Fomesoutra.com

Collection M. Mouna C.

ANNALE 2020

Reussir Mon Bac

TOME 2

Cinétique Chimique et Chimie Organique

Mohamed Mouna Camara

Chimie

Terminales . SM & SE

Essentiel du cours

Exercices avec Corrigés

Exercices avec réponses partielles

+ Bac Guinéen de 1990 à 2019

L. Design

Collection M. Mouna C.

Terminales : SM & SE

L'auteur

Mohamed Mouna Camara (Chimiste et Médecin)

Tel : (+224) 666 328 150 / 628 179 291 / 656 823 434
Email : mmounac@gmail.com

Remerciements à :
*Messieurs : **Ibrahim Kandja Touré** (Chimiste, Fondateur de l'école privée Albert Bauer), **Ismael Sylla** (Chimiste et Médecin) Ex-Professeur de Chimie à l'institution Sainte Marie de Dixinn, **Sékou Loua** (Ingénieur – Informaticien).*

Dr Mohamed M. CAMARA
Médecin Généraliste
Tél: 628 17 92 91/666 32 81 50
Mail:mmounac@gmail.com

Avant - propos

Cet ouvrage est conforme au programme de chimie des classes de terminales **Sciences mathématiques (SM)** et **Sciences expérimentales (SE)**.
La rédaction a été guidée par l'objectif suivant : donner un véritable outil de travail aux élèves voulant approfondir et réviser l'enseignement reçu en classe.

Chaque partie comporte :

- **Un revu des points essentiels du cours.**
- **Exercices avec corrigés.**
- **Exercices avec réponses partielles.**
- **Anciens sujets officiels du Baccalauréat Guinéen de 1990 à 2019.**
- **Exercices d'amélioration.**

Je souhaite que cet ouvrage, écrit pour les élèves, constitue un outil de travail efficace pour mes collègues professeurs.
J'accueillerai avec plaisir toutes les critiques, remarques et suggestions de leur part.

L'auteur

La reproduction de ce document sous quelque forme que ce soit est formellement interdite sous peine de poursuite judiciaire. Loi 043 APN / CP / du 9 Août 1980 portant organisation de la protection du Droit d'Auteur.

Quelques conseils pour résoudre les exercices

1-Bien lire l'énoncé de l'exercice.

2-Traduire cet énoncé sous forme de schémas annotés en y portant toutes les hypothèses, valeurs littérales et numériques.

3-Mettre en évidence la conclusion ou la question demandée.

4-Raisonner en utilisant le calcul littéral (mécanisme de raisonnement difficile pour les débuts, mais qui «porte ses fruits», par la suite).

5-Essayer de résoudre l'exercice sans regarder la solution.

6-Lire la solution avec parcimonie si l'on «sèche» devant une question.

7-Vérifier la solution trouvée avec la correction.

Comparer sa solution avec celle du livre ; peut-être votre solution est-elle plus simple !

NB: Unité: une valeur numérique sans unité n'a aucun sens (sauf dans le cas particulier des grandeurs sans unités, comme le **pH** par exemple).

Edition M.-Mouna C. Vp 2020
Toute reproduction est interdite même partielle

Programme de chimie terminales SM/SE. Durée: (104h)

Tome-1

Chapitre(I) : Acides et Bases en solution aqueuse. (40h)

Rappels et quelques notions de base.

I-1- Dissociation de l'eau-Produit ionique **(2h)**.

I-2- Acides forts et Bases fortes en solution aqueuse **(6h)**.

I-3- Dosages acido-basiques **(6h)**

3-1-Dosage d'un acide fort par une base forte.

3-2-Dosage d'une base forte par un acide fort.

3-3-Dosage d'un acide faible par une base forte.

3-4-Dosage d'une base faible par un acide fort.

I-4- Couples acides-bases **(12h)**

1-Acides faibles en solution aqueuse.

2-Bases faibles en solution aqueuse.

3-Les indicateurs colorés.

I-5- Réactions acido-basiques **(10h)**

-Mélange d'un acide faible avec sa base conjuguée (son sel).

-Mélange d'une base faible avec son acide conjugué (son sel).

-Réaction entre un acide fort et une base forte. (voir dosage-3-1)

-Réaction entre un acide faible et une base forte. (voir dosage-3-3)

-Réaction entre une base faible et un acide fort. (voir dosage-3-4)

I-6- Solutions tampons. **(4h)**

Tome-2

Chapitre(II) : Cinétique Chimique. (28h)

II-1- Evolution des systèmes chimiques. **(2h)**

II-2- Vitesse moyenne et Vitesse instantanée. **(6h)**

II-3- Facteurs cinétiques. **(8h)**

II-4- Mécanisme réactionnel.**(6h)** **II-5-** Catalyse .**(6h)**

Chapitre(III) : Chimie organique (36h)

A/-Stéréochimie. **(8h)** **B/-**Alcools et polyalcools. **(6h)**

C/-Aldéhydes et Cétones / oxydations des alcools. **(4h)**

D/-Acides carboxyliques et dérivés (chlorures d'acyle, anhydrides d'acide, esters, amides). **(6h)**

E/-Amines et Amides. **(6h)** **F/-**Des acides-α-aminés aux protéines. **(6h)**

Tome-2

Sommaire

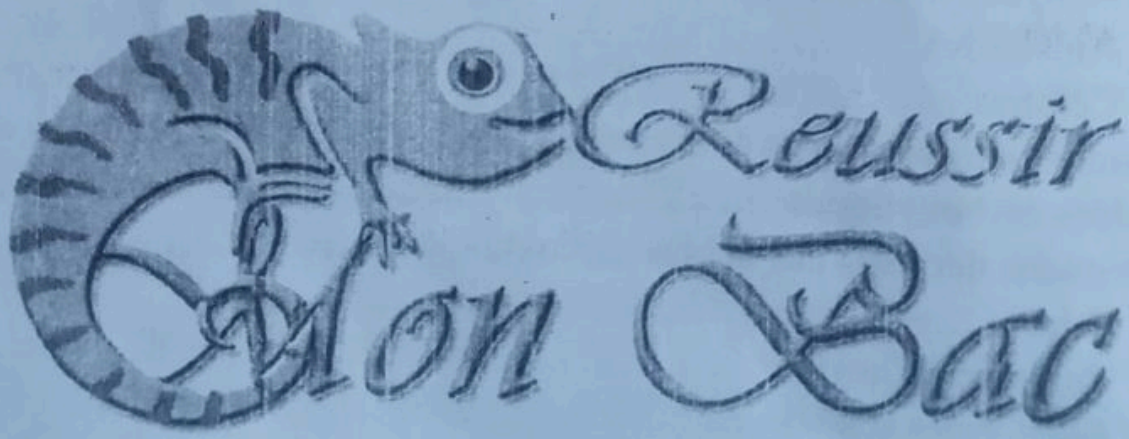
Avant – propos.....2
Quelques conseils pour résoudre les exercices.....3
Programme de chimie terminales SM/SE.....4
Chapitre (II) : Cinétique Chimique.....7
Quelques potentiels standard d'oxydoréduction à 25°c , en volts.....9
II-1 : Evolution des systèmes chimiques.....10
II-2 : Vitesse moyenne et Vitesse instantanée.....13
II-3 : Facteurs cinétiques.....16
II-4 : Catalyse.....19
II-5 : Mécanisme réactionnel.....22
* Contrôle des connaissances.....25
* Application des connaissances.....27
* Corrigés des exercices (Application des connaissances).....36
* Pour aller plus loin.....54

Chapitre(III) : Chimie organique.....80
* Prérequis pour bien aborder le programme et affronter les exercices..81
A/-Stéréochimie.....86
* Contrôle des connaissances.....99
* Application des connaissances.....101
B/-Alcools et polyalcools.....111
* Ether-oxydes.....116
C/-Aldéhydes et Cétones.....118
C/-1 Aldéhydes.....118
C/-2 Cétones.....120
D/-Acides carboxyliques et dérivées.....123
* Acides carboxyliques.....124
* Fonctions dérivées des acides carboxyliques.....126
D/-1 Esters.....127
D/-2 Chlorures d'acyle.....130
D/-3 Anhydrides d'acide.....131
D/-4 Amides.....133
E/-Amines.....138
F/- Acides-α-aminés.....144

* Protéines.....149
* Tableau récapitulatif des composés organiques.....151
* Application des connaissances.....152
* Corrigés des exercices (Application des connaissances).....159
* Exercices d'amélioration.....173
* Tableau périodique des éléments.....204

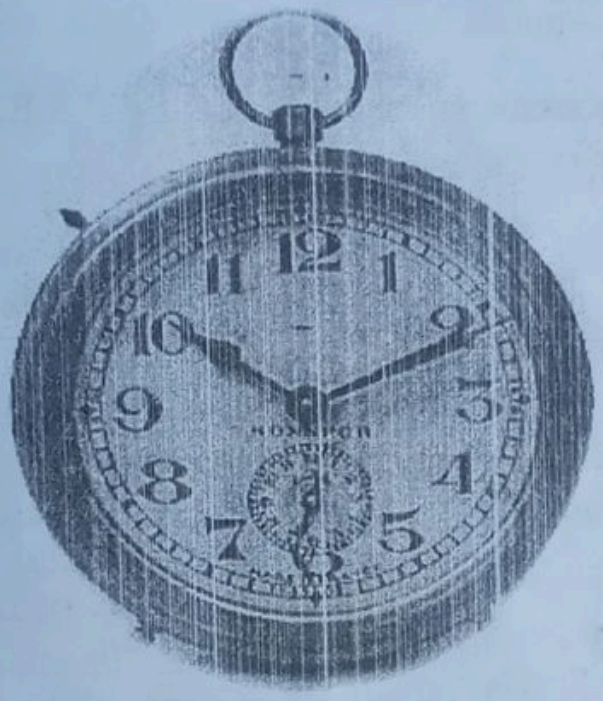
Friedrich Wöhler (1800 – 1882)
Chimiste allemand
Il est principalement connu pour avoir synthétiser l'urée en 1828 et ainsi demontré que les composés organiques obéissaient aux mêmes lois que les compsés inorganiques.

Jacobus Henricus Van't Hoff
(1852 – 1911) Néerlandais
Renommé pour : ses recherches fondamentales sur la stéréochimie, la cinétique chimique et les équilibres chimiques, la pression osmotique et la cristallographie.
Prix Nobel de chimie (1901)



Partie-2

Chapitre(II) : Cinétique Chimique (28h)



M. Mouna C Vp 2020
Toute reproduction est interdite
même partielle

«La **cinétique chimique** est née, à la fin du XVIIIe siècle, de l'étude de l'oxydation des métaux par les acides; mais c'est à la fin du XIXe siècle, avec les travaux de Bodensten, que les lettres de noblesse de cette science ont été acquises. son but premier est de mesurer la vitesse instantanée des réactions mais son intérêt majeur est de fournir des renseignements irremplaçables sur leur mécanisme à l'échelle microscopique.»

Objectifs: Les élèves doivent être capable de:

- saisir le déroulement d'une réaction chimique dans le temps ;
- définir la vitesse moyenne et la vitesse instantanée ;
- expliquer l'influence des facteurs cinétiques sur l'évolution d'une réaction ;
- expliquer le mécanisme d'une réaction chimique ;
- se servir d'une réaction photochimique pour définir les termes : initiation, propagation, rupture ;
- définir et donner des exemples de catalyseurs ;
- distinguer une catalyse homogène d'une catalyse hétérogène ;
- expliquer les caractères de l'action catalytique ;
- dégager l'importance des catalyseurs.

Documentation :

- Commentaire du programme guinéen I.N.R.A.P / P.S.E 2009 ;
- Collection eurin-gié ; - Collection Tomasino ;
- Savoir et savoir faire ; - et autres .

Plan du cours :

II-1 : Evolution des systèmes chimiques (2H).

1.1. Systèmes stables et systèmes cinétiquement inertes.

1.2. Classification cinétique des réactions naturelles.

II-2 : Vitesse moyenne et vitesse instantanée (6H).

2.1. Vitesse de disparition d'une réactif.

2.2. Vitesse de formation des produits d'une réaction.

II-3 : Facteurs cinétiques (8H).

3.1. Influence de la concentration des réactifs.

3.2. Influence de la température.

3.3. Influence de la pression.

II-4 : Catalyse (6H).

4.1. Etude d'une catalyse homogène.

4.2. Etude d'une catalyse hétérogène.

4.3. Caractères de l'action catalytique.

4.4. Importance .

II-5 : Mécanisme réactionnel (6H).

5.1. Mécanisme d'une réaction chimique.

5.2. Réaction photochimique du dichlore sur le dihydrogène.

5.3. Réaction photochimique de la chloration du méthane.

Quelques potentiels standard d'oxydoréduction à 25°c , en volts

Oxydants	Réducteurs	Potentiels standard
Pouvoir oxydant		
difluore.....F_2	F^-....ion fluorure	2,87
ion peroxodisulfate.....$s_2O_8^{2-}$	SO_4^{2-}....ion sulfate	2,10
peroxyde d'hydrogène...H_2O_2	H_2O .....eau	1,77
ion permanganate .....MnO_4^-	MnO_2	1,69
ion permanganate .....MnO_4^-	Mn^{2+}....ion manganèse	1,51
ion or.....Au^{3+}	Au.....or	1,50
dichlore..... .....Cl_2	Cl^-.....ion chlorure	1,36
ion dichromate.....$Cr_2O_7^{2-}$	Cr^{3+}.....ion chrome III	1,33
dioxygène .....O_2	H_2O.....eau	1,23
dibrome.....Br_2	Br^- ...ion bromure	1,07
ion nitrate.....NO_3^-	NO(g)...monoxyde d'azote	0,96
ion mercure .....Hg^{2+}	Hg.....mercure	0,85
ion argent .....Ag^+	Ag.....argent	0,80
ion fer III .....Fe^{3+}	Fe^{2+}....ion fer II	0,77
dioxygène .....O_2	H_2O_2..peroxyde d'hydrogène	0,68
diiode .....I_2	I^-...ion iodure	0,62
ion thiosulfate.....$S_2O_3^{2-}$	S.....soufre	0,50
dioxyde de soufre .....SO_2	$S_2O_3^{2-}$..ion thiosulfate	0,40
ion cuivre.....Cu^{2+}	Cu.....cuivre	0,34
ion sulfate.....SO_4^{2-}	SO_2 ...dioxyde de soufre	0,17
ion tétrathionate.....$S_4O_6^{2-}$	$S_2O_3^{2-}$....ion thiosulfate	0,09
ion hydronium.....H_3O^+	H_2 .....dihydrogène	0,00
Ion plomb.....Pb^{2+}	Pb.....plomb	- 0,13
ion étain.....Sn^{2+}	Sn.....étain	- 0,14
ion nickel.....Ni^{2+}	Ni.....nickel	- 0,23
ion fer II.....Fe^{2+}	Fe.....fer	- 0,44
dioxyde de carbone .....CO_2	$H_2C_2O_4$...acide oxalique	- 0,49
ion zinc.....Zn^{2+}	Zn.....zinc	- 0,76
ion aluminium.....Al^{3+}	Al.....aluminium	- 1,66
ion magésium.....Mg^{2+}	Mg.....magnésium	- 2,37
ion sodium.....Na^+	Na.....sodium	- 2,71
ion potassium.....K^+	K.....potassium	- 2,92
	Pouvoir réducteur	

INTRODUCTION

• La **cinétique chimique** est l'étude de la vitesse des réactions chimiques en fonction de certains facteurs (concentration des réactifs, température, surface de contact, catalyseur, pression, radiation photochimique). ***Autrement dit:*** La cinétique chimique est la discipline qui s'attache à définir, décrire et étudier la « vitesse » des transformations chimiques, lorsque celles-ci sont possibles.

Importance de la cinétique chimique :

- Importance pratique:

Connaitre la vitesse des réactions chimiques et être capable de la calculer est toute première importance dans toutes les applications de la chimie.

- Importance théorique:

Elle permet d'établir des lois de vitesse qui servent à valider ou infirmer des hypothèses sur les mécanismes réactionnels des réactions chimiques.

Ils s'agit d'un élément essentiel pour la compréhension de la chimie qui possède de nombreuses applications de l'industrie à la médecine.

II-1 : Evolution des systèmes chimiques

Essentiels du cours

- **Système stable:** est un système qui n'évolue pas; aucune réaction naturelle ne peut s'y dérouler.

Exemples : 1) $Zn^{2+} + Cu \rightarrow$ Impossible

2) $H_3O^+ + Cu \rightarrow$ Impossible

3) $H_3O^+ + Ag \rightarrow$ Impossible etc .

- **Système cinétiquement inerte:** est un système qui n'évolue presque pas, car la réaction naturelle qui s'y déroule est très lente, voire infiniment lente.

La **cinétique** (grec Kinêtikos, mobile). Relatif au mouvement, particulier à la vitesse. La **cinétique chimique** est l'étude de la vitesse des réactions chimiques.

