

SERIE 1 / ALCOOLS**EXERCICE 1 : OXYDATION MENAGEE D'UN ALCOOL**

1) Un alcool saturé A a pour masse molaire 60 g/mol. Quelle est sa formule brute ?

2) On procède par une oxydation ménagée de A par du dichromate de potassium en milieu acide. Le composé obtenu ne réagit ni sur le réactif de Tollens, ni sur la liqueur de Fehling. Par contre ; il donne un précipité jaune avec la D.N.P.H.

Montrer que ces renseignements permettent de déterminer la formule développée de cet alcool.

Quel est son nom ?

3) Ecrire l'équation bilan de la réaction effectuée.

EXERCICE 2 : HYDRATATION D'UN ALCÈNE

1) L'alcène $R-CH=CH_2$ est hydraté en présence d'acide sulfurique. Quelles sont les deux composés susceptibles d'être obtenus ?

2) Pratiquement on considère qu'un seul composé se forme. Soit A ce composé. On fait réagir 20 g de A avec une solution de dichromate de potassium et d'acide sulfurique. Le composé B obtenu, de masse molaire $M = 58$ g/mol donne un précipité avec la D.N.P.H. mais ne réduit pas la liqueur de Fehling. En déduire la nature de A et de B. Ecrire leur formule semi développée et donner leur nom.

3) Ecrire l'équation bilan de la réaction entre le composé A et l'ion dichromate.

4) Quel volume minimal de la solution de dichromate et de potassium de concentration $C = 1$ mol/L faut-il utiliser pour que la totalité du composé A soit oxydé ?

EXERCICE 3 : OXYDATION MENAGEE D'UN ALCOOL

11,5 g d'éthanol, corps A sont traités par un excès d'ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ présence d'ions H_3O^+ . On obtient un mélange de deux corps B et C : B fait rosir le réactif de Schiff et C est un acide carboxylique.

a) Ecrire et équilibrer les équations des réactions permettant de passer de A à B, puis de B à C

b) On obtient 9 g du corps C. Calculer la masse de B restante dans le mélange sachant que tout l'éthanol a réagi.

EXERCICE 4 : HYDRATATION ET OXYDATION MENAGEE D'UN ALCOOL

L'hydratation complète de 16,8g de propène conduit à un mélange de deux alcools isomères A et B.

1) Donner les noms et les classes des alcools formés. On désignera par A l'alcool primaire.

2) A et B mélangés est oxydés en milieu acide par le dichromate de potassium en excès. L'on sépare par des méthodes chimiques et que l'on dissout dans l'eau.

On constate que la solution contenant D donne un précipité jaune avec la D.N.P.H, et ne conduit le courant électrique.

La solution contenant C ne donne aucun précipité avec la D.N.P.H. elle conduit le courant électrique et son pH est inférieur à 7.

a) Identifier C et D en justifiant la réponse.

b) Quel est l'alcool qui a conduit à C ?

c) On fait agir la solution C avec l'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 0,25$ mol/L

L'équivalence acido-basique est atteinte pour un volume $V_b = 200$ ml de solution d'hydroxyde de sodium.

Déduire de cette mesure la proportion $\frac{n_A}{n_A+n_B}$ de la quantité de matière n_A de l'alcool A à la quantité de matière totale des alcools A et B produit par l'hydratation du propène.

EXERCICE 5 : OXYDATION MENAGEE D'UN ALCOOL (Bac D 92 Session Remplacement)

Un composé organique A est un alcool dérivant d'un alcane. La chaîne carbonée de sa molécule est linéaire et possède cinq (5) atomes de carbone.

L'action progressive d'une solution acide de dichromate de potassium sur cet alcool permet de mettre en évidence la formation de deux corps organiques.

En effet, en chauffant la solution obtenue, on constate que les vapeurs, au début de l'addition de la solution oxydante, fait rosir un papier imbibé de réactif de Schiff, puis fait jaunir un papier imbibé de bleu de Bromothymol.

1) Donner la formule développée et le nom de l'alcool A. justifier, la réponse.

