
Acide propanoïque	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$	- 22	141,1	0,992	Infinie

θ_f : température de fusion ; θ_{eb} : température d'ébullition.

- Quel est le composé obtenu après condensation ? Justifier.
- Écrire l'équation bilan modélisant la transformation chimique d'oxydation de l'alcool ; indiquer les demi-équations électroniques. On rappelle que l'ion permanganate MnO_4^- appartient au couple oxydant/réducteur $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$.
- Calculer les quantités de matière de chacun des réactifs. En déduire le réactif limitant. Pouvait-on prévoir ce résultat ? Justifier.

EXERCICE6:

Le degré alcoolique d'un vin est le volume (en mL) d'éthanol pur présent dans 100mL de vin à 20°C. Afin de déterminer le degré alcoolique dans le « bil-bil » produit à yelwa, un élève de la classe de terminale C/D effectue les trois opérations suivantes :

A : Distillation du « bil-bil » pour extraire l'éthanol.

Il introduit 10mL de « bil-bil » dans un ballon, puis il ajoute environ 60mL d'eau et quelques grains de pierre ponce. Il adapte au ballon un thermomètre et une colonne à distiller munie d'un réfrigérant à l'extrémité duquel est installée une fiole jaugée placée dans un cristalliseur plein d'eau glacée.

A l'aide d'un chauffe-ballon, il chauffe le vin de manière à obtenir 10mL de distillat dans la fiole qui est ensuite complétée avec de l'eau distillée à 100mL, puis homogénéisée et bouchée. La solution S ainsi préparée contient tout l'éthanol pur présent dans 10mL de « bil-bil ».

B : Oxydation de l'éthanol par une solution aqueuse de dichromate de potassium en excès, en milieu acide.

10mL de la solution S sont introduits dans un erlenmeyer, suivis de 20mL de la solution de dichromate de concentration $C_A = 0,114 \text{ mol.l}^{-1}$. Avec précaution et tout en agitant, l'élève ajoute aussi quelques millilitres d'acides sulfurique concentré

C : Dosage du dichromate en excès.

Ce dosage est effectué à l'aide d'une solution d'ion fer II de concentration $C = 0,684 \text{ mol.l}^{-1}$ suivant la réaction d'équation : $6 \text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}_3\text{O}^+ \text{-----} \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 21\text{H}_2\text{O}$

L'équivalence est obtenue pour un volume $V = 2\text{mL}$ de la solution ferreuse.

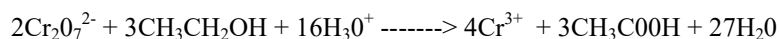
4-1. Donner un schéma simple du montage expérimental de la distillation du « bil-bil »

4-2. Donner le rôle de la pierre ponce, puis de l'eau glacée

-pourquoi est-il indispensable d'extraire d'abord l'éthanol de 10mL de « bil-bil » avant de le doser ?

-Pourquoi est-il dangereux de consommer l'alcool fabriqué artisanalement à partir des vins fermentés dans nos ville et villages ?

4-3. L'oxydation de l'éthanol par les ions dichromate est une réaction d'équation-bilan.



Que se passerait-il si le dichromate était en défaut ?

- 4-4. Déterminer la quantité (en mol) d'ion dichromate en excès dans l'erlenmeyer.
- 4-5. Déterminer la quantité (en mol) d'éthanol contenu dans 10mL de solution S.
- 4-6. Déterminer le degré alcoolique de ce « bil-bil ».

On donne : éthanol $\rho = 0,79\text{kg}\cdot\text{dm}^{-3}$, C : $12\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ H : $1\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ O : $16\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

EXERCICE7:

- 1- On a préparé à partir d'un alcool et d'un acide à chaîne carbonée saturée, un ester *E* de masse molaire $88\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 1.2 Pour identifier cet ester, on en saponifie 4,40g ; on obtient deux composés *A* et *B*. Par distillation, on récupère une masse $m_B = 2,98\text{g}$. *B* peut facilement être oxydé en cétone par une solution de permanganate de potassium.
- 1.2.1 Quelle est la fonction chimique de *B* ?
- 1.2.2 Quelle quantité en obtient-on ? En déduire sa masse molaire, sa formule brute et sa formule semi-développée.
- 1.2.3 Identifier alors l'ester *E* et écrire l'équation bilan de sa saponification.
- 2 Le fructose et le glucose sont des sucres isomères, de formule brute $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Leurs formules semi-développées sont :
 - glucose : $\text{HOCH}_2\text{---CHOH---CHOH---CHOH---CHOH---CHO}$;
 - Fructose : $\text{HOCH}_2\text{---CHOH---CHOH---CHOH---CO---CH}_2\text{OH}$.
- 2.1 Identifier les différentes fonctions de ces deux composés.
- 2.2 L'un des deux sucres est qualifié de réducteur : lequel et pourquoi ?
- 2.3 Comment identifier le glucose ? On proposera un test d'identification et on écrira l'équation-bilan de la réaction correspondante.

EXERCICE8:

- 3.1. Par oxydation ménagée d'un composant **A**, on obtient un composé **B** qui donne un précipité jaune avec la DNPH, et fait rosir le réactif de Schiff.
- 3.1.1 En déduire la nature de chacun des corps **B** et **A**.
- 3.1.2 Donner les formules générales de ces corps.
- 3.2. On ajoute à **B** une solution de dichromate de potassium en milieu acide ; la solution devient verte et on obtient un composé organique **C**.
- 3.2.1. Donner, en justifiant votre réponse, la formule générale de **C**.
- 3.2.2. Ecrire l'équation bilan de la réaction qui a permis d'obtenir **C** à partir de **B**.
(On rappelle que le couple oxydant-réducteur $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ intervient dans cette réaction).
- 3.3. **C** peut réagir sur **A** ; On obtient alors du **2-méthylpropanoate de 2-méthylpropyle**.
- 3.3.1. En déduire les formules semi-développées de **A**, **B** et **C**.
(On justifiera les réponses données) ;
- 3.3.2. Indiquer les noms de ces trois composés.
- 3.4. **C** peut agir sur du pentachlorure de phosphore (PCl_5), ou sur du chlorure de thionyle (SOCl_2) pour former un composé organique **D** qui peut agir sur **A**.
- 3.4.1 Donner la formule semi développée et le nom de **D**.
- 3.4.2 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de **D** sur **A**.
- 3.4.3 Ecrire l'équation-bilan de la réaction de **C** sur **A**.
- 3.5. Comparer la réaction de **D** sur **A** avec celle de **C** sur **A**.

EXERCICE9:

A désigne un acide carboxylique à chaîne saturée.

1. Si on désigne par *n* le nombre d'atomes de carbone contenu dans le radical R fixé au groupement carboxyle, exprimer en fonction de *n* la formule générale de cet acide.
2. B est un alcool ne possédant qu'un seul atome de carbone. Donner sa classe, son nom et sa formule semi développée.
3. On fait réagir entre eux ; A et B. On obtient un composé organique de masse molaire $88\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- 3.1 Écrire l'équation bilan de cette réaction.
- 3.2 Déduire la formule semi développée exacte et le nom de A.
- 3.3 C est un chlorure d'acyle correspondant à A.
- 3.4 Écrire l'équation d'obtention de *c* à partir de A.
- 3.5 On se propose de préparer **4,4 g** d'ester à partir de A et C. Quelle est la masse de chacun des réactifs ?
 4. On veut obtenir A à partir d'un alcool B'.
 - 4.1 Écrire l'équation bilan.
 - 4.2 Donner le nom et la formule semi développée de B'.

EXERCICE10:

Synthèse d'un savon à partir de l'ester A

La fabrication du savon se fait en trois étapes :

- **Première étape** : Dans un ballon on dispose d'une masse m de l'ester **A** et d'une solution aqueuse de soude (hydroxyde de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HO}^-$) en excès). On chauffe grâce à un montage à reflux pendant environ 20 minutes.
- **Deuxième étape** : On laisse refroidir puis on verse le mélange dans un grand bécher contenant une solution saturée de chlorure de sodium.
- **Troisième étape** : On filtre et on récupère le savon.
 1. Représenter le schéma du montage de chauffage à reflux sachant qu'il est constitué des éléments ci-dessous : entrée d'eau, sortie de l'eau, chauffe ballon, ballon, réfrigérant à eau, pierre ponce.
 2. Donner le rôle du chauffage à reflux et de la pierre ponce.
 3. Nommer la deuxième étape de la préparation du savon et donner son but.
 4. Compléter l'équation de la réaction, appelée réaction de saponification de l'ester.
Ester A + \longrightarrow $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COO}^- + \dots\dots\dots$
 5. Cette réaction est-elle totale ou limitée ?