Quelques exemples :
- La vitesse de combustion des mélanges utilisés dans les moteurs à explosion, les radiateurs, les moteurs fusées.
- La vitesse de prise de colles, des ciments, de polymérisation, de durcissement .
- La vitesse de dégradation des matériaux, d'oxydation des métaux.
- La vitesse des réactions mises en œuvre dans les usines de produits chimiques.
- La vitesse d'action de dégradation et d'élimination des médicaments (pharmacocinétique) .
- Les vitesses de formations de transformations et d'élimination des polluants dans l'environnement. - etc

La maîtrise de la vitesse de réaction est fondamentale pour un bon usage des substances chimiques et éviter des catastrophes: emballements des réactions, explosions.

Exemples :1) synthèse de l'eau à la température ordinaire :

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$

2) synthèse de l'ammoniac à la température ordinaire :

$$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$$

3) La formation de la rouille. etc .

-Classification cinétique des réactions naturelles

On distingue :

a) **Réaction rapide ou instantanée**: une réaction est dite rapide lorsque l'évolution du système est si rapide qu'à nos yeux, la réaction semble achevée à l'instant même où les réactifs entrent en contact.

Exemples: 1) –Réactions de précipitation.

a)- quelques gouttes de solution de NaCl

Tube à essais : : ⟶ **AgCl** (formation d'un précipité blanc)

Solution de $AgNO_3$

• L'équation-bilan s'écrit : $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$

b)- quelques gouttes de solution de $BaCl_2$

Tube à essais : :⟶ **$BaSO_4$** (formation d'un précipité blanc)

Solution de H_2SO_4

• L'équation-bilan s'écrit: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4$

C)- Action de la soude sur certains cations métalliques :

$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2$ (précipité vert) ;

$Fe^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Fe(OH)_3$ (précipité rouille) ;

$Cu^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Cu(OH)_2$ (précipité bleu) ; etc.

2) –Action des indicateurs colorés sur les solutions acides et basiques. La phtaléine vire au violet dès que la solution de NaOH se mélange à l'eau.

3)- Les réactions acides-bases sont rapides.

* réaction de neutralisation d'un acide fort par une base forte.

$$(H_3O^+ + Cl^-) + (Na^+ + OH^-) \rightarrow (Na^+ + Cl^-) + (H_3O^+ + OH^-)$$

Bilan : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$

4)- Action des ions permanganate sur le dioxyde de soufre :

$$2MnO_4^{2-} + 5SO_2 + 6H_2O \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 4H_3O^+$$

b) **Réaction lente:** Une réactions est dite lente lorsque nos sens

• Réaction entre I_2 et $S_2O_3^{2-}$ est très rapide
$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6$
$S_4O_6^{2-}$: ion tétrathionate

Vocabulaire :
Précipité : solide apparaissant au sein d'un liquide lors d'une transformation chimique.

nous permettent de suivre son déroulement qui dure de quelques secondes à plusieurs minutes, voire plusieurs dizaines de minutes.

Exemples: 1)- La réaction entre les ions iodure (I^-) et les ions péroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$).

Les demi-équations électroniques :

$$\begin{array}{ll} (x2) / & S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-} \text{ (Réduction)} \\ (x2) / & 2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \text{ (oxydation)} \end{array}$$

bilan: $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$

2)- La réaction entre les ions permanganate (MnO_4^-) et l'acide oxalique ou acide éthanedioique ($H_2C_2O_4$).

Les demi – équations redox :

$$\begin{array}{ll} (x2) / & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ (x5) / & H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \end{array}$$

bilan : $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

ou : $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 14H_2O$

3)- La réaction entre le cyclohexane et le dibrome :

$$C_6H_{12} + Br_2 \rightarrow C_6H_{11}Br + HBr$$

c) Réaction très lente :

Une réaction est dite très lente lorsqu'elle ne s'achevé qu'au bout de plusieurs heures , voire plusieurs jours.

Exemple: 1)-Réaction d'estérification et d'hydrolyse des esters.

-Estérification : R-COOH + R'-OH $\rightleftarrows$ H_2O + R-COO- R'

Exemple : $HCOOH + CH_3CH_2OH \rightleftarrows H_2O + HCOOCH_2CH_3$

2)- Réaction de saponification

R-COO-R' + OH^- $\rightarrow$ R-COO^- + R'-OH

Exemple : $HCOOCH_3 + OH^- \rightarrow HCOO^- + CH_3\text{-}OH$

d) Réaction infiniment lente

Une réaction est dite infiniment lente lorsque l'évolution du système ne peut être appréciée , même après plusieurs jours : le système est cinétiquement inerte .

Exemples: 1) La réaction entre les gaz dioxygène et dihydrogène à la température ordinaire : $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

2)-La réaction de synthèse de l'ammoniac (NH_3) à la température ordinaire : $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$.

3)- La formation de la rouille.

4)- La réaction des ions MnO_4^- avec H_2O.

Conseils :
- Connaître les couples redox et potentiels standard page 3
- Utiliser la règle du gamma : Entre deux couples redox, la réaction naturelle est celle pour la quelle l'oxydant du couple de plus haut potentiel oxyde le réducteur du couple de plus bas potentiel.
(**règle du gamma**).

A retenir :
- L'**oxydant** est dotant plus fort que si son potentiel est élevé ;
- Le **réducteur** est dotant plus fort que si son potentiel est petit.

• Réaction de dismutation des ions thiosufate ($S_2O_3^{2-}$) en milieu acide est aussi un exemple de réaction lente.

R-COOH : Acide carboxylique.
R-COO-R' : Ester.

• Oxydation du fer : ($2Fe + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow Fe_2O_3$) est aussi un exemple de réaction très lente.

II-2 : vitesses moyennes et vitesses instantanées

Essentiels du cours

• Vitesse des réactions :

Pour les processus homogènes, la vitesse d'une réaction est la petite variation de la concentration ou de la quantité de matière par unité de volume et de temps.

$$V = \frac{dc}{dt} \quad \text{ou} \quad V = \frac{dn}{v.dt}$$

1)- Vitesse moyenne :

Elle est la variation de la concentration ou de la quantité de matière par rapport au temps.

$$V_m = \frac{\pm\Delta C}{\Delta t} = \frac{\pm(C_2 - C_1)}{t_2 - t_1} \quad \text{ou} \quad V_m = \frac{\pm\Delta n}{\Delta t} = \frac{\pm(n_2 - n_1)}{t_2 - t_1}$$

• Vitesse moyenne de disparition d'un réactif :

a) Méthode analytique :

Soit la réaction : $R \longrightarrow P$

(réactif) (produit)

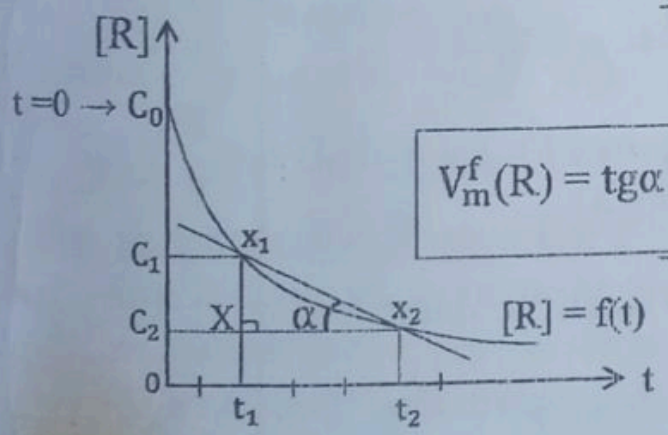
$$V_m^d(R) = \frac{-\Delta[R]}{\Delta t} = \frac{-(C_2 - C_1)}{t_2 - t_1} ; C_2 < C_1$$

ou : $V_m^d(R) = \frac{-\Delta n_R}{\Delta t} = \frac{-(n_2 - n_1)}{t_2 - t_1} ; n_2 < n_1$

b) Méthode graphique :

t	0	t_1	t_2
[R]	C_0	C_1	C_2

$V_m^d(R) = ?$
$[t_1, t_2]$



$$V_m^f(R) = tg\alpha = \frac{XX_1}{XX_2} = \frac{(C_2 - C_1)}{t_2 - t_1}$$

• Vitesse moyenne de formation d'un produit :

a) **Méthode analytique :** Soit la réaction : $R \longrightarrow P$

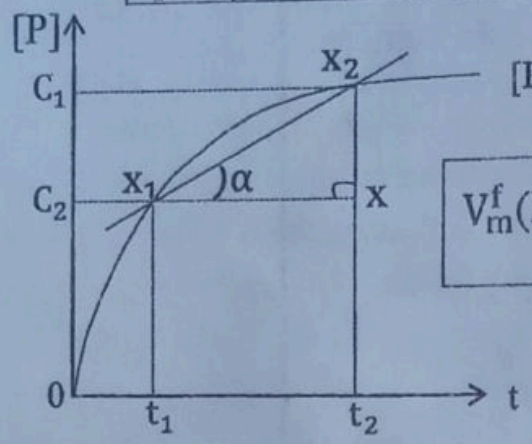
$$V_m^f(P) = \frac{+\Delta[P]}{\Delta t} = \frac{+(C_2 - C_1)}{t_2 - t_1} \quad ; \quad C_2 > C_1$$

Ou: $V_m^f(P) = \frac{+\Delta n_P}{\Delta t} = \frac{+(n_2-n_1)}{t_2-t_1}$; $n_2 > n_1$

b) Méthode graphique :

t	0	t_1	t_2
[P]	0	C_1	C_2

$V_m^f(P) = ?$
$[t_1, t_2]$



$$V_m^f(P) = tg\alpha = \frac{XX_2}{XX_1} = \frac{C_2-C_1}{t_2-t_1}$$

•Vitesse moyenne de réaction :

Soit la réaction chimique suivante , où R_1, R_2 représentent les réactifs et P_1 , P_2 les produits : $aR_1 + bR_2 \rightarrow cP_1 + dP_2$

Les réactifs disparaissent ; les produits se forment .

a , b , c et d sont des coefficients stœchiométriques .

$$V_m(\vec{R}) = \underbrace{\frac{-\Delta[R_1]}{a.\Delta t} = \frac{-\Delta[R_2]}{b.\Delta t}}_{\text{Vm de réaction de disparition}} = \underbrace{\frac{+\Delta[P_1]}{c.\Delta t} = \frac{+\Delta[P_2]}{d.\Delta t}}_{\text{Vm de réaction de formation}}$$

•Relation entre les vitesses moyennes des participants

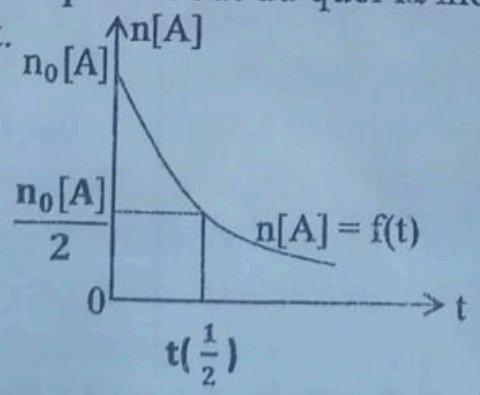
Au cours d'une réaction , les vitesses moyennes des participants doivent être proportionnelles à leurs coefficients stœchiométriques : $\frac{V_m(R_1)}{a} = \frac{V_m(R_2)}{b} = \frac{V_m(P_1)}{c} = \frac{V_m(P_2)}{d}$

•Unités: V_m : → (mol/l/s ; mol/l/min ; mol/l/h)

ou V_m : → (mol/s ; mol/min ; mol/h) .

•Temps de demi-réaction :

C'est le temps au bout du quel la moitié du réactif limitant disparait.



2)- Vitesse instantanée :

Elle exprime la petite variation de la concentration ou de la quantité de matière par unité du temps.

$$V_{inst.} = \frac{\pm dc}{dt} \quad \text{ou} \quad V_{inst} = \frac{\pm dn}{dt}$$

$$V_{inst} = \ell im_{\Delta t \to 0} V_m = \ell im_{t_2 \to t_1} V_m = tg\alpha$$

•Vitesse instantanée de disparition d'un réactif .

Elle exprime la petite variation de la concentration du réactif ou sa quantité de matière par rapport au temps .

Autrement dit : Elle est égale à l'opposé du coefficient directeur de la tangente à la courbe *[R] = f(t)* au point d'abscisse *t*.

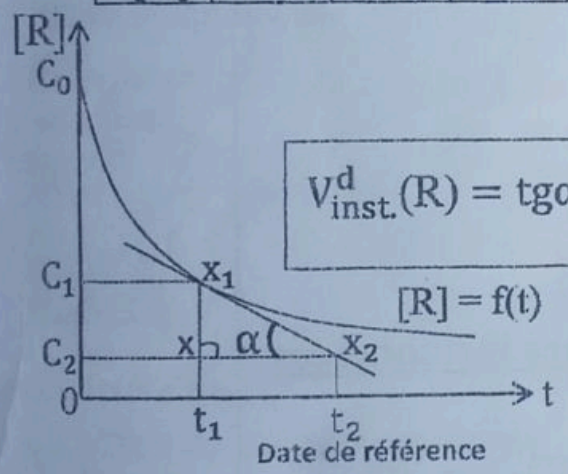
Soit la réaction : R → P

$$V^d_{inst}(R) = \frac{-d[R]}{dt} \quad \text{ou} \quad V^d_{inst}(R) = \frac{-dn_R}{dt}$$

Méthode graphique :

t	0	t_1	t_2
[R]	C_0	C_1	C_2

$V^d_{inst.}(R) = ?$



$$V^d_{inst.}(R) = tg\alpha = \frac{XX_1}{XX_2} = \frac{-(C_2 - C_1)}{t_2 - t_1}$$

Autrement : $y = ax + b$ $\quad x_1(t_1 ; c_1)$ $\quad x_2(t_2 ; c_2)$

$$\begin{cases} C_1 = at_1 + b \\ C_2 = at_2 + b \end{cases} \Rightarrow C_2 - C_1 = a(t_2 - t_1) \Rightarrow a = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} ; \quad V^d_{inst}(R) = |a|$$

•Vitesse instantanée de formation d'un produit

Elle exprime la petite variation de la concentration ou de la quantité de matière par rapport au temps . *Autrement dit :* Elle est égale au coefficient directeur de la tangente à la courbe *[P] = f(t)* au point d'abscisse *t*.

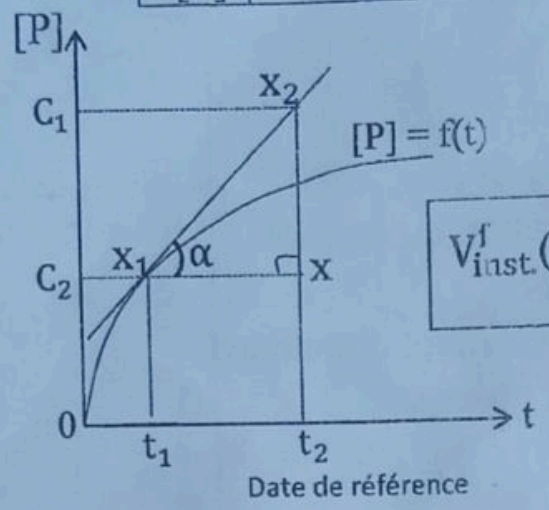
Soit la réaction : R → P

$$V^f_{inst}(P) = \frac{+d[P]}{dt} \quad \text{ou} \quad V^f_{inst}(P) = \frac{+dn_P}{dt}$$

Méthode graphique :

t	0	t_1	t_2
[P]	0	C_1	C_2

$V^f_{inst.}(P) = ?$



$$V^f_{inst.}(P) = tg\alpha = \frac{XX_2}{XX_1} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$$

Autrement : $y = ax+b$ $\quad X_1(t_1 ; c_1)$ $\quad X_2(t_2 ; c_2)$

-1 $\begin{cases} C_1 = at_1 + b \\ C_2 = at_2 + b \end{cases} \Rightarrow C_2 - C_1 = t_2 - t_1 \Rightarrow a = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1}$; $V^f_{inst}(P) = a$

•Vitesse instantanée de réaction

Soit la réaction : $xA + yB \rightarrow zC + tD$

$$V_{inst.}(\vec{R}) = \underbrace{\frac{-d[A]}{xdt} = \frac{-d[B]}{ydt}}_{\text{Vinst. de réaction de disparition}} = \underbrace{\frac{+d[C]}{zdt} = \frac{+d[D]}{tdt}}_{\text{Vinst. de réaction de formation}}$$

•Relation de proportionnalité entre les vitesses instantanées des participants :

Pour les mêmes dates: $\rightarrow \frac{V_{inst.}(A)}{x} = \frac{V_{inst.}(B)}{y} = \frac{V_{inst.}(C)}{z} = \frac{V_{inst.}(D)}{t}$

II-3 : Facteurs cinétiques

Essentiels du cours

Définition : Les facteurs cinétiques sont des grandeurs physico-chimiques qui peuvent modifier la vitesse d'une réaction.