2) Ecrire les équations bilans de la formations des deux produits d'oxydation B et C (Bilans de A à B et de A à C). On donnera les formules semi développées et les noms de B et de C.

3) A 22 g d'alcool A, on ajoute 0,15 mol de dichromate de potassium en solution aqueuse acide. En supposant des réactions de rendement 100%, en déduire les masses de B et C obtenues (A ayant complètement disparu).

EXERCICE 6 : DEGRE D'ACIDITE D'UN VINAIGRE

Une bouteille de vin blanc titrant 9° (voir la définition du degré alcoolique) a été laissée ouverte à l'air. L'oxydation lente, mais totale, de ce vin par le dioxygène de l'air l'a transformé en vinaigre. En conséquence, le pH du milieu est passé de 3 à 2.

Pour doser 20 cm³ de ce vinaigre à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à 2 mol. l⁻¹, en présence de phénolphthaléine, il faut verser 17 cm³ de solution de soude.

- Calculer la quantité de matière totale d'acide présent dans l'échantillon de vinaigre.
- Comparer cette quantité à la quantité d'éthanol initialement présent dans un même volume du vin blanc d'origine. Justifier ce résultat.
- On entend par *degré d'acidité* d'un vinaigre son acidité totale exprimée en grammes d'acide éthanoïque pour 100 g de vinaigre. Calculer le degré d'acidité du vinaigre étudié sachant que sa densité par rapport à l'eau, mesurée à l'aide d'un densimètre, est de 1,02.

Donnée : masse volumique de l'éthanol : 790 kg/m³.

EXERCICE 7 : IDENTIFICATION D'UN COMPOSE ORGANIQUE (Extrait santé militaire)

Conndes : masses atomiques molaires en gramme par mole : M_C = 12 ; M_H = 1 ; M_O = 16

EXERCICE 1 (05 points)

- Un composé organique A, a pour formule C_xH_yO. La combustion complète de 3,52 grammes de A donne de l'eau et 5 litres de dioxyde de carbone. La densité de vapeur de A est d = 3,04. Dans les conditions de l'expérience le volume molaire gazeux est V_m = 25 L. mol⁻¹.
 - Ecrire l'équation de la réaction de combustion complète de A.
 - Déterminer la formule brute du composé.
 - Sachant que la molécule de A est ramifiée et renferme un groupe hydroxyle, écrire toutes les formules semi-développées possibles de A et les nommer.
- Afin de déterminer la formule développée exacte de A, on effectue son oxydation ménagée par une solution de dichromate de potassium, en milieu acide.

La solution oxydante étant utilisée en défaut, on obtient un composé B qui donne un précipité jaune avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4 - D.N.P.H.).

 - Qu'appelle-t-on oxydation ménagée ?
 - Quelles sont les fonctions chimiques possibles pour B ?
 - B dont la molécule est chirale, peut réduire une solution de permanganate de potassium en milieu acide. Donner la formule semi-développée exacte et le nom de B. Préciser la formule semi-développée et le nom du composé organique C obtenu lors de la réaction de B avec la solution de permanganate.
 - Quelle est la formule semi-développée exacte de A ?
- En utilisant les formules brutes de A,B et C, écrire les demi-équations électroniques des couples oxydant-réducteur B / A et C / B, puis celles des couples Cr₂O₇²⁻ / Cr³⁺ et MnO₄⁻ / Mn²⁺, en milieu acide.
 - En déduire les équation-bilans des réactions permettant de passer :
 - de A à B par action du dichromate de potassium
 - de B à C par action du permanganate de potassium.
 - Quel volume minimal de solution de dichromate de potassium 0,2 M faut-il utiliser pour oxydée 3,52 g de A en B ?

EXERCICE 8 : OXYDATION MENAGEE D'UN ALCOOL (Bac D 95 Session de Remplacement)

On dispose d'un mélange de 13,56g d'un alcool A noté R-OH et de 22,4g d'un alcool à chaîne linéaire B, isomère de A.

On procède à l'oxydation ménagée, en milieu acide de ce mélange par une solution aqueuse de dichromate de potassium en excès. A donne C, et B donne D par des réactions totales.