EXERCICE11:

LES MEFAITS DE LA SUEUR

Les esters ont souvent une odeur nettement fruitée. De ce fait, on les emploie fréquemment pour reproduire les arômes de fruits, notamment dans l'industrie alimentaire. En parfumerie ils ne sont utilisés que pour les parfums bon marché. La raison en est purement chimique : le groupe ester, très peu stable vis-à-vis de la transpiration se dégrade en donnant notamment l'acide carboxylique précurseur de l'ester, lequel généralement n'a aucune odeur agréable. Les ingrédients des parfums les plus chers, composés d'huiles essentielles, ne présentent pas ce désagrément. Les esters de l'acide butanoïque (butanoates d'éthyle et de méthyle) sentent l'ananas et la pomme, l'acide butyrique (ou acide butanoïque) a par contre, une forte odeur de beurre rance.

L'acétate de 3-méthylbutyle ou acétate d'isoamyle est souvent désigné sous le nom d'essence de banane : il possède une odeur très fruitée et caractéristique. Cet ester entre dans la composition des nombreuses odeurs artificielles, par exemple celle du parfum artificiel d'ananas.

Partie A :

- 1-Donner la formule semi-développée du butanoate d'éthyle. Entourer le groupe ester et nommer la caractéristique correspondante.
- 2-Comment appelle-t-on la réaction de « dégradation » d'un ester en présence d'eau (issu de la transpiration) ? Ecrire l'équation -bilan de cette réaction pour le butanoate d'éthyle.
- 3-Donner les caractéristiques de cette réaction.
- 4-Ecrire les formules semi-développées et les noms de l'acide et l'alcool qui réagissent pour donner l'acétate d'isoamyle.

Partie B :

On se propose à présent de préparer au laboratoire l'acétate d'isoamyle.

Composé	Masse volumique en g/ml	Solubilité dans l'eau	Masses molaires en g/mol
Acide éthanoïque	1,05	Très grande	60
3-méthylbutan-1-ol	0,81	Faible	88
Acétate d'isoamyle	0,87	Très faible	130
Eau	1		18

On place 8,8g de 3-méthylbutan-1-ol et 22, 8ml d'acide éthanoïque pur dans un ballon. On ajoute 2ml d'acide sulfurique, puis quelques grains de pierre ponce. On réalise pendant 2 heures un chauffage à reflux du mélange réactionnel. On laisse refroidir le ballon. On verse son contenu dans un bécher contenant environ 50 ml d'eau glacée tout en retenant les grains de pierre ponce. On agit doucement puis on réalise la décantation du mélange en le transvasant dans une ampoule à décanter. Deux phases alors se séparent : une phase aqueuse et une phase organique contenant de l'ester. La phase organique est introduite dans une ampoule à décanter et on réalise son lavage en y ajoutant d'environ 50 ml d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium ($\text{Na}^+ + \text{HCO}_3^-$). Après filtration et purification, on obtient 10,4g d'ester.

- 1- Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'estérification.
- 2- Montrer que l'acide éthanoïque est le réactif en excès.
- 3- Définir le rendement de l'estérification et calculer sa valeur.
- 4- Donner l'utilité d'un chauffage, puis du reflux
- 5- Donner le rôle du lavage.
- 6- Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a eu lieu au cours du lavage.
- 7- On fait réagir l'acide éthanoïque avec le pentachlorure de phosphore. Ecrire l'équation-bilan de la réaction, puis nommer le produit principal **A** de la réaction et donner sa nature.
- 8- Le composé **A** réagit avec le 3-méthylbutan-1-ol pour donner un composé organique **B**. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et comparer les caractéristiques de cette réaction à celle de la question