Facteurs influençants la vitesse des réactions :

La vitesse des réactions est sous la dépendance de plusieurs facteurs . On peut citer :

- La température ;

- La quantité des réactifs présents (en solution c'est la concentration des réactifs qui intervient) ;
- La pression pour les réactifs en phase gazeuse ;
- La surface ou l'aire de contact des réactifs dans le cas de systèmes hétérogènes ;
- La présence d'un catalyseur qui peut accélérer la réaction ou d'un inhibiteur qui peut la ralentir ;
-La lumière UV ou visible , au cas des réactions photochimiques.

• UV : Ultra-violet
• lumière UV ou l'éclairement :

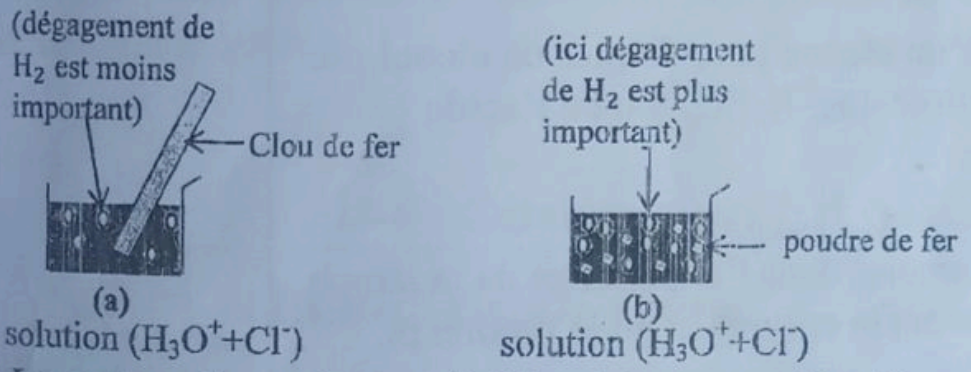
1- Les facteurs cinétique en solution aqueuse

•La concentration des réactifs et la température sont les deux facteurs cinétiques principaux en solution aqueuse.

•Une augmentation de l'un de ces deux facteurs accélère la réaction chimique produite.

2- Les facteurs cinétique dans les réactions mettant en jeu un ou plusieurs solides.

Exemples : - Influence de la surface de contact de fer sur la vitesse de formation du dihydrogène.



(a) La surface de contact est faible : dégagement limité.

(b) La surface de contact est élevée : dégagement important .

L'explication est immédiate : la réaction entre le fer et l'acide se produit à la surface de contact du métal liquide. Dans le clou, celle-ci est faible: elle est limitée à sa surface latérale plongeant dans la solution .

Sous forme de poudre , elle est importante : elle correspond ,en effet à la somme des surfaces de chaque grain. Il y a donc , dans ce cas , beaucoup de métal en contact avec l'acide : la réaction est beaucoup plus rapide.

L'équation de la réaction redox correspondante s'écrit :

$$Fe + 2H_3O^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2 + 2H_2O$$

• Une réaction mettant en jeu des solides est d'autant plus rapide que la surface de contact de ces derniers avec les réactifs est importante.

- Influence de la température

$$2CuO + C \xrightarrow{300°C} 2Cu + CO_2$$

Cette réaction ne se produit pas à froid.

•l'élévation de la température augmente la vitesse des réactions chimiques .

Conclusion

•La surface de contact et la température sont deux facteurs cinétiques importants des réactions mettant en jeu des solides.

•Une augmentation de l'un de ces deux facteurs accélère les réactions.

3-Catalyseurs

a) **Définition :** un catalyseur est un composé qui accélère la vitesse de la réaction sans toute fois en modifier le bilan .

Autrement dit : un catalyseur est une substance qui augmente la vitesse de formation d'un corps sans entrer dans le bilan de la réaction.

Exemples : - hydratation d'un alcène pour former un alcool ; le catalyseur est de l'acide sulfurique H_2SO_4 ou de l'acide orthophosphorique H_3PO_4.

$$C_nH_{2n}+H_2O \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ ou } H_3PO_4} C_nH_{2n+1}OH$$

-oxydation ménagée de l'éthanol dans l'expérience de la lampe sans flamme ; le catalyseur est le cuivre Cu ou le platine pt.

$$C_2H_4O + O_2 \xrightarrow{Pt \text{ ou } Cu} C_2H_4O_2 \text{ (ou } CH_3\text{-}COOH)$$

-oxydation de l'éthylène pour former l'oxyde d'éthylène lors de la synthèse du glycol. Le catalyseur est l'argent Ag.

-l'estérification et l'hydrolyse des esters; le catalyseur est l'ion hydronium H_3O^+ de l'acide sulfurique ;

-réaction entre les gaz dihydrogène et dioxygène ; le catalyseur est le platine Pt. $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

-addition d'eau sur l'acétylène ; le catalyseur est l'ion mercure II ; Hg^{2+}, en milieu sulfurique;

-Chloration du benzène ; le catalyseur est le chlorure d'aluminium $AlCl_3$. *La liste n'est pas limitative .*

Remarque : La plupart des catalyseurs augmentent la vitesse d'une réaction ; il en existe quelques uns qui la diminuent. On leur donne le nom de catalyseurs négatifs.

b) **Propriétés :**

Le catalyseur, quel qu'il soit , présente les propriétés suivantes :

•1ère **propriété :** Le catalyseur n'apparaît pas dans l'équation – bilan de la réaction ; il se trouve intact une fois qu'elle est terminée.

Exemple : expérience de la lampe sans flamme :

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Cu} CH_3\text{-}CHO + H_2O$$

•2ème **propriété :**Le catalyseur participe à la réaction mais il retrouve son état initial lorsqu'elle est terminée.

Exemple : -Réaction entre les gaz dihydrogène et dioxygène :

$$2H_2+O_2 \xrightarrow{Pt} 2H_2O.$$

-Réaction entre l'eau oxygéné (Peroxyde d'hydrogène) et les ions fer III : $H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{3+}} H_2O + \frac{1}{2}O_2$

• 3ème **propriété :** une réaction ne peut être accélérée par n'importe quel catalyseur. Il lui est spécifique.

• 4ème **propriété :**un catalyseur ne peut accélérer qu'une réaction possible en son absence. Il ne peut provoquer une réaction impossible.

II-4 : Catalyse

Essentiels du cours

Elle est l'ensemble des mécanisme d'action d'un catalyseur dans une réaction.

On distingue (3) sortes de catalyse , selon le mode d'action du catalyseur.

1- **La catalyse homogène**

La catalyse est homogène lorsque les réactifs et le catalyseur forment un mélange homogène. *Autrement dit :* La catalyse est dite homogène lorsque le catalyseur appartient à la même phase que les réactifs.

En outre : La catalyse homogène correspond au cas où les réactifs et le catalyseur se trouvent dans la même phase (liquide principalement).

Exemple : -La réaction entre les ions I^- et $S_2O_8^{2-}$ est catalysée par les ions Fe^{3+}.

$$\begin{array}{lll} Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+} & / & (x2) \\ 2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- & / & (x1) \\ \hline 2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2 & & (1) \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-} & / & (x1) \\ Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- & / & (x2) \\ \hline S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2Fe^{3+} & & (2) \end{array}$$

Ainsi ,

$$\begin{array}{lll} 2Fe^{3+} + 2I^- \rightarrow 2Fe^{2+} + I_2 & / & (x1) \\ S_2O_8^{2-} + 2Fe^{2+} \rightarrow 2SO_4^{2-} + 2Fe^{3+} & / & (x2) \\ \hline \textbf{bilan :}\ S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2 & & \end{array}$$

Remarque: Introduction du catalyseur a permis de remplacer , ici une réaction lente par deux réactions rapides successive conduisant au meme bilan.

-**Une autocatalyse:** Il y a autocatalyse lorsque l'un des produits formé catalyse la réaction qui l'engendre.

Autrement dit : lorsque la réaction fabrique son propre catalyseur .

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 14H_2O$$

cette réaction produit l'ion manganèse II, Mn^{2+}, qui est aussi un catalyseur de la réaction .

-Cas d'une **réaction réversible :**

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \overset{H_3O^+}{\rightleftharpoons} CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$

2- La catalyse hétérogène

La catalyse est hétérogène lorsque les réactifs et le catalyseur ne sont pas miscible. *Autrement dit :* La catalyse est dite hétérogène lorsque le catalyseur n'appartient pas à la même phase que les réactifs. *En outre :* la catalyse hétérogène intervient quand le catalyseur est dans une phase différente de celle des réactifs (souvent un solide dans un liquide ou un gaz).

Exemples : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Pt} H_2O$

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow{(K_2O, Al_2O_3, Fe)} 2NH_3$$

$$SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{V_2O_5} SO_3$$

V_2O_5 = Pentaoxyde de divanadium.

- **Sélectivité d'un catalyseur**

Des réactifs peuvent conduire à des produits différents selon les conditions expérimentales. Un catalyseur a le pouvoir de favoriser une de ces réactions au détriment des autres. On dit qu'il est **sélectif.**

Par définition : un catalyseur est sélectif , à partir d'un mélange susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions chimiques , il en accélère une de façon privilégiée.

Exemple : 1) Décomposition thermique de l'éthanol .

$$* \; CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{Cu \text{ à } 300°C} CH_3\text{-}CHO + H_2$$

(éthanol gazeux) (éthanal)

Cette équation est encore appelée la déshydrogénation de l'éthanol , car il y a perte d'une molécule de dihydrogène.

$$* \; CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH \xrightarrow{Al_2O_3 \text{ à } 300°C} CH_2 = CH_2 + H_2O$$

(acétylène)

Cette équation est encore appelée la déshydratation catalytique de l'éthanol, car il y a perte d'une molécule d'eau.

2) Réaction entre le monoxyde de carbone et le dihydrogène .

$$* \; CO + 3H_2 \xrightarrow{Ni \text{ à } 350°C} CH_4 + H_2O$$

$$* \; CO + 2H_2 \xrightarrow{ZnO \text{ à } 350°C} CH_3\text{-}OH \text{ (methanol)}$$

3-La catalyse enzymatique:

Elle se rencontre en biochimie où les enzymes sont les catalyseurs spécifiques de certaines réactions chimiques.

Autrement dit : La catalyse est enzymatique lorsque le catalyseur est une macromolécule d'origine biologique : une **enzyme**.

Les **enzymes** sont des protéines élaborées par la matière vivante et qui sont douées d'un pouvoir catalytique exceptionnel.

•Une enzyme est un catalyseur spécifique : chaque enzyme ne peut catalyser qu'une réaction chimique particulière .

Exemple : La rétinal isomérase est une enzyme qui catalyse la reconversion du (E) -11-retinal en (Z)-11-rétinal, permettant ainsi la régénération des pigments visuels.

c) Importances des catalyseurs

-Dans l'industrie chimique :

un grand nombre de réaction industrielle sont des réactions catalysées. Un catalyseur bien choisit permet d'éviter les réactions parasites de travailler à des températures moins élevées

et d'augmenter le rendement horaire d'une installation.
Il contribue à abaisser les coûts de productions.

- **En biochimie :**

Les réactions chimiques se produisent dans les organismes vivants (réactions biochimiques) sont catalysées par des macromolécules appelées enzymes.
Les réactions enzymatiques se déroulent dans le milieu aqueux et un enzyme ne peut catalysé qu'un seul type de réaction.

- **Dans la vie courante :**

Les enzymes produites par divers levures servent à faire lever le pain , fermenter les jus sucrés.

Exemples : $C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{fermentation}} 2CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + 2CO_2$, affiner les fromages…

Dans l'industrie pharmaceutique , alimentaire , dans les lessives , dans le domaine de l'automobile , ils sont bien utilisés.

II-5 : Mécanismes réactionnels

Essentiels du cours

•**Définition :** C'est l'ensemble des processus au cours desquels se cassent et se forment des liaisons , entre les atomes des réactifs (corps chimiques réagissant).

-Centre actif : ce sont des atomes libres ou des radicaux libres possédant un électron célibataire . La durée de vie d'un centre actif est très courte. Il est noté $X^{\bullet}$ (Exemples : $H^{\bullet}$, $CH_3^{\bullet}$, $^{\bullet}O^{\bullet}$, $OH^{\bullet}$, $CHO^{\bullet}$…).

-Acte élémentaire (étape élémentaire ou processus élémentaire) : C'est une réaction simple dont la durée de vie est très courte. L'ensemble des processus élémentaires forme le mécanisme réactionnel.

-Equation –bilan : Elle indique les réactifs initiaux et les produits obtenus. *Autrement dit* : Elle ne donne que des renseignements limités sur une réaction: nature des réactifs, des

•**Remarque :** La durée de vie des radicaux libres en général très courte (de 10^{-3} s à 10^{-6} s le plus souvent) car ils se transforment aucours des chocs qu'ils subissent d'autres espèces chimiques . En conséquence leur concentration est toujours très faible.

produits et leurs proportions. Elle ne donne aucune indication sur son déroulement.

-**Réaction en chaîne :** C'est une réaction qui comporte les (3) phases ou étapes caractéristiques du mécanisme réactionnel (initiation , propagation et arrêt); à la phase de propagation , il y a alternance de disparition et de régénération entre les centres actifs.

- On appelle mécanisme : l'ensemble des étapes successives qui conduit des réactifs aux produits.

Exemple n°1 : La réaction de monosubstitution du méthane avec le dichlore (ou la chloration du méthane)

•1ère phase : **Initiation**

On a création de centre actifs sous l'action d'un apport extérieur d'énergie .

$$Cl_2 \xrightarrow[E = hV]{\text{lumière}} Cl^\bullet + Cl^\bullet \quad Ou: \quad Cl_2 \xrightarrow[E = hV]{\text{lumière}} 2Cl^\bullet \quad (1)$$

•2ème phase : **Propagation**

Elle est la phase la plus importante pendant cette étape il y a disparition de centres actifs , créations de nouveaux centres actifs avec formation de molécules.

$$Cl^\bullet + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3^\bullet \quad (2)$$

$$CH_3^\bullet + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl^\bullet \quad (3)$$

•3ème phase : **Rupture ou Arrêt ou terminaison**

Elle est la fin de la réaction.

Il y a disparition des centres actifs et création de molécules.

$$2CH_3^\bullet \rightarrow C_2H_6 \quad (4)$$

$$CH_3^\bullet + Cl^\bullet \rightarrow CH_3Cl \quad (5)$$

$$2Cl^\bullet + M \rightarrow Cl_2 + M^* \quad (6)$$

Ces trois étapes constituent la rupture de chaîne.

La recombinaison est un phénomène hautement exothermique. Dans le cas des étapes (4) et (5) l'énergie libérée apparaît sous forme d'énergie cinétique de vibration et de rotation au niveau des liaisons carbone-hydrogène des molécules formées.

Aussi l'étape (6) ne peut-elle se produire qu'au contact d'une autre espèce chimique (molécule du mélange, ou atomes des parois du récipient) , celle-ci recevant l'énergie cédée.

•**Il existe (2) types d'initiation :**

- **Initiation par photolyse :** lorsque la réaction est initiée par la lumière.

Remarque : n'importe quel rayonnement ne peut provoquer la réaction .

On note qu'elle devient plus rapide si le mélange est éclairé par une lumière riche en rayonnement ultra violet (lumière, soleil ou lampe U.V).

En revanche , elle ne se produit pas lorsque le mélange est éclairé par un rayonnement rouge ou infrarouge.

Attention : la lumière n'est pas un catalyseur. Elle agit bien différemment.

- **Initiation par thermolyse :** lorsque la réaction est initiée par la chaleur.

C'est la raison pour laquelle l'étape (6) est représentée par l'écriture plus rigoureuse suivante : $2Cl^{\bullet} + M \rightarrow Cl_2 + M^*$ (6).
Où **M** symbolise l'espace chimique recevant l'énergie libérée et **M*** la même espèce après qu'elle a emmagasinée cette énergie.
La *particule M* permet d'absorber l'énergie dégagée par la création de molécule et de maintenir la conservation de la quantité de mouvement du système.
La rupture de la réaction provient de la recombinaison de centres actifs entre eux.

NB : *Phase de propagation :*
- S'il y a autant centres actifs crées que de centres actifs consommés , *la réation en chaîne dite linéaire*
- S'il y a plus de centres actifs crées que de centres actifs consommés , *la réaction en chaine est dite ramifiée* (elle conduit souvent à une explosion).