On sépare C et D par un procédé convenable. On dissout C dans de l'eau et on complète le volume à 100 ml.

On prélève 10 ml de la solution obtenue que l'on dose par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 1 mol/L. L'équivalence acido-basique est atteinte quand on a versé 22,6 ml de la solution basique.

- 1) Quelle est la fonction chimique de C ? Quelle est sa formule générale ?
- 2) Ecrire l'équation de la réaction entre C et la solution d'hydroxyde de sodium.
- 3) Déduire du dosage effectué la masse molaire de R.
- 4) Quelle est la formule semi développée de A ? Quel est son nom ?
- 5) Quelle est la formule semi développée de B ? Quel est son nom ?
- 6) Quelle est la fonction chimique de D ? Quel est son nom ?
- 7) Ecrire l'équation bilan de la réaction entre B et les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ sachant que les deux couples mis en jeu sont $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ et D/B
- 8) Quelle est la composition molaire du mélange initial ?

SERIE 2/ LES AMINES

EXERCICE 1 : DETERMINATION DE LA FORMULE D'UNE AMINE AROMATIQUE

On considère une amine aromatique de formule générale $\text{C}_x\text{H}_y\text{N}$ ne comportant qu'un seul cycle.

- 1) Exprimer x et y en fonction du nombre n d'atomes de carbone qui ne font pas partie du cycle.
- 2) La microanalyse d'une telle amine fournit, pour l'azote, un pourcentage en masse de 13,08 %.
 - 2.a- Déterminer n.
 - 2.b- Ecrire les formules développées des différents isomères et donner leurs noms.
- 3) L'un des isomères est une amine secondaire. Quels produits obtient-on lorsqu'on le traite par de l'iodométhane ? On supposera que l'amine de départ est en excès.

Indication : La réaction se poursuit jusqu'à la formation de l'amine tertiaire correspondant.

EXERCICE 2 : DESHYDRATATION DU CARBOXYLATE D'AMMONIUM

- 1) L'action d'un acide carboxylique X sur un alcool primaire donne un produit de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Quelles sont les formules semi-développées possibles de ce produit ? Donner les noms correspondants.
 - 2) En faisant réagir l'ammoniac sur X on obtient un carboxylate d'ammonium Y. Celui-ci par chauffage se déshydrate. On obtient un composé Z de formule brute $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$
 - a) Ecrire les formules semi-développées de X, Y et Z, donner leur nom.
 - b) Ecrire les équations bilans de la formation de Y et de Z
 - c) On a obtenu, 4,6 g du composé de formule brute $\text{C}_3\text{H}_7\text{ON}$. Sachant que le rendement de la réaction de déshydratation est de 85%. Déterminer sa masse de carboxylate d'ammonium utilisé
- On donne les masses molaires en g / mol C=12 ; N=14 ; H =1 ; O=16 ; Cl =35,5

EXERCICE 3 : DETERMINATION DE LA FORMULE D'UNE AMINE

- 1) En combien de classes les amines peuvent-elles être réparties ? Donner un exemple de chaque classes en précisant le nom du corps.
 - Etablir la formule générale des amines, identique pour toutes les classes.
 - 2) Soit une amine tertiaire A. Par action sur du 1-iodobutane en solution dans l'éther, on obtient un précipité blanc, l'analyse de ce corps montre qu'il s'agit d'un solide ionique chiral.
 2. a- Ecrire l'équation de la réaction.
 2. b- Quelle propriété des amines cette réaction met-elle en évidence ?
 2. c- Que pouvez-vous en déduire concernant les groupes alkyles liés à l'azote dans le solide ionique chiral ?
 - 3) Une solution aqueuse de l'amine A, de concentration molaire $C = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$, a été obtenue en dissolvant 20,2 g d'amine pour 1 L de solution.
- En déduire sa masse molaire, sa formule brute, et sa formule semi-développée. Quel est son nom ?

EXERCICE 4 : ANALYSE D'UNE AMINE

L'analyse de 0,59 g d'une substance organique renfermant du carbone, de l'hydrogène et de l'azote a donné les résultats suivants: 1,32 g de dioxyde de carbone, 0,81 g d'eau et 0,17 g d'ammoniac. La densité de vapeur de la substance est $d = 2,03$.