• Récapitulation

Le mécanisme de la monochloration photochimique du méthane peut-être résumé comme suit :

Initiation :	$Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} 2Cl^{\bullet}$	(1)
Propagation :	$Cl^{\bullet} + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3^{\bullet}$	(2)
	$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$	(3)
Rupture :	$2CH_3^{\bullet} \rightarrow C_2H_6$	(4)
	$CH_3^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow CH_3Cl$	(5)
	$2Cl^{\bullet} + M \rightarrow Cl_2 + M^*$	(6)

• Une ***réation est photochimique*** lorsqu'elle requiert la présence de lumière bien choisie.

Exemple N°2 :Réaction entre le dihydrogène et le dichlore

Mécanisme de la réaction.

1ère phase : Initiation

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{lumière}} 2Cl^{\bullet} \quad (1)$$

2ème phase : Propagation

$$Cl^{\bullet} + H_2 \rightarrow HCl + H^{\bullet} \quad (2)$$
$$H^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl^{\bullet} \quad (3)$$

3ème phase : Rupture ou Terminaison ou Arrêt

$$2Cl^{\bullet} + M \rightarrow Cl_2 + M^* \quad (4)$$

Remarque : La synthèse industrielle du chlorure d'hydrogène se fait par réaction directe entre les gaz H_2 et Cl_2. C'est une *réaction en chaîne* ; cependant son initiation n'est pas photochimique, mais *thermique*.
Donc, l'initiation de la réaction entre H_2 et Cl_2 peut être, soit par photolyse ou soit par thermolyse .

• A 300°C à l'obscurité, les deux réations étudiées précédemment s'effectuent. L'initiation n'est plus photochimique.

• **A retenir :** Pour qu'il y ait initiation il faut que :

$E_{lumière} \geq E_{dissociation}$ or $E_{lumière} = h\mathcal{V} = h \cdot \frac{C}{\lambda}$ $V = \frac{C}{\lambda}$

E : quantité d'énergie [**J**].

V : fréquence de la lumière ou fréquence du rayonnement [**Hz**]

C : célérité de la lumière dans le vide [m/s] ; $C = 3.10^8$ **m/s**.

λ : longueur d'onde de la lumière ou longueur d'onde du rayonnement [**m**].

h : constante de planck [**J.S**] ; $h = 6{,}62.10^{-34}$ **J.S**

$$E_{dissociation} = \frac{E_{lumière}}{N_A} \quad [J/mol]$$

$N_A = \mathcal{N}$: nombre d'avogadro [mol] ; $N_A = \mathcal{N} = 6{,}02 \times 10^{23}$ **mol**

Contrôle des connaissances

NB : Pour les réponses de tous ces exercices voir cours.

[1] -Définir chacun des termes suivants et en donner au moins trois exemples :

a-système stable
b-système cinétiquement inerte
c-réaction rapide
d-réaction lente
e-réaction très lente
d-réaction infiniment lente

[2]-Définir les différents types de catalyses : homogène ; hétérogène et enzymatique. Donner (3) exemples de chaque type.

[3]-Facteur cinétique :-définition, exemples
-quels sont les principaux facteurs cinétiques en solution aqueuse?
-quels sont les facteurs cinétiques importants des réactions mettant en jeu des solides.

[4]-Ecrire l'équation-bilan des réactions suivantes :

a)-Oxydation des ions iodure I^- par les ions péroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$.
b)-Oxydation de l'acide oxalique $H_2C_2O_4$ par les ions permanganate MnO_4^-.
c)-Dismutation des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ en milieu acide.
d)-Saponification d'un ester.
e)-Dismutation de l'eau oxygénée.
f)-Estérification
g)-Action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique sur certains métaux tels que : Mg ; Fe ; Al ; Na ; Pb.

[5]-Donner la classification cinétique des réactions naturelles. Exemples à l'appui.

[6]-Extrait bac-guinéen 1997 (T_{SM}).

Expliquer l'action d'une solution de chlorure d'hydrogène sur les métaux suivants : Fe ; Zn ; Pt ; Hg ; Au ; Ag ; Pb ; Cu et classer ces métaux par ordre de pouvoir oxydant et réducteur croissant sur un axe.

[7]-Donner au moins (2) exemples de réactions de sélectivité d'un catalyseur.

[8]-Extrait bac- guinéen 2001 (T_{SM})

Quelle distinction faites-vous entre une réaction instantanée et une réaction lente? Donner deux exemples de chaque type.

[9]-Extrait bac- guinéen 2003 (T_{SM})

-Quelle est la différence entre une réaction instantanée et une réaction lente?
-Ecrire un exemple d'équation de réaction lente et un exemple d'équation de réaction instantanée.
-Quelle est l'influence de la température sur la vitesse de réaction?

[10]-Déterminer si une réaction d'oxydoréduction est possible dans les cas suivants :a) $Cu^{2+}+Zn$; b) $Cu^{2+}+Ag$; c) $Ag^{+}+I^{-}$; d) $Fe^{3+}+Mn^{2+}$; e) $Fe^{3+}+MnO_4^{-}$; f) $S_2O_8^{2-}+Fe^{2+}$.
Si oui, écrire son équation-bilan et préciser si elle est totale.
L'une des prévisions est démentie par l'expérience. Laquelle ?
Données : $E°(Cu^{2+}/Cu) = 0,34v$; $E°(Zn^{2+}/Zn) = -0,76v$; $E°(Ag^{+}/Ag) = 0,80v$; $E°(I_2/I^{-}) = 0,62v$; $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77v$; $E°(MnO_4^{-}/Mn^{2+}) = 1,51v$; $E°(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,10v$. NB: t = 25°c.

[11]-Extrait bac- guinéen 2009 ($T_{SM/SE}$)

a)-Quelle différence y-a-t-il entre catalyse homogène et catalyse hétérogène?
Ecrire les équations de deux réactions avec catalyse homogène et deux réactions avec catalyse hétérogène en précisant le catalyseur correspondant à chacune d'elles.
b)-La synthèse du chlorure d'hydrogène et la chloration du méthane s'effectuent sous l'action de la lumière.
Etudier le mécanisme de chacune de ces réactions en précisant les étapes élémentaires de chacune d'elles.

[12]-Etudier le mécanisme de la synthèse de la chloration d'éthane en précisant les étapes élémentaires.

[13]- Catalyseur : - définition
- propriétés

- importance des catalyseurs (dans l'industrie chimique, en biochimie, dans la vie courante).

[14]-Définir les termes suivants : catalyse, autocatalyse, sélectivité des catalyseurs, mécanisme réactionnel, centre actif, réaction en chaine, acte élémentaire, espèce radicalaire (radical), réaction naturelle, photolyse (réaction photochimique), thermolyse, cinétique chimique.

[15]-Ecrire les demi-équations électroniques des couples I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$, puis l'équation-bilan de la réaction naturelle qui se produit entre eux.
Données : $E°I_2/I^- = 0,62v$; $E°S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-} = 0,09v$.

[16]-Prévoir les équations des réactions qui ont lieu entre les couples redox suivants : Fe^{3+}/Fe^{2+} et MnO_4^-/Mn^{2+} ; MnO_4^-/MnO_2 et O_2/H_2O sachant que : $\pi°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77v$; $\pi°(MnO_4^-/MnO_2) = 1,69v$; $\pi°(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,51v$; $\pi°(O_2/H_2O) = 1,23v$.

[17]-En milieu acide ; en présence d'ion fer II : Fe^{2+}, les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ sont réduis en ions chrome III : Cr^{3+}, simultanément les ions fer II sont oxydés en ions fer III : Fe^{3+}.

1)-Ecrire l'équation-bilan de cette réaction d'oxydoréduction.

2)-Comparer :

a)-les vitesses instantanées de formation des ions fer III et des ions chrome III,

b)-les vitesses instantanées de disparition des ions fer II et des ions dichromate.

Application des connaissances

[1]-Extrait bac- guinéen 2000 (T_{SE})

Quels sont les métaux pouvant être oxydés par l'acide chlorhydrique ? Le zinc est-il l'un d'eux ? Si oui, écrire l'équation-bilan de la réaction ?

[2]-Extrait bac- guinéen 2005 (T_{SE})

Pour se rompre en deux atomes de chlore, une molécule de dichlore doit recevoir une énergie égale ou supérieure à 2,5ev. Parmi les ondes lumineuses de longueurs d'ondes respectives : $\lambda_1=0,63\mu m$; $\lambda_2=0,53\mu m$; $\lambda_3=0,42\mu m$.

Quelles sont celles qui pourront provoquer la rupture de la liaison Cl-Cl ?

On donne: $1ev = 1,6\times10^{-19}J$; $h = 6,62\times10^{-34}J.S$; $c = 3\times10^8 m/s$.

[3]-Extrait bac- guinéen 1995 (T_{SM})

Dans un bécher contenant 100 ml d'une solution d'acide éthanedioïque (ou oxalique), de concentration molaire 5.10^{-3} mol/l, on ajoute un peu d'acide

sulfurique, puis, à l'aide d'une burette graduée, on laisse tomber un volume v_p d'une solution de permanganate de potassium de concentration molaire 2.10^{-2} mol/l.

La décoloration s'interprète par l'équation-bilan suivante :

$$5COOH\text{-}COOH + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

1)-Pour $v_p = 1ml$, on observe la décoloration au bout de 40 secondes.

Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'ion permanganate, exprimée en $mol.l^{-1}.s^{-1}$ (on considérera que le volume total dans le bécher reste à peu près constant).

2)- On laisse tomber un deuxième millilitre de permanganate ; la durée de la décoloration n'est plus que de 25 s.

Calculer la nouvelle vitesse de disparition de l'ion permanganate.

Comment peut-on expliquer cette différence ?

[4]-On considère les deux couples redox suivants :

MnO_4^-/Mn^{2+} : $E^\circ = +1,51$ v

$CO_2/H_2C_2O_4$: $E^\circ = -0,49$ v.

1)-Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu lorsqu'on met en présence l'ion permanganate et l'acide oxalique en présence d'acide sulfurique.

2)-Dans 100 ml d'une solution acidifiée d'acide oxalique de concentration 0,1 mol/l, on verse 2 ml d'une solution de permanganate de potassium de concentration 0,1 mol/l. On mesure le temps nécessaire pour la disparition de la coloration violette au cours de quatre expériences différentes.

1ère expérience :

Température des solutions : 17°c.

Temps de disparition t_1=2h55min.

2ème expérience :

Température des solutions : 17°c.

On ajoute au mélange 1 ml d'une solution de sulfate de manganèse II.

Temps de disparition t_2=32 min.

3ème expérience :

Température des solutions : 50°c.

Temps nécessaire t_3=1min30s.

4ème expérience :

Température des solutions : 50°c.

On ajoute au mélange 1 ml d'une solution de sulfate de manganèse II.

Temps nécessaire t_4=55s.

a)-Calculer la quantité de matière des ions permanganate introduits dans la solution. En déduire celle d'acide oxalique n'ayant pas été oxydé au cours de la réaction.

b)-Pour chacune des quatre expériences, calculer la vitesse moyenne de disparition des ions MnO_4^- en $mol.l^{-1}.min^{-1}$ on prendra 100 ml pour volume du mélange réactionnel.

c)- Déduire de ces expériences quelques caractères cinétiques de la réaction.

[5]-Extrait bac- guinéen 2002 (T_{SE})

On veut étudier la cinétique d'une réaction de saponification. Pour cela, on réalise un mélange équimolaire d'ester R-COO-R' et d'hydroxyde de sodium dans un solvant approprié.

À l'instant t = 0, chaque réactif a pour concentration 5.10^{-2} mol/l.

1)- Compléter l'équation-bilan de la réaction :

$R\text{-}COO\text{-}R' + Na^+ + OH^- \longrightarrow \ldots$

Le mélange est maintenu dans un bain à température Θ, et des prises d'essai de 10 cm^3 sont effectuées de temps en temps. On dose les ions OH^- restants par une solution d'acide chlorhydrique à 0,01 mol/l ; l'indicateur coloré est la phénolphtaléine. Préciser les couleurs observées.

2)-Les résultats des différents dosages sont consignés dans le tableau suivant :

temps (min)	4	9	15	24	37	53	83	143
Volume de HCl (cm^3)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

Calculer, pour chaque prélèvement, la concentration en ester restant. On expliquera les calculs pour le premier prélèvement, puis on présentera les autres valeurs calculées dans un tableau.

3)-Tracer sur du papier millimétré la courbe [ester]=f(t) *(échelles : 1cm pour 10 min ; 1 cm pour 4.10^{-3} mol/l).*

4)-On appelle temps de demi-réaction (noté $\tau_{1/2}$), le temps au bout duquel la moitié de l'ester a été saponifiée. À l'aide du graphique, déterminer le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$ et le pourcentage d'ester saponifié à l'instant $t = 2\tau_{1/2}$.

[6]- Extrait bac- guinéen 2010 ($T_{SM/SE}$)

On mélange 20 cm^3 d'une solution de permanganate de potassium 5.10^{-3} mol/l et 30 cm^{-3} d'une solution d'acide éthanedioïque 5.10^{-2} mol/l.

a)-Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

b)-Calculer la quantité de matière d'ions permanganate initialement présents dans le mélange.

c)-En déduire la quantité de matière d'acide éthanedioïque qui n'a pas pu être oxydé au cours de la réaction.

[7]-Extrait bac- guinéen 2011 ($T_{SM/SE}$)

A la date t = 0 on laisse tomber 1g de magnésium dans 30 cm^3 d'une solution de chlorure d'hydrogène de concentration 0,1 $mol.l^{-1}$. Le tableau ci-dessous présente l'évolution de la concentration des ions H_3O^+ au cours du temps.

t (min)	0	1	2	3	4	5
$[H_3O^+].10^{-1}$ (mol/l)	1,0	0,50	0,355	0,25	0,16	0,10

1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

2-Déterminer l'expression de la concentration des ions magnésium à la date t en fonction de la concentration des ions H_3O^+ à cet instant. Calculer la valeur de la concentration des ions magnésium aux dates t_1 = 2 minutes et t_2 = 4minutes.

3-Définir la vitesse moyenne de formation des ions magnésium entre 2 et 4 minutes. Calculer sa valeur.

[8]-Extrait bac- guinéen 2012 ($T_{SM/SE}$)

Au cours d'une réaction chimique entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate, la concentration du diiode formé augmente de 6.10^{-3} mol/l en 130secondes.

a)-Ecrire l'équation de la réaction.

b)-Calculer la vitesse moyenne de formation du diiode et celle des ions sulfate correspondants.

[9]-Extrait bac- guinéen 2013 ($T_{SM/SE}$)

On verse 5 cm^3 d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration 10^{-2} mol/l sur une solution d'acide oxalique pour avoir un mélange de 30 cm^3. La solution obtenue se décolore 2min15s.

a)-Ecrire l'équation bilan de la réaction.

b)-Calculer la vitesse moyenne de disparition des ions permanganate.

C)-En déduire la vitesse moyenne de formation du dioxyde de carbone. Exprimer les vitesses en $mol.l^{-1}.s^{-1}$.

[10]-Extrait bac- guinéen 2014 ($T_{SM/SE}$)

Dans un bécher, on mélange 3 mol d'acide méthanoïque et 2 mol d'éthanol.

45 minutes après le mélange, un dosage montre qu'il reste encore 1,6 mol d'acide.

1 h 40 minutes après le mélange, un nouveau dosage montre qu'il reste 1,30 mol d'acide.

a)-Calculer la composition du mélange à chacun de ces deux instants.

b)-Calculer la vitesse moyenne de formation de l'ester entre ces deux instants.

[11]-Extrait bac- guinéen 2015 ($T_{SM/SE}$)

Au cours de la réaction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate, la vitesse moyenne de formation du diiode entre 0 et 120 secondes est 5.10^{-6} mol.l^{-1}.s^{-1}.

a)-Ecrire l'équation bilan de la réaction.

b)-Calculer la concentration du diiode formé 120 secondes après le mélange des solutions.

c)-Quelle est la vitesse moyenne de formation des ions sulfate ?

[12]-Extrait bac- guinéen 2016 ($T_{SM/SE}$)

Dans un récipient, on introduit 15 cm^3 d'une solution de peroxodisulfate de sodium de concentration 2.10^{-1} mol.l^{-1} et 20 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium de même concentration. En dosant le diiode formé au cours du temps, on a obtenu les résultats consignés dans le tableau ci-dessous.

t(s)	0	10	20	30	40	50	60	100
$[I_2].10^{-2}$ mol.l^{-1}	0	1,25	2,2	3	3,6	4	4,5	5,2

a)- Ecrire l'équation de la réaction.

b)-Déterminer la vitesse de formation du diiode à la date t = 40 s.

c)-En déduire la vitesse de disparition des ions iodure et celle de formation des ions sulfate.

d)-Lequel des réactifs est en excès ? Quel est cet excès ?

[13]-Extrait bac- guinéen 2017 ($T_{SM/SE}$)

A 1)-On mélange une mole d'acide propanoïque et une mole d'éthanol.

a)- Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique qui a lieu. Nommer le composé organique E obtenu.

b)-Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

2)-Définir la vitesse V de formation du composé E.

3)-Parmi les possibilités suivantes, choisir les actions qui permettrons d'augmenter V, justifier le choix ;

- abaisser la température du mélange ;
- élever la température du mélange ;
- ajouter de l'acide sulfurique en petite quantité ;
- ajouter de l'eau.

4)-En utilisant un autre réactif que l'acide propanoïque, on peut obtenir le même composé E à partir de l'éthanol, bien plus rapidement.

a)-Citer un réactif possible.

b)-Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

c)-Citer les caractéristiques de cette réaction.

B/-Dans un bécher contenant un volume V = 100 ml d'une solution d'acide oxalique, on ajoute un peu d'acide sulfurique, puis, à l'aide d'une burette graduée, on laisse tomber un volume V_P d'une solution de permanganate de potassium de concentration $C_P = 10^{-2}$ mol/l. L'acide oxalique est en large excès par rapport aux ions permanganate.

a)-Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique.

b)-Pour un volume $V_P = 1$ ml, on observe la décoloration au bout de 40 secondes. Calculer la vitesse moyenne de disparition des ions permanganate, exprimée en mol/l/s (On considérera que le volume total dans le bécher reste à peu près constant).

[14]-Extrait bac- guinéen 2018 ($T_{SM/SE}$)

Soit la réaction suivante : $CH_3OH + H_3O^+ \rightarrow CH_3Cl + 2H_2O$.

La concentration de l'ion H_3O^+ est mesurée en fonction du temps.

On obtient les résultats suivants :

$[H_3O^+]$ (mol.ℓ$^{-1}$)	1,85	1,67	1,52	1,30	1,00
t(min)	0	79	158	316	632

Calculer la vitesse moyenne de la réaction pour chaque intervalle de temps.

Conclure.

[15]-Extrait bac- guinéen 2019 ($T_{SM/SE}$)

1)- On mélange 1 mole d'acide éthanoïque (CH_3COOH) et 1 mole de propan-2-ol (CH_3-CHOH-CH_3).

Donner la composition du mélange à l'équilibre chimique.

Quel est le pourcentage d'acide non estérifié ?

2)- A l'aide d'un exemple précis définir une réaction d'autocatalyse.

On mélange dans un bécher 50 mℓ d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration 2×10^{-2} mol/ℓ et 80 mℓ d'une solution d'acide oxalique de même concentration.

Quel est le réactif en excès ?

Calculer sa concentration à la fin de la réaction.

[16]-on mélange dans un ballon une mole d'éthanol et une mole d'acide éthanoïque, soit sensiblement un volume de 100 ml, et l'on chauffe. En une heure, il a disparu 0,45 mol d'acide. Calculer les vitesses moyennes de disparition de l'acide éthanoïque et de formation de l'ester.

[17]-Dans un bécher, on introduit 50 ml d'une solution acidifiée de permanganate de potassium de concentration 10^{-2} mol/l. On ajoute alors un large excès d'une solution d'acide oxalique. Le volume du mélange est 100 ml. La solution se décolore en 2min15s. Calculer la vitesse moyenne de disparition des ions permanganate en $mol.l^{-1}.min^{-1}$ et en $mol.l^{-1}.s^{-1}$.

[18]-On veut étudier, en fonction du temps, la décomposition de l'eau oxygénée H_2O_2 en eau et dioxygène. Pour cela, on verse de l'eau oxygénée dans un ballon qui contient déjà une petite quantité de solution de chlorure de fer ($Fe^{3+} + 3Cl^-$), les ions Fe^{3+} servant de catalyseur.

À l'instant t = 0, la concentration molaire en H_2O_2 est égale à 6.10^{-2} mol/l dans un volume total de liquide de 40 ml. Le ballon est maintenu à température constante pendant toute la durée de l'opération.

À l'aide d'un dispositif approprié, on mesure le volume Vo_2 de dioxygène dégagé, sous une pression constante, à des instants t différents. On obtient les résultats :

t (min)	0	5	10	15	20	30
Vo_2 (ml)	0	6,25	10,9	14,6	17,7	21,05

1)-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.

2)-Sachant que le volume molaire d'un gaz dans les conditions de l'expérience vaut 24 l, déduire des résultats obtenus la concentration X (en mol/l) d'eau oxygénée restant aux divers instants considérés.

3)-Construire sur papier millimétré la courbe X=f(t). Calculer la vitesse moyenne de disparition de l'eau oxygénée entre les instants $t_1 = 10$ min et $t_2 = 20$ min. Déterminer graphiquement les vitesses instantanées aux dates t = 0 et t =15min.

NB : Toutes les vitesses seront exprimées en $mol.l^{-1}.min^{-1}$.

Échelles : 1 cm pour 2 min en abscisse ; 1 cm pour 5.10^{-3} $mol.l^{-1}$ en ordonnée.

[19]-1)-Quels sont les métaux pouvant être oxydés par l'acide chlorhydrique ? Le zinc est-il l'un d'eux ? Si oui, écrire l'équation-bilan de la réaction.

2)- On étudie la cinétique de la réaction en mesurant le volume de gaz dégagé, à 25°c et sous une pression de 1013 mbar.

t (min)	0	1	2	3	4	5
VH_2 (cm^3)	0	6,3	9,9	12,0	13,5	14,2

Calculer la quantité de dihydrogène recueillie aux différentes dates. Calculer les vitesses moyennes de formation du dihydrogène entre 0 et 1 min, puis entre 4 et 5 min.

3)-Calculer, pour les mêmes dates, les vitesses moyennes de disparition du métal zinc.

[20]-Extrait bac-blanc 2012 $T_{SM/SE}$ (Commune de Matam)

1)-Porté à 300°c, un mélange de dibrome et de dihydrogène réagit, pour donner du bromure d'hydrogène, selon une réaction en chaîne. Le mécanisme proposé comporte les actes élémentaires suivants, mentionnés dans le désordre :

a) $H^{\bullet} + Br_2 \longrightarrow HBr + Br^{\bullet}$

b) $2Br^{\bullet} + M \longrightarrow Br_2 + M^*$

c) $Br^{\bullet} + H_2 \longrightarrow BrH + H^{\bullet}$

d) $Br_2 + M^* \longrightarrow 2Br^{\bullet} + M$

Ordonner logiquement ces différents actes en faisant ressortir les trois phases caractéristiques d'une réaction en chaîne.

2)-On dit parfois que cette réaction est une réaction à initiation thermique. Justifier cette dénomination.

3)-Dès que la concentration en HBr n'est plus négligeable, il faut tenir compte de l'acte élémentaire suivant : $H^{\bullet} + HBr \longrightarrow H_2 + Br^{\bullet}$

Peut-on classer cet acte dans l'une des phases caractéristiques habituelles d'une réaction en chaîne?

[21]-Extrait bac-blanc 2012 $T_{SM/SE}$ (Commune de Dixinn)

L'un des mécanismes proposés pour la réaction de synthèse de l'eau comporte les actes élémentaires suivants :

a) $H_2 + M^* \longrightarrow 2H^{\bullet} + M$

b) $H^{\bullet} + O_2 \longrightarrow HO^{\bullet} + {}^{\bullet}O^{\bullet}$

c) ${}^{\bullet}O^{\bullet} + H_2 \longrightarrow HO^{\bullet} + H^{\bullet}$

d) $HO^{\bullet} + H_2 \longrightarrow H_2O + H^{\bullet}$

e) $2H^{\bullet} + \text{paroi} \longrightarrow H_2$

1)-Cette réaction est-elle une réaction en chaîne?

Si oui, préciser quels sont les actes élémentaires constituant chacune de ses phases caractéristiques.

2)-Quel est le rôle de la paroi dans l'acte e) ?

3)-En comparant les bilans des phases de propagation des synthèses de H_2O et de HCl, expliquer pourquoi la chaîne est dite ramifiée pour H_2O et droite pour HCl.

[22]-Le mécanisme de la photolyse de l'iodure d'hydrogène a été déterminé ; il comporte les seuls actes élémentaires suivants:

$H-I + \text{photon} \longrightarrow H^{\bullet} + I^{\bullet}$

$H^{\bullet} + H-I \longrightarrow H-H + I^{\bullet}$

$I^{\bullet} + I^{\bullet} + M \longrightarrow I-I + M^*$

1° S'agit –il d'une réaction en chaine ? Si oui, préciser les différentes phases du mécanisme : initiation, propagation et rupture.

2° Quel est le bilan de cette séquence réactionnelle ? Quel est le rendement quantique de la réaction, C'est -à -dire le nombre de molécules d'iodure d'hydrogène décomposées pour chaque photon absorbé ?

3° Sachant que l'énergie de liaison de H-I est égale à 3,12 eV, quelle est la longueur d'onde maximale pouvant être utilisée dans cette photolyse ?

[23]-1)- Rappeler la formule de Lewis de la molécule de dichlore.

2)-Pour rompre homolytiquement une liaison chimique entre deux atomes A et B, il faut fournir une énergie minimale, appelée énergie de liaison de A-B et notée $\mathcal{E}_{AB}$. Quelle relation la fréquence V d'une radiation doit-elle vérifier pour que l'absorption d'un de ses photons provoque la dissociation de la liaison A-B ?

3)-Sachant que $\mathcal{E}_{Cl2}$ vaut 2,52 eV, Calculer la fréquence puis la longueur d'onde limite d'une radiation susceptible de dissocier les molécules de dichlore Cl_2. Situer cette radiation par rapport à l'intervalle des radiations visibles.

[24]-Pour expliquer la synthèse explosive de l'eau H_2O à partir d'hydrogène H_2 et d'oxygène O_2 gazeux, un mécanisme de réaction en chaîne, valable pour des faibles pressions, a été proposé. Les processus, sont, dans un ordre pris au hasard :

$$H^\bullet + \text{Paroi} \longrightarrow H^\bullet_{(p)} \qquad (1)$$
$$O^\bullet + H_2 \longrightarrow OH^\bullet + H^\bullet \qquad (2)$$
$$H^\bullet + O_2 \longrightarrow OH^\bullet + O^\bullet \qquad (3)$$
$$H_2 + \text{Paroi} \longrightarrow 2H^\bullet + \text{Paroi} \qquad (4)$$
$$OH^\bullet + \text{Paroi} \longrightarrow OH^\bullet_{(p)} \qquad (5)$$
$$H^\bullet_{(p)} + OH^\bullet_{(p)} \longrightarrow H_2O \qquad (6)$$
$$OH^\bullet + H_2 \longrightarrow H_2O + H^\bullet \qquad (7)$$

$X^\bullet(p)$ voulant dire que le centre actif $X^\bullet$ est fixé sur la paroi.

1)-Quels sont les centres actifs qui interviennent dans le mécanisme réactionnel décrit ci-dessus ?

2)-Quels sont les processus d'initiation, de propagation et de rupture ?

3)-Ce mécanisme réactionnel permet-il d'expliquer pourquoi dans ces conditions la synthèse de l'eau est une réaction explosive ?

$t_0 = 0$ min $\rightarrow [MnO_4^-]_0$; $t_1 = 1,5$ min $\rightarrow [MnO_4^-]_2 = 0$

$V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{-(0-2.10^{-3}}{1,5-0}$ D'où : $\mathbf{V^d_{moy}(MnO_4^-) = 1,33.10^{-3}}$ **mol/l/min**

- Pour la **4ème expérience** :

$V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{-([MnO_4^-]_4-[MnO_4^-]_0)}{t_4-t_0}$

$t_4 = 55s = 0,9$ min

Ainsi : $V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{-(0-2.10^{-3})}{0,9}$ D'où : $\mathbf{V^d_{moy}(MnO_4^-) = 2,2.10^{-3}}$ **mol/l/min**

C)- Les caractères cinétiques de la réaction :

•La réaction est d'autant plus rapide que la vitesse moyenne de disparition des ions MnO_4^- est plus élevée.

•La comparaison des expériences 1 et 3 montre qu'une élévation de température accélère la réaction ; la comparaison des expériences 1 et 2 prouve que le sulfate de manganèse catalyse la réaction (Ce sont en fait les ions Mn^{2+}).

•La comparaison des expériences 1 et 4 établit que l'action conjuguée de l'élévation de température et du catalyseur multiplie la vitesse de disparition des ions MnO_4^-. La même réaction est considérablement accélérée.

[5]-Réponses : — — — — — — — — — — — — —

$t = 0 \rightarrow C_O = [ester] = [OH^-] = 5.10^{-2}$ mol/l

1) Complétons l'équation –bilan : **R-COO-R' + NaOH$^-$ → R'-OH + (R-COO$^-$ + Na$^+$)**

θ : $V_{solution}$=10 cm^3

• Les couleurs observées de phénolphtaléine : incolore , rose

2) Concentration en ester restant :

$\frac{n^r_{ester}}{1} = \frac{n^r_{OH^-}}{1} \Leftrightarrow [ester]_r \times V = [OH^-]_r \times V$ On a : $[ester]_r = [OH^-]_r$

A la neutralité (où à l'équivalence) on a : $n_A = n_B \Leftrightarrow C_A \times V_A = n^r_{OH^-}$

$n^r_{OH^-} = 10^{-2}.V_A.10^{-3} = V_A.10^{-5}$

Ainsi : $[OH^-]_r \times V = V_A.10^{-5}$, $[OH^-]_r = \frac{V_A.10-5}{V}$ V : volume de la solution

Alors :$[OH-]_r = \frac{V_A.10^{-5}}{10.10^{-3}}$ D'où $[ester]_r = [OH^-]r = 10^{-3} V_A$ mol/l

Pour le premier prelévement c'est-à dire : t = 4 min → [ester]r = 44,1.10^{-3}mol.l^{-1}

D'où le tableau :

temps (min)	4	9	15	24	37	53	83	43
volume de HCl (cm^3)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9
[ester]r (mmol.l^{-1})	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

$V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{[MnO_4^-]}{t'} = \frac{2.10^{-4}}{25}$ D'où : $\mathbf{V^d_{moy}(MnO_4^-) = 8.10^{-6}\ mol/l/s}$

-La seconde vitesse est plus importante à cause du phénomène d'auto-catalyse. Les ions Mn^{2+} apparus lors de l'addition du premier volume de permanganate de potassium accèlèrent la réaction consécutive à la seconde addition de solution.

[4]-Réponses : — — — — — — — — — — — — —

1)- Equation de la réaction

Les demi – équations redox :

$$\begin{array}{l|l} (x2) & MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \\ (x5) & H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \end{array}$$

bilan : $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

ou : $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 14H_2O$

2)-a) – La quantité de la matière des ions MnO_4^- introduits dans la solution :

$\overset{\circ}{n}_{MnO_4^-} = n_{KMnO4} = C_2 \times V_2$ D'où : $\mathbf{\overset{\circ}{n}_{MnO_4^-} = 2.10^{-4}\ mol}$

-La quantité de $H_2C_2O_4$ restante :

$\overset{\circ}{n}_{H_2C_2O_4} = n^d_{H_2C_2O_4} + n^r_{H_2C_2O_4}$ Ainsi : $n^r_{H_2C_2O_4} = \overset{\circ}{n}_{H_2C_2O_4} - n^d_{H_2C_2O_4}$

De l'équation –bilan on a : $\frac{\overset{\circ}{n}_{MnO_4^-}}{2} = \frac{n^d_{H_2C_2O_4}}{5}$ $n^d_{H_2C_2O_4} = \frac{5}{2} \cdot n^d_{MnO_4^-} = \frac{5}{2}.2.10^{-4}$

Alors : $n^d_{H_2C_2O_4} = 5.10^{-4}$ mol or $\overset{\circ}{n}_{H_2C_2O_4} = C_1 \times V_1$ $\overset{\circ}{n}_{H_2C_2O_4} = 10^{-2}$ mol

Donc : $n^r_{H_2C_2O_4} = 10^{-2} - 5.10^{-4}$ D'où : $\mathbf{n^r_{H_2C_2O_4} = 9,5.10^{-3}\ mol}$

b) Calcul de la vitesse moyenne de disparition des ions MnO_4^- en mol/l/min pour chacune des (4) solutions : $V_{solution} = V_s = 100$ ml

- Pour la **1ère expérience** :

$V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{-\Delta[MnO_4^-]}{\Delta t}$ $V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{-([MnO_4^-]_1 - [MnO_4^-]_0)}{t_1 - t_2}$

$t_0 = 0$ min $\rightarrow [MnO_4^-]_0 = \frac{\overset{\circ}{n}_{MnO_4^-}}{V_S}$; $t_1 = 175$min$\rightarrow [MnO_4^-]_1 = 0$ mol/l

Ainsi : $V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{-(0-2.10^{-3}}{175-0}$; $\mathbf{V^d_{moy}(MnO_4^-) = 1,142.10^{-5} mol/l/min}$

-Pour la **2ème expérience** :

$V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{([MnO_4^-]_2 - [MnO_4^-]_0)}{t_2 - t_0}$

$t_0 = 0$ min $\rightarrow [MnO_4^-]_0$; $t_1 = 32$ min $\rightarrow [MnO_4^-]_2 = 0$

$V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{-(0-2.10^{-3}}{32-0}$ D'où : $\mathbf{V^d_{moy}(MnO_4^-) = 6,25.10^{-5} mol/l/min}$

-Pour la **3ème expérience** :

$V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{([MnO_4^-]_3 - [MnO_4^-]_0)}{t_3 - t_0}$

Corrigés des exercices de 1 à 24

[1]-Réponses : — — — — — — — — — — — — —

Les métaux pouvant être oxydés par l'acide chlorhydrique : ce sont tous les métaux qui sont plus réducteurs que l'hydrogène.