1. Trouver la formule brute du composé.

2. Ecrire les formules semi-développées des amines répondant à cette formule.

EXERCICE 5 : FORMULE D'UNE AMINE ASYMETRIQUE

On dissout 7,5 g d'une amine aliphatique A dans de l'eau pure de façon à obtenir un litre de solution.

On dose un volume $V_1 = 40$ mL de cette solution par de l'acide chlorhydrique de concentration $C_2 = 0,2$ mol.L⁻¹.

Le virage de l'indicateur coloré se produit quand on a versé un volume $V_2 = 20,5$ mL d'acide.

1. Déterminer la concentration molaire C_1 de la solution d'amine. En déduire la masse molaire de l'amine A et sa formule brute.

2. Quelles sont les formules semi-développées possibles de A? Les nommer.

3. On sait par ailleurs que la molécule de l'amine A est chirale (elle renferme un seul carbone asymétrique c'est-à-dire lié à 4 atomes ou groupes d'atomes différents).

Ecrire sa formule semi-développée.

EXERCICE 6 : AMINE DANS UN FLACON (Extrait Bac S2 2009)

Sur l'étiquette d'un flacon contenant une solution S_0 d'une monoamine primaire d'un laboratoire, les indications relatives à la densité d et à la formule chimique sont illisibles. Seul le pourcentage en masse d'amine pure de la solution S_0 est lisible, soit $P = 63\%$. Cette indication signifie qu'il y a 63 g d'amine pure dans 100 g de la solution S_0 .

Un groupe d'élèves, sous la supervision de leur professeur, entreprend de déterminer les informations illisibles sur l'étiquette de ce flacon. Ils font les trois expériences décrites ci-après :

Expérience 1 : avec une balance de précision, ils mesurent la masse m_0 d'un volume $V_0 = 10$ cm³ de la solution S_0 et trouvent $m_0 = 7,5$ g.

Expérience 2 : Ils diluent un volume $V_p = 10$ cm³ de la solution S_0 dans une fiole jaugée de 1 L et obtiennent ainsi une solution S_1 .

Expérience 3 : Ils dosent un volume $V_1 = 10$ cm³ de la solution S_1 par une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique $C_a = 0,040$ mol.L⁻¹ en présence d'un indicateur coloré. Pour atteindre l'équivalence, ils ont versé un volume $V_a = 20$ cm³ d'acide.

2.1 A partir des résultats de l'expérience 1, calculer la masse volumique ρ_0 de la solution S_0 ; le résultat sera exprimé en g. cm⁻³ puis en g. L⁻¹. En déduire la valeur de la densité d . **(0,5 pt)**

2.2 On s'intéresse à l'expérience 3.

2.2.1 Faire un schéma légendé du dispositif de dosage. **(0,25 pt)**

2.2.2 En notant l'amine par la formule $R - NH_2$, écrire l'équation-bilan de la réaction chimique support du dosage. **(0,25 pt)**

2.2.3 Calculer la concentration C_1 de la solution S_1 , puis, en déduire la concentration C_0 de la solution S_0 .

2.2.4 Expliquer pourquoi les élèves ont eu besoin de réaliser l'expérience 2 au lieu de doser directement la solution S_0 . **(0,25 pt)**

2.3

2.3.1 Montrer que la concentration C_0 de la solution S_0 est donnée par : $C_0 = \frac{63\rho_0}{100M}$, relation où M est la masse molaire de l'amine. **(0,5 pt)**

2.3.2 En déduire la masse molaire de l'amine en g.mol⁻¹. **(0,25 pt)**

2.3.3 Déterminer la formule brute, la formule semi-développée et le nom de la monoamine primaire sachant que sa molécule est telle que l'atome de carbone lié à l'atome d'azote est également lié à deux autres atomes de carbone. **(0,75 pt)**

Données : Constante d'acidité : masse volumique de l'eau $\rho_e = 1$ g.cm⁻³ = 10³ g. L⁻¹