Autrement dit : $\pi°(Me^{n+}/Me) < 0$ Me peut être oxydé par HCl car $\pi°(H_3O^+/H_2) = 0,00$ v.

-Oui, Zn est l'un d'eux, car $\pi°(Zn^{2+}/Zn) = -0,76$ v $< \pi°(H_3O^+/H_2) = 0,00$ v.

Les demi-équations redox

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O \;/\; (x2)$$
$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \;/\; (x2)$$

Equation-bilan : $2H_3O^+ + Zn \rightarrow H_2 + 2H_2O + Zn^{2+}$

[2]-Réponses : — — — — — — — — — — — — —

Pour que la molécule Cl_2 se rompe, elle doit absorber un photon transportant une énergie au minimum égale à 2,5 eV, soit :

$\mathcal{E} = 2,5.1,6.10^{-19} = 4.10^{-19}$ J $\quad h.\mathcal{V} \geq \mathcal{E} = 4.10^{-19}$ J ; $\frac{h.C}{\lambda} \geq \mathcal{E}$; $\boldsymbol{\lambda \leq 0,50\ \mu m}$.

Seule l'onde lumineuse de logueur d'onde λ_3 peut donc provoquer la rupture de la liaison Cl-Cl.

[3]-Réponses : — — — — — — — — — — — — —

L'équation –bilan de la décoloration :

$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

1) V_p=1ml ; t = 40 s : il y a décoloration .

Calculons la vitesse moyenne de disparition de MnO_4^- :

$V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{-\Delta[MnO_4^-]}{\Delta t}$ Ainsi : $V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{-([MnO_4^-]_2 - [MnO_4^-]_1}{t_2 - t_1}$

Au debut de la réaction : $t_1 = 0 \rightarrow [MnO_4^-]_1$

A la fin de la réaction : $t_2 = 40$ s $\rightarrow [MnO_4^-]_2 = 0$

Alors : $V^d_{moy}(MnO_4^-)_2 = \frac{[MnO_4^-]_1}{t_2} = \frac{([MnO_4^-]}{t}$

$n_P = Cp.Vp = 2.10^{-2} \times 1.10^{-3} \Rightarrow n_p = 2.10^{-5}$ mol

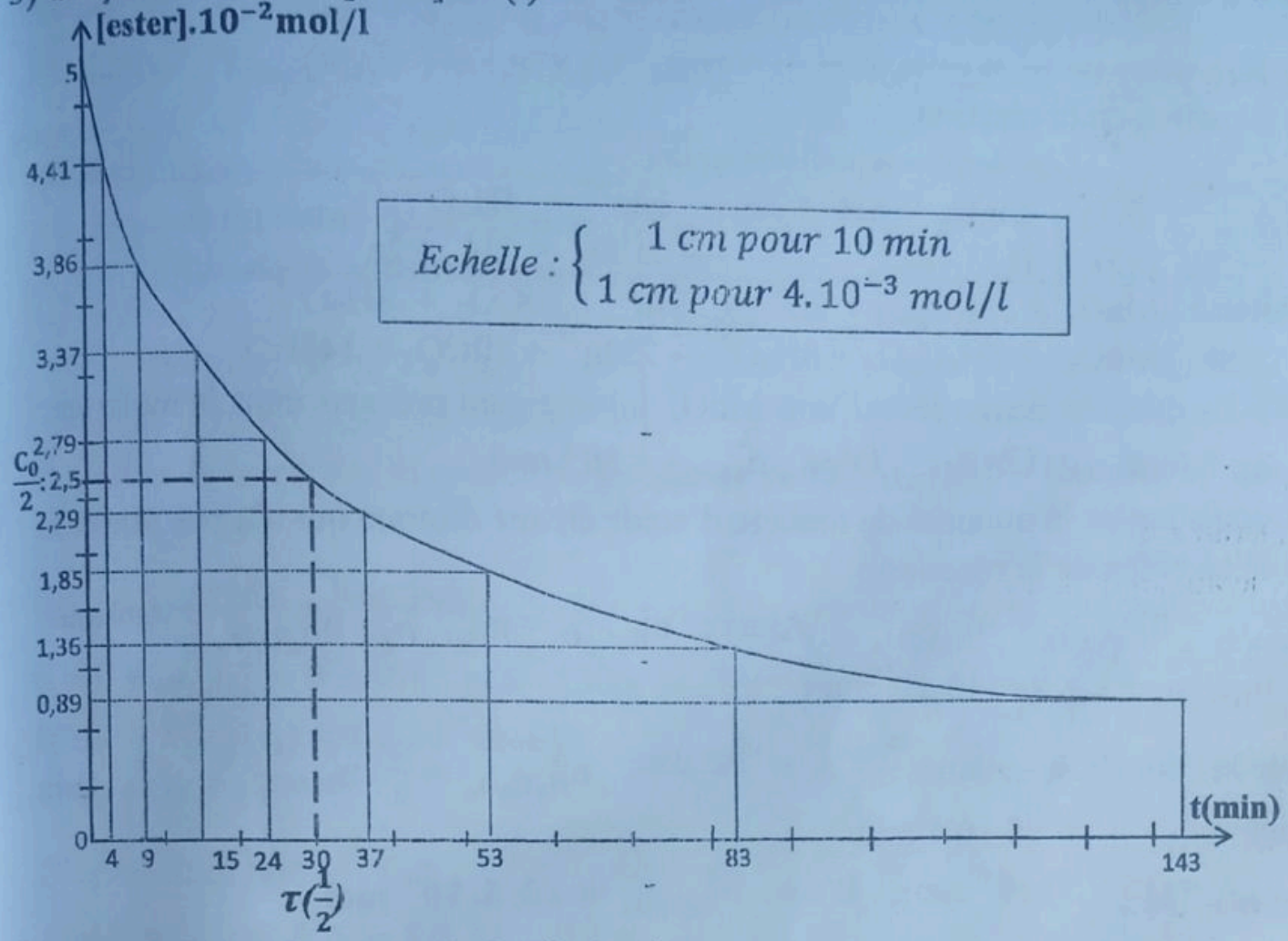
$[MnO_4^-]_2 = \frac{n_p}{V_T} \Rightarrow V_T = V_p + V_A = 1ml + 100$ ml $\quad V_T = 101ml \simeq 100$ ml

$[MnO_4^-] = \frac{2.10^{-5}}{100.10^{-3}} = 2.10^{-4}$ mol/l

Ainsi : $V^d_{moy}(MnO_4^-) = \frac{2.10^{-4}}{40}$ D'où : $\boldsymbol{V^d_{moy}(MnO_4^-) = 5.10^{-6}}$ **mol/l/s**

2) – La vitesse moyenne de disparition de MnO_4^- t'= 25 s :

3) Traçons la courbe [ester] = f(t)



4)- Déterminons le temps de demi-réaction :

$\tau(\frac{1}{2}) \rightarrow \frac{C_0}{2} = \frac{5.10^{-2}}{2} = 2,5.10^{-2}$mol/l

$\begin{cases} 1\text{cm} \rightarrow 4.10-3 \text{ mol/l} \\ X \leftarrow 2,5.10^{-2}\text{mol/l} \end{cases} \Rightarrow x = 6,25 \text{ cm}$ Ainsi : $2,5.10^{-2}$ mol/l → 6,25 cm

$\begin{cases} 1 \text{ cm} \rightarrow 10 \text{ min} \\ 3 \text{ cm} \rightarrow \tau(\frac{1}{2}) \end{cases} \Rightarrow$ **D'où graphiquement , on trouve : $\tau(\frac{1}{2}) = 30$ min**

-Pourcentage d'ester saponifié à l'instant $t = 2x\tau(\frac{1}{2})$

Soit P le pourcentage d'estérification :

On a : $P = \frac{\text{Quantité d'ester saponifié}}{\text{Quantité initiale d'ester}} = \frac{\Delta[\text{ester}]}{[\text{ester}]_0} = \frac{[\text{ester}]_0 - [\text{ester}]}{[\text{ester}]_0}$

Il vient : $t = 2\times 30 = 60$ min

A cet instant on a : $\begin{cases} 1\text{cm} \rightarrow 10\text{min} \\ X \rightarrow 60\text{min} \end{cases} \Rightarrow X = 6$ cm

$\begin{cases} 1\text{cm} \rightarrow 4.10^{-3}\text{mol} \\ 4,3 \text{ cm} \rightarrow [\text{ester}]_{(t=60 \text{ min})} \end{cases} \Rightarrow [\text{ester}]_{(t=60 \text{ min})} = 1,72.10^{-2}$ mol/l

Ainsi : $P = \frac{5.10^{-2} - 1,72.10^{-2}}{5.10^{-2}} = 0,656$ **D'où : P = 65,6% ou : %Ester = 65,6**

[6]-Réponses :

1)- Equation de la réaction

Les demi – équations redox :

$$(x2) \quad MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$
$$(x5) \quad H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$$

bilan : $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$

ou : $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 14H_2O$

2)-a)- La quantité de matière d'ions MnO_4^- initialement présents dans le mélange:

$n^{\circ}_{MnO_4^-} = n_{KMnO4} = C \times V$ D'où : $\mathbf{n^{\circ}_{MnO_4^-} = 10^{-4}\ mol}$

c) Déduisons-en la quantité de matière d'acide éthane dioïque qui n'a pas pu être oxydé au cours de la réaction :

$n^{\circ}_{H_2C_2O_4} = n^{d}_{H_2C_2O_4} + n^{r}_{H_2C_2O_4}$ Ainsi : $n^{r}_{H_2C_2O_4} = n^{\circ}_{H_2C_2O_4} - n^{d}_{H_2C_2O_4}$

or : $n^{\circ}_{H_2C_2O_4} = C \times V = 15.10^{-4}$ mol

D'après l'équation –bilan : $\frac{n^{\circ}_{MnO_4^-}}{2} = \frac{n^{d}_{H_2C_2O_4}}{5}$ $n^{d}_{H_2C_2O_4} = \frac{5}{2} \cdot n^{\circ}_{MnO_4^-}$

Alors : $n^{d}_{H_2C_2O_4} = 2{,}5.10^{-}4$ mol

$n^{r}_{H_2C_2O_4} = (15-2{,}5).10^{-4}$ mol **D'où :** $\mathbf{n^{r}_{H_2C_2O_4} = 12{,}5.10^{-4}\ mol}$

[7]-Réponses :

1) Equation –bilan de la réaction.

Les demi-équations redox :

$$H_3O^+ + e^- \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}H_2 \quad (x2)$$
$$Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^- \quad (x1)$$

bilan : $2H_3O^+ + Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2H_2O + H_2$

2) Expression de la concentration en ion magnesium à la date t en fonction de la concentration des ions H_3O^+ à cet instant .

$\frac{n_{Mg^{2+}}}{1} = \frac{n^{d}_{H_3O^+}}{2} \Rightarrow [Mg^{2+}] \times V = \frac{1}{2}[H_3O^+]_d \times V$; Ainsi : $[Mg^{2+}] = \frac{1}{2}[H_3O^+]_d$

$[H_3O^+]_d = [H_3O^+]_o - [H_3O^+]_r$ or : $[H_3O^+]_o = C_A = 10^{-1}$ mol/l

D'où : $\mathbf{[Mg^{2+}] = \frac{1}{2}(10^{-1} - [H_3O^+]_r)}$

-Calculons la valeur de $[Mg^{2+}]$:

$t_1 = 2$ min : $\mathbf{[Mg^{2+}] = 3{,}225.10^{-2}\ mol/l}$

$t_2 = 4$ min : $\mathbf{[Mg^{2+}] = 4{,}2.10^{-2}\ mol/l}$

3)-Définition de la vitesse moyenne de formation :

$V^f_{moy}(Mg^{2+}) = \frac{+\Delta[Mg^{2+}]}{\Delta t} = \frac{[Mg^{2+}]_2 - [Mg^{2+}]_1}{t_2 - t_1}$

- Calcul : $\mathbf{V^f_{moy}(Mg^{2+}) = 4{,}875.10^{-3}\ mol.l^{-1}}$

[8]-Réponses :

a) Equation de la réaction

Les demi-équations redox

$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^-$ (x2)

$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$ (x2)

bilan : $\mathbf{S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2}$

b) Calcul de la vitesse moyenne de formation de I_2 et de SO_4^{2-}

•Pour I_2 :

$V^f_{moy}(I_2) = \frac{+\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{[I_2]_f - [I_2]_0}{t_f - t_0}$

$t_0 = 0\ s \rightarrow [I_2]_0 = 0\ mol/l$; $t_f = 130\ s \rightarrow [I_2]_f = 6.10^{-3}\ mol/l$

D'où $V^f_{moy}(I_2) = 4{,}6.10^{-5}\ mol/l/s$

•Pour SO_4^{2-} :

D'après l'équation –bilan : $\frac{V^f_{moy}(SO_4^{2-})}{2} = \frac{V^f_{moy}(I2)}{1}$

Ainsi : $V^f_{moy}(SO_4^{2-}) = 2 \times V^f_{moy}(I_2)$ **D'où $V^f_{moy}(SO_4^{2-}) = 9{,}2.10^{-5}\ mol/l/s$**

[9]-Réponses :

a) Equation –bilan de la réaction

Les demi-équation redox :

$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 12H_2O$ (x2)

$H_2C_2O_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$ (x5)

bilan : $\mathbf{2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 14H_2O}$

b)-La vitesse de disparition des ions MnO_4^- :

$V^{d(MnO_4^-)}_{moy} = \frac{-\Delta[MnO_4^-]}{\Delta t} \Rightarrow \mathbf{V^{d(MnO_4^-)}_{moy}} = \frac{-([MnO_4^-]_f - [MnO_4^-]_0)}{t_f - t_0}$

$t_0 = 0 \rightarrow [MnO_4^-]_0 = \frac{n_{MnO_4^-}}{V_{mel.}} = \frac{C \times V}{V_{mel.}} = 1{,}66.10^{-3}\ mol.l^{-1}$; $t_f = 135\ s \rightarrow [MnO_4^-]_f = 0$

D'où : $\mathbf{V^d_{moy}(MnO_4^-) = 1{,}22.10^{-5}\ mol/l/s}$

c)- Déduisons-en $V^f_{moy}(CO_2)$:

De l'équation –bilan on a : $\frac{V^f_{moy}(MnO_4^-)}{2} = \frac{V^f_{moy}(CO_2)}{10}$

Ainsi : $V^f_{moy}(CO_2) = 5 \times V^f_{moy}(MnO_4^-)$ **D'où : $V^f_{moy}(CO_2) = 6{,}1.10^{-5}$ mol/l/s**

[10]-Réponses : — — — — — — — — — — — — —

a) La composition du mélange à chacun de ces instants

Equation de la réaction

$HCOOH + CH_3CH_2OH \leftrightarrows H_2O + HCOOCH_2CH_3$

- **t = 45 min après le dosage :**

n^r_{HCOOH}=1,6 mol

$n^0_{CH_3CH_2OH} = n^d_{CH_3CH_2OH} + n^r_{CH_3CH_2OH}$; $n^r_{CH_3CH_2OH} = n^0_{CH_3CH_2OH} - n^d_{CH_3CH_2OH}$

Trouvons $n^d_{CH_3CH_2OH}$: $n^d_{Al} = n^d_{ac} = n^0_{ac} - n^r_{ac}$ Ainsi , **$n^r_{CH_3CH_2OH}$= 0,6 mol**

$n^f_{Ester} = n^f_{H2O} = n^d_{ac.}$= 1,4 mol

- **t = 1h 40 min après le mélange :**

n^r_{HCOOH} = 1,30 mol

$n^r_{CH_3CH_2OH} = n^0_{CH_3CH_2OH} - n^d_{CH_3CH_2OH}$; $n^d_{Al} = n^d_{Ac} = n^0_{Ac} - n^r_{Ac}$=1,7mol

D'où : $n^r_{CH_3CH_2OH}$ = 0,3 mol Ainsi: **$n^f_{Ester} = n^f_{H2O} = n^d_{Ac}$= 1,7 mol**

Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

t (min)	n_{HCOOH}	$n_{CH3CH2OH}$	$n_{HCOOCH2CH3}$	n_{H2O}
0	3 mol	2 mol	0	0
45	1,6 mol	0,6 mol	1,4 mol	1,4 mol
1H 40	1,30 mol	0,3 mol	1,7 mol	1,7 mol

- Autrement :

On peut utiliser la méthode du *tableau d'avancement* pour déterminer la composition du mélange à chacun de ces deux instants :

-Ecrire l'équation-bilan .

-Dresser le tableau .

	n_{Acide}	n_{Alcool}	n_{Ester}	n_{Eau}
t = 0	3 mol	2 mol	0	0
t = 45 min	1,6 mol			
t =1h 40 min	1,30 mol			
Coeff :	**(1)**	**(1)**	**(1)**	**(1)**

Diminution = qté(+) grande - qté(+)petite

$\frac{Dim}{Coeff_1} \times Coeff_2 = R$ (R = resultat). •Pour les réactifs : $n_0 - R$ •Pour les produits : $n_0 + R$

b) La vitesse moyenne de formation de l'ester : $V^f_{moy}(Ester) = \frac{+\Delta n_{Ester}}{\Delta t}$

Ainsi : $V^f_{moy}(Ester) = \frac{n^{(2)}_{Ester} - n^{(1)}_{Ester}}{t_2 - t_1}$

AN : $V^f_{moy}(Ester) = \frac{1,7-1,4}{100-45}$ $\mathbf{V^f_{moy}(Ester) = 5,45.10^{-3}\ mol/l/min}$

[11]-Réponses :

$V^f_{moy}(I_2) = 5.10^{-6}$ mol/s Entre t = 0 et t = 120 s

a) Equation-bilan de la réaction

Les demi-équation électroniques :

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-} \quad / (x2)$$
$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \quad / (x2)$$

bilan : $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO4^{2-} + I_2$

b)-La concentration du diode formé:

$V^f_{moy}(I_2) = \frac{+\Delta[I_2]}{\Delta t} = \frac{[I_2]_f - [I_2]_0}{t_f - t_0}$ $t_0 = 0 \rightarrow [I_2]_0 = 0$

Ainsi , $V^f_{moy}(I_2) = \frac{[I_2]_f}{t_f} \Longrightarrow [I_2]_f = V^f_{moy}(I_2) \times t_f$ **AN: $[I_2]_f = 6.10^{-4}$ mol/l**

c) La vitesse moyenne de formation des ions sulfate: $\frac{V^f_{moy}(I_2)}{1} = \frac{V^f_{moy}(SO_4^{2-})}{2}$

Ainsi , $V^f_{moy}(SO_4^{2-}) = 2 \times V^f_{moy}(I_2)$ **D'où : $V^f_{moy}(SO_4^{2-}) = 10^{-5}$ mol/l/s.**

[12]-Réponses :

a) Equation-bilan de la réaction

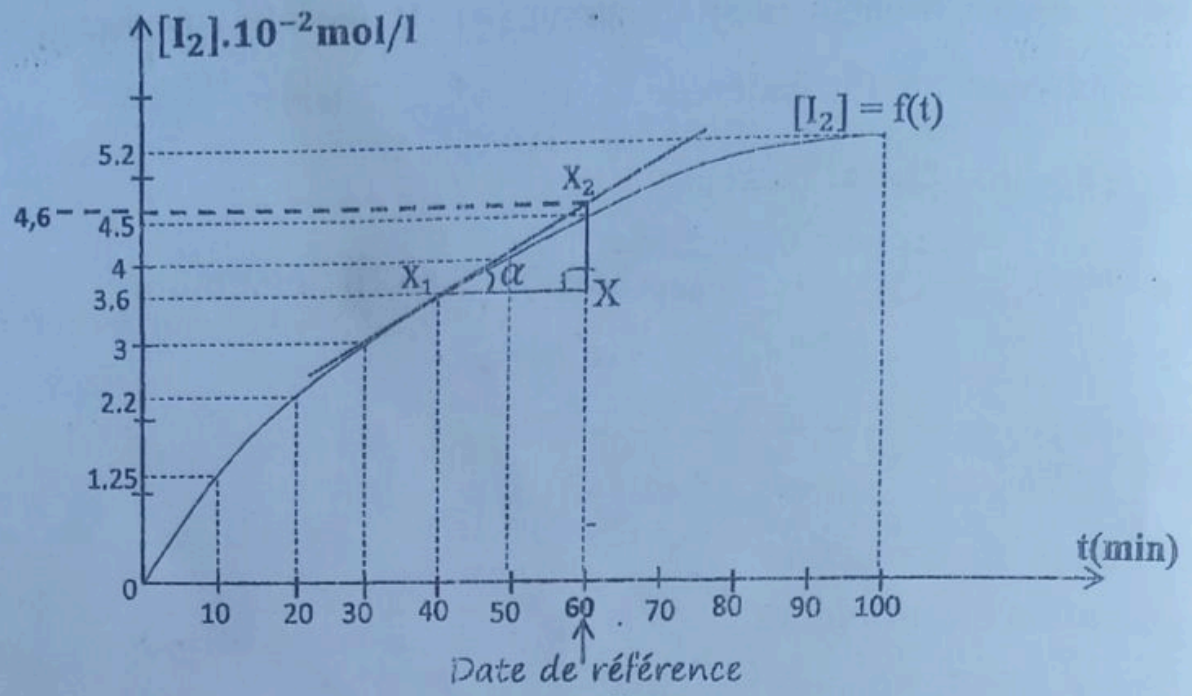
Les demi-équation électroniques :

$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-} \quad / (x2)$$
$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e^- \quad / (x2)$$

bilan : $S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO4^{2-} + I_2$

b)- La vitesse de formation de diode à la date t = 40 s :

$$\begin{cases} abscisse: 1\ cm \rightarrow 10\ s \\ ordonné: 1\ cm \rightarrow 10^{-2}\ mol/l \end{cases}$$



$V^f(I_2) = tg\alpha = \frac{XX_2}{XX_1} = \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} = \frac{(4,6-3,6).10^{-2}}{60-40}$ **D'où : $V^f(I_2) = 5.10^{-4}$ mol/l**

c) Déduisons-en $V^d(I^-)$ et celle de $V^f(SO_4^{2-})$:

De l'équation –bilan on a : $\frac{V^d(I^-)}{2} = \frac{V^f(SO_4^{2-})}{2} = \frac{V^f(I_2)}{1}$

Ainsi : $V^d(I^-) = V^f(SO_4^{2-})\, 2\times V^f(I_2)$ **D'où : $V^d(I^-) = V^f(SO_4^{2-}) = 10^{-3}$ mol/l**

d.) Le réactif en excès:

$n°(S_2O_8^{2-}) = C_1\times V_1 = 3.10^{-3}$ mol ; $n°(I^-) = C_2\times V_2 = 4.10^{-3}$mol

$\frac{n°(s_2O_8^{2-})}{1} = \frac{3.10^{-3}}{1} = 3.10^{-3}$mol ; $\frac{n°(I^-)}{2} = \frac{4.10^{-3}}{2} = 2.10^{-3}$ mol

$\frac{n°(S_2O_8^{2-})}{1} > \frac{n°(I^-)}{2}$: alors le réactif en excès est $S_2O_8^{2-}$ (ou $Na_2S_2O_8$).

- Cet excès est :

$n°(S_2O_8^{2-}) = n^d(S_2O_8^{2-}) - n^r(S_2O_8^{2-})$, donc : **$n^r(S_2O_8^{2-}) = n°(S_2O_8^{2-}) - n^d(S_2O_8^{2-})$**

Le nombre de moles disparu de $S_2O_8^{2-}$:

$\frac{n^d(S_2O_8^{2-})}{1} = \frac{n°(I^-)}{2} \Rightarrow n^d(S_2O_8^{2-}) = 2.10^{-3}$ mol **D'où : $n^{excès}(S_2O_8^{2-}) = 10^{-3}$ mol.**

[13]-Réponses : – – – – – – – – – – – – – –

A/- 1) a)- Equation-bilan de la réaction :

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + C_2H_5OH \rightleftarrows H_2O + \underset{(E)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}C_2H_5}$

E est le propanoate d'éthyle.

b) C'est une réaction : **lente, limitée** (réversible, partielle), **athermique.**

2) La vitesse V de formation du composé E: $V^f(E) = \frac{+\Delta n(Ester)}{\Delta t} = \frac{n^f(E) - n^0(E)}{t_f - t_0}$

3) Elever la temperature du mélange ; ajouter de l'acide sulfurique en petite quantité.

4) a) Le chlorure de propanoyle $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl$ ou l'anhydride propanoïque $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$.

b) -Avec le chlorure de propanoyle $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl$:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl + C_2H_5OH \longrightarrow HCl + CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}C_2H_5$$

-Avec l'anhydride propanoïque $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$:

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + C_2H_5OH \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}C_2H_5 + CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH$$

c) C'est une réaction : **rapide, totale, exothermique.**

B/- a) Equation –bilan de la réaction

Les demi-équation redox :

$$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 12H_2O \quad /(x2)$$
$$H_2C_2O_4 + 2H_2O \longrightarrow 2CO_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \quad /(x5)$$

bilan : $\mathbf{2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H_3O^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 14H_2O}$

b)-La vitesse de disparition des ions MnO_4^- :

$$V_{moy}^{d(MnO_4^-)} = \frac{-\Delta[MnO_4^-]}{\Delta t} \Longrightarrow V_{moy}^{d(MnO_4^-)} = \frac{-([MnO_4^-]_f - [MnO_4^-]_0)}{t_f - t_0}$$

$$t_0 = 0 \longrightarrow [MnO_4^-]_0 = \frac{n^\circ_{MnO_4^-}}{V_{mel.}} = \frac{C_pV_p}{V_{mel.}} = 10^{-4}\ mol.l^{-1}\ ;\ t_f = 40\ s \longrightarrow [MnO_4^-]_f = 0$$

D'où : $\mathbf{V_{moy}^d(MnO_4^-) = 2{,}5.10^{-6}\ mol/l/s}$

[14]-Réponses : — — — — — — — — — — — —

La réaction : $CH_3OH + (H_3O^+ + Cl^-) \rightarrow CH_3Cl + 2H_2O$

Calcul de la vitesse moyenne de la réaction pour chaque intervalle de temps :

$$V_m(\vec{R}) = \frac{-\Delta[H_3O^+]}{\Delta t} = \frac{-([H_3O^+]_f - [H_3O^+]_0)}{t_f - t_0}$$

Applications numériques:

- Entre 0 et 79 min: $\mathbf{V_m(\vec{R}) = 2{,}27.10^{-3}\ mol.l^{-1}.min^{-1}}$ **(0,5pt)**
- Entre 79 et 158 min: $\mathbf{V_m(\vec{R}) = 1{,}89.10^{-3}\ mol.l^{-1}.min^{-1}}$ **(0,5pt)**
- Entre 158 et 316 min: $\mathbf{V_m(\vec{R}) = 1{,}39.10^{-3}\ mol.l^{-1}.min^{-1}}$ **(0,5pt)**
- Entre 316 et 632 min: $\mathbf{V_m(\vec{R}) = 0{,}94.10^{-3}\ mol.l^{-1}.min^{-1}}$ **(0,5pt)**

Conclusion : - La diminution de la concentration des ions hydronium (H_3O^+) entraîne la diminution de la vitesse de la réaction chimique. **(2pts)**

- Le facteur cinétique mise en jeu est la concentration des ions hydronium (H_3O^+)

[15]-Réponses : — — — — — — — — — — — —

$$CH_3COOH + CH_3\text{–}\underset{OH}{CH}\text{–}CH_3 \rightleftharpoons CH_3\text{–}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{–}O\text{–}\underset{CH_3}{CH}\text{–}CH_3 + H_2O$$

- La composition du mélange à l'équilibre chimique :

L'alcool étant secondaire, on a :

$n(CH_3COO\text{-}CH(CH_3)_2) = n(H_2O) = 0{,}6$ mol. **(0,5pt)**

$n(CH_3COOH) = n(CH_3\ CH(OH)CH_3) = 0{,}4$ mol. **(0,5pt)**

- Le pourcentage d'acide non estérifié :

1mol → 100%

0,4 mol → $\%\ n_{Acide}^{non\ estérifié}$ $\Rightarrow$ $\boxed{\%\ n_{Acide}^{non\ estérifié} = 40}$ **(1pt)**

2)- Exemple de réaction d'autocatalyse :

$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 14H_2O$: *cette réaction produit l'ion manganèse II, Mn^{2+}, qui est aussi un catalyseur de la réaction.* **(0,5pt)**

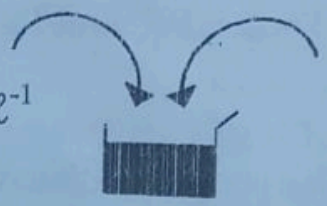
-Une autocatalyse: est une réaction catalysée par l'un des produits.

Autrement dit: Il y a **autocatalyse** lorsque l'un des produits formé catalyse la réaction qui l'engendre.

Ou encore : lorsque la réaction fabrique son propre catalyseur. **(0,5pt)**

* Solution de **$KMnO_4$**

$\begin{cases} Cox = 2.10^{-2}\ mol.\ell^{-1} \\ Vox = 50\ m\ell \end{cases}$



Solution de **$H_2C_2O_4$**

$\begin{cases} Créd = 2.10^{-2}\ mol.\ell^{-1} \\ Vréd = 80\ m\ell \end{cases}$

Les demi – équations redox (ou électroniques) :

(x2) | $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$

(x5) | $H_2C_2O_4 \rightarrow 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$

Equation-bilan : $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$ **(1pt)**

Ou: $2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 14H_2O$

- Trouvons le réactif en excès :

$\frac{n^0_{MnO_4^-}}{2} = \frac{C_{ox}V_{ox}}{2} = 5.10^{-4}$ mol ; $\frac{n^0_{H_2C_2O_4}}{5} = \frac{C_{réd}V_{réd}}{5} = 3{,}2.10^{-4}$ mol

$\frac{n^0_{MnO_4^-}}{2} > \frac{n^0_{H_2C_2O_4}}{5}$: *D'où le réactif en excès est l'ion permanganate (MnO_4^-) ou le $KMnO_4$.* **(1pt)**

- Calculons sa concentration à la fin de la réaction :

$n^0_{MnO_4^-} = n^0_{MnO_4^-} + n^r_{MnO_4^-} \Longrightarrow n^r_{MnO_4^-} = n^0_{MnO_4^-} - n^d_{MnO_4^-}$;

$\frac{n^d_{MnO_4^-}}{2} = \frac{n^0_{H_2C_2O_4}}{5} \Longrightarrow n^d_{MnO_4^-} = 6{,}4.10^{-4}$ mol ; $n^0_{MnO_4^-} = C_{ox}V_{ox} = 10^{-3}$ mol.

AN : $n^r_{MnO_4^-} = 10^{-3} - 6{,}4.10^{-4} = 3{,}6.10^{-4}$ mol.

$[MnO_4^-]_r = \frac{n^r_{MnO_4^-}}{V_{Solution}} = \frac{3{,}6.10^{-4}}{130.10^{-3}}$ **D'où : $[MnO_4^-]_r = 2{,}76.10^{-3}$ mol.ℓ$^{-1}$. (1pt)**

Autrement :

$[MnO_4^-]_0 = [MnO_4^-]_d + [MnO_4^-]_r \Longrightarrow [MnO_4^-]_r = [MnO_4^-]_0 + [MnO_4^-]_d$

• $[MnO_4^-]_0 = \frac{n^0_{MnO_4^-}}{V_T} = \frac{C_{ox}V_{ox}}{V_{ox} + V_{réd}} = 7{,}6.10^{-3}$ mol.ℓ$^{-1}$.

• $\frac{n^d_{MnO_4^-}}{2} = \frac{n^0_{H_2C_2O_4}}{5} \Longleftrightarrow \frac{[MnO_4^-]_d \times V_T}{2} = \frac{[H_2C_2O_4]_0 \times V_T}{5}$

Ainsi, $[MnO_4^-]_d = \frac{2}{5}[H_2C_2O_4]_0$;

$[H_2C_2O_4]_0 = \frac{n^0_{H_2C_2O_4}}{V_T} = \frac{C_{réd}V_{réd}}{V_{ox} + V_{réd}} = 1{,}2.10^{-2}$ mol.ℓ$^{-1}$.

AN : $[MnO_4^-]_d = \frac{2}{5} \times 1{,}2.10^{-2} = 4{,}8.10^{-3}$ mol.ℓ$^{-1}$.

Donc, $[MnO_4^-]_r = (7{,}6 - 4{,}8).\ 10^{-3}$; **D'où : $[MnO_4^-]_r = 2{,}8.10^{-3}$ mol.ℓ$^{-1}$. (1pt)**

[16]-Réponses : — — — — — — — — — — — —

-Calculons les vitesses moyennes de disparition de l'acide éthanoïque et de formation de l'ester :

Equation-bilan de la réaction: $CH_3COOH + CH_3CH_2OH \leftrightarrows CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$

- Vitesse moyenne de disparition de CH_3COOH

En une heure , ont disparu 0,45 mol d'acide éthanoïque correspondant à une diminution de concentration de : $\frac{0{,}45}{0{,}100} = 4{,}5$ mol/l

$V^{(CH3COOH)}_{moy}$ en 1h $= \frac{-\Delta[CH3COOH]}{\Delta t} = \frac{4{,}5}{1}$ **D'où: $V^d_{moy}(CH_3COOH) = 4{,}5$ mol/l/h**

-Vitesse moyenne de formation de l'ester :

La disparition d'une mole d'acide éthanoïque s'accompagne de la formation d'une mole d'ester. En une heure la concentration de l'ester est donc passer de 0 à 4,5mol/l.

V^f_{moy}(ester)en 1h $= \frac{\Delta[ester]}{\Delta t} = \frac{4{,}5}{1}$ **D'où: V^f_{moy}(ester)en 1h = 4,5 mol/l/h.**

[17]-Réponses : — — — — — — — — — — — — —

Equation –bilan de la réaction

Les demi-équation redox :

$$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 12H_2O \quad / (x2)$$
$$H_2C_2O_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \quad / (x5)$$

bilan : $\mathbf{2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 14H_2O}$

La concentration des ions permanganate à l'instant initial est :

$\frac{50 \times 10^{-3} \times 10^{-2}}{0,100} = 5,0.10^{-3}$ mol/l.

Elle devient nulle en 2 min 15 s , soit 2,25 min :

$$\mathbf{V^d_{moy}(MnO_4^-)\ en\ 2min15s = 2,2.10^{-3}\ mol/l/min}$$

[18]-Réponses : — — — — — — — — — — — — —

1) Equation –bilan de la réaction de décomposition de H_2O_2 :

$$(x2)/\ H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$$
$$(x2)/\ H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^-$$
$$2H_2O_2 \xrightarrow{Fe^{2+}} 2H_2O + O_2$$

2) Déduisons la contentration X de H_2O_2 restant aux divers instants :

$$n^{\circ}_{H_2O_2} = n^d_{H_2O_2} + n^r_{H_2O_2}$$

$[H_2O_2]_0 \times V_S = [H_2O_2]_d \times V_S + [H_2O_2]_r \times V_S$

Alors : $[H_2O_2]_0 = [H_2O_2]_d + [H_2O_2]_r$ Donc : $[H_2O_2]_r = [H_2O_2]_0 - [H_2O_2]_d$

$[H_2O_2]_r = X$; $[H_2O_2]_0 = C_0$ On a : $X = C_0 - [H_2O_2]_d$

Trouvons $[H_2O_2]_d$: $\frac{n^d_{H_2O_2}}{2} = \frac{n_{O_2}}{1} \Rightarrow n^d_{H_2O_2} = 2n_{O_2} \Rightarrow [H_2O_2]_r \times V_s = 2.\frac{V_{O_2}}{1}$

$[H_2O_2]_d = 2.\frac{V_{O_2}}{V_M \times V_S}$ Ainsi : $X = C_0 - 2.\frac{V_{O_2}}{V_M \times V_S} = 6.10^{-2} - 2.\frac{V_{O_2}}{24 \times 40}$

D'où : $\mathbf{X = 6.10^{-2} - \frac{V_{O_2}}{480}}$; où V_{O_2} en ml.

t = O $\rightarrow V_{O_2} = 0$; $X = C_O = 6.10^{-2}$ mol/l.

t = 5 min $\rightarrow V_{O_2} = 6,25$ ml ; $X = 4,7.10^{-2}$ mol/l.

D'où **le tableau :**

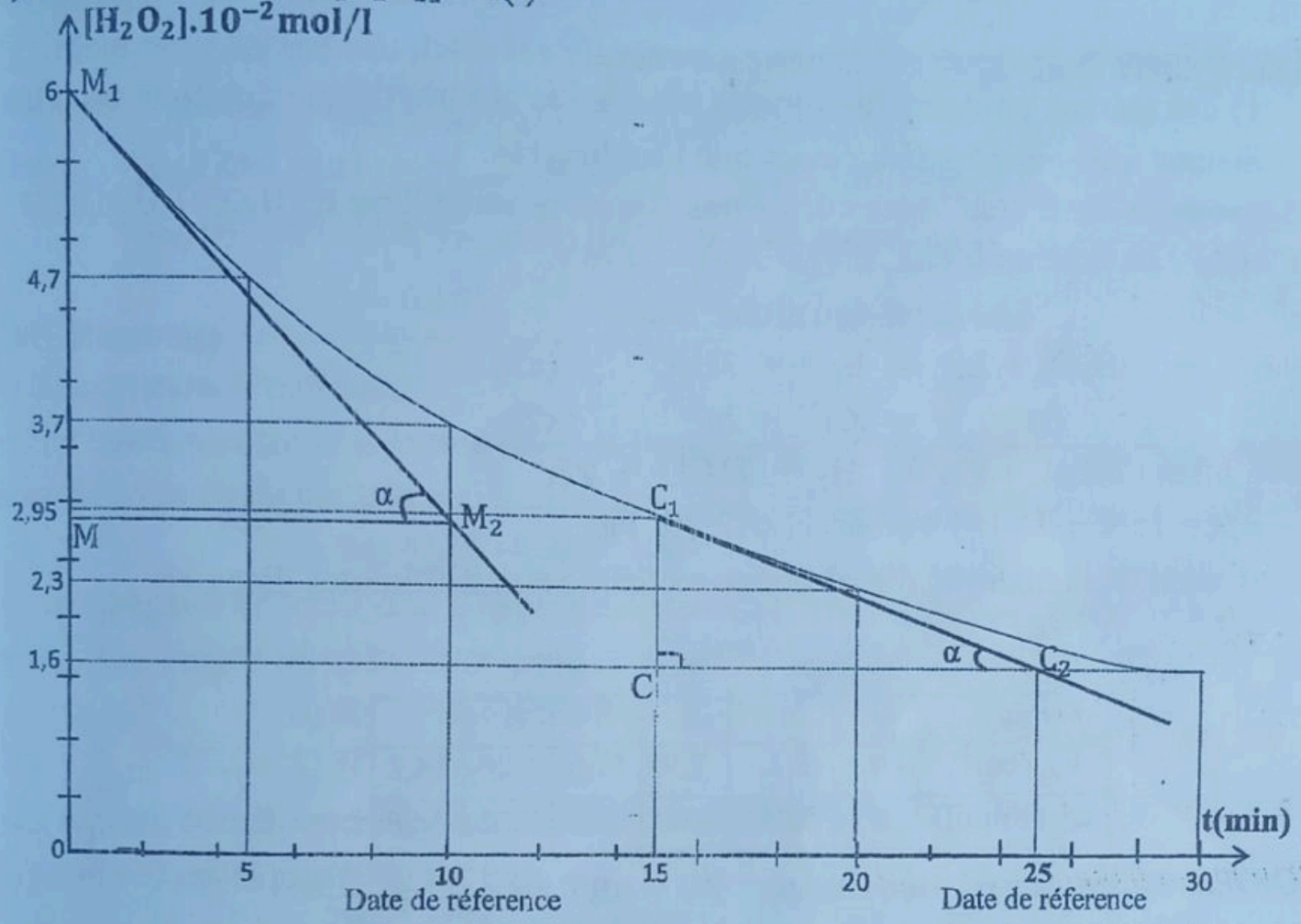
t (min)	0	5	10	15	20	30
V_{O_2} (ml)	0	6,25	10,9	14,6	17,7	21,05
$X.10^{-2}$ (mol/l)	6	4,7	3,7	3	2,3	1,6

3.) Traçons la courbe X= f(t)

Echelles : $\begin{cases} en\ abscisse: 1\ cm \rightarrow 2min \\ en\ ordonnée: 1cm \rightarrow 5.10^{-3} mol/l \end{cases}$

• Temps (abscisse)		• Concentration (ordonnée)	
t = 5 min	→ 2,5 cm	6.10^{-2} mol/l	→ 12 cm
t = 10 min	→ 5 cm	$4,7.10^{-2}$ mol/l	→ 9,4 cm
t = 15 min	→ 7,5 cm	$3,72.10^{-2}$ mol/l	→ 7,4 cm
t = 20 min	→ 10 cm	$2,95.10^{-2}$ mol/l	→ 5,9 cm
t = 30 min	→ 15 cm	$2,3.10^{-2}$ mol/l	→ 4,6 cm
t = O	→ 0	6.10^{-2} mol/l	→ 3,2 cm

3) Traçons la courbe $[H_2O_2] = f(t)$



-Vitesse moyenne de disparition de l'eau oxygénée entre les instants t_1=10 min et t_2= 20 min :

$$V^d_{moy(t1,t2)}(H_2O_2) = \frac{-\Delta[H_2O_2]}{\Delta t} = \frac{-([H_2O_2]_2-[H_2O_2]_1)}{t_2-t_1}$$

AN : $V^d_{moy}(H_2O_2) = \frac{-(2,3-3,7)10^{-2}}{20-10}$ **D'où : $V^d_{moy}(H_2O_2) = 1,4.10^{-2}$ mol/l/min**

-Vitesses instantanées de H_2O_2 aux dates t = 0 et t =15 min :

•Pour t = 0 : $V^d_{inst}(H_2O_2) = tg\alpha = \frac{MM_1}{MM_2}$

Ainsi : $V^d_{inst}(H_2O_2) = tg\alpha = \frac{6.10^{-2}-2,8.10^{-2}}{10-0}$

D'où : $V^d_{inst}(H_2O_2) = tg\alpha = 3{,}2.10^{-3}$ mol/l
t=0

•Pour t =15 min : $V^d_{inst}(H_2O_2) = tg\alpha = \frac{CC_1}{CC_2}$
t=15min

Ainsi : $V^d_{inst}(H_2O_2) = tg\alpha = \frac{(2{,}95-1{,}6).10^{-2}}{25-15}$
t=15min

D'où : $V^d_{inst}(H_2O_2) = tg\alpha = 1{,}35.10^{-3}$ mol/l/min.
t=15

[19]-Réponses :

1) Les métaux pouvant être oxydés par l'acide chlorhydrique : ce sont tous les métaux qui sont plus réducteurs que l'hydrogène.

Autrement dit: $E^0(Me^{n+}/Me) < 0$; Me peut être oxydé par HCl car $E^0(H_3O^+/H_2) = 0{,}00$ V.

-Oui , Zn est l'un d'eux, $E^0(Zn^{2+}/Zn) = -0{,}76$ v.

Les demi-équations redox

$$2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow H_2 + 2H_2O \quad (x2)$$
$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad (x2)$$

bilan : $\mathbf{2H_30^+ + Zn \rightarrow H_2 + 2H_2O + Zn^{2+}}$

2) t = 25°C ; P =1013 mbar =$1{,}013.10^5$ Pa

-Calcul de la quantité d'hydrogène recueillie aux différentes dates.

On a : $n_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_M}$; Ainsi :

t (min)	0	1	2	3	4	5
$V_{H_2}(cm^3)$	0	6,3	9,9	12,0	13,5	14,2
n_{H_2}(mmol)	0	0,257	0,40	0,49	0,55	0,58

On pouvait trouver n_{H_2} autrement : $PV = nRT \Leftrightarrow n_{H_2} = \frac{PV_{H_2}}{RT}$

1bar =10^3 mbar = $1{,}013.10^5$ Pa.

10^3 mbar $\rightarrow 1{,}013.10^5$ Pa
1013 mbar $\rightarrow$ X
$\Rightarrow X = \frac{1013 \text{ mbar} \times 1{,}013.10^5 Pa}{10^3 \text{mbar}}$

Donc : $\underline{1013\ mbar = 1026{,}1.10^2 Pa}$

V_{H_2} : $\rightarrow$ Xcm^3 = $\underline{X.10^{-6}\ m^3}$

T = t + 273 = 25 + 273 = $\underline{298^{°K}}$

P [Pa]
V[m^3] } $\underline{R = 8{,}31}$

De là, on peut calculer n_{H_2} à chaque instant.

-Calcul des vitesses moyennes de formation du dihydrogène entre 0 et 1 min,

puis entre 4 et 5 min :

$$V^f_{moy}(H_2) = \frac{n_1 - n_0}{t_1 - t_0}$$

$$V^d_{moy}(H_2)(0\,;1) = \frac{(0{,}257-0)\text{mmol}}{(1-0)\text{min}}$$

$$\mathbf{V^d_{moy}(H_2)(0\,;1) = 0{,}257\ mmol/min}$$

$$V^d_{moy}(H_2)(4\,;5) = \frac{(0{,}58-0{,}55)\text{mmol}}{(5-4)\text{min}}$$

$$\mathbf{V^d_{moy}(H_2)(4\,;5) = 0{,}03\ mmol/min}$$

3) Calcul pour les mêmes dates les vitesses moyennes de disparition du métal zinc :

D'après l'équation : $V^d_{moy}(H_2)(t_1;t_2) = V^d_{moy}(Zn)(t_1;t_2)$

Donc : $\mathbf{V^d_{moy}(Zn)\ (0\,;1) = V^f_{moy}(H_2)(0\,;1) = 0{,}257\ mmol/min}$

$\mathbf{V^d_{moy}(Zn)\ (0\,;1) = V^f_{moy}(H_2)(4\,;5) = 0{,}03\ mmol/min}$

[20]-Réponses : — — — — — — — — — — — —

1) Phases caractéristiques:

-L'interaction entre le dibrome (Br_2) et l'espèce M* possedant l'énergie nécessaire pour la création de centres actifs $2Br^\bullet$ constitue la phase d'initiation.

d) $Br_2 + M^* \rightarrow 2Br^\bullet + M$

-La propagation correspond à la consommation et à la regénération des centres actifs. Les étapes (c) et (a) sont donc la phase de la propagation .

c) $Br^\bullet + H_2 \rightarrow HBr + H^\bullet$

a) $H^\bullet + Br_2 \rightarrow HBr + Br^\bullet$

-La rupture correspond à la recombinaison des centres actifs entre eux.

L'étape (b) est la phase de rupture.

b) $2Br^\bullet + M \rightarrow Br_2 + M^*$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Phases caractéristiques	*Actes élémentaires*
Initiation	(d)
Propagation	(c) puis (a)
Rupture	(b)

2) On dit que la réaction est une réaction à initiation thermique car, elle peut être déclenchée par une énergie d'origine thermique (haute température).

3) Nature de la réaction : $H^\bullet + HBr \rightarrow H_2 + Br^\bullet$

Ce n'est ni un acte d'initiation ni acte de rupture puis que le nombre de centres actifs est conservé. Ce n'est pas une réaction de propagation, car le produit HBr

n'est pas formé mais consommé : *c'est une réaction d'**inhibition**.*

[21]-Réponses : — — — — — — — — — — — —

Mécanisme de la synthèse de l'eau :

a) $H_2 + M^* \rightarrow 2H^\bullet + M$

b) $H^\bullet + O_2 \rightarrow HO^\bullet + {}^\bullet O^\bullet$

c) ${}^\bullet O^\bullet + H_2 \rightarrow HO^\bullet + H^\bullet$

d) $HO^\bullet + H_2 \rightarrow H_2O + H^\bullet$

e) $2H^\bullet + \text{Paroi} \rightarrow H_2$

1)- Oui, c'est une réaction en chaîne, car elle comporte les (3) phases caractéristiques du mécanisme réactionnel (initiation, propagation et arrêt). A la phase de propagation, il y a alternance de disparition et de formation de centres actifs aboutissant au produit principal.

-Précisons les différentes étapes:
- Initiation : a) ;
- Propagation : b), c), d) ;
- Arrêt : e).

2) Rôle de la **paroi** dans l'acte e) : elle permet d'absorber l'énergie dégagée par création de H_2 et de maintenir la conservation de la quantité de mouvement du système.

3) Explication :

La chaîne est dite ramifiée pour H_2O parce que dans la phase de propagation, il y a plus de centres actifs crées que de centres actifs consommés.

Elle est dite linéaire ou droite pour HCl parce qu'il y a autant de centres actifs crées que de centres actifs consommés à la phase de propagation.

[22]-Réponses : — — — — — — — — — — — —

Le mécanisme de la photolyse de l'iodure d'hydrogène :

$$HI + \text{photon} \rightarrow H^\bullet + I^\bullet$$
$$H^\bullet + HI \rightarrow H_2 + I^\bullet$$
$$2I^\bullet + M \rightarrow I_2 + M^*$$

1) Non! Ce n'est pas une réaction en chaîne car tous les intermédiaires ne sont pas regenérés.

2) Le bilan de cette séquence réactionnelle :

$$HI + \text{proton} \rightarrow H^\bullet + I^\bullet$$
$$H^\bullet + HI \rightarrow H_2 + I^\bullet$$
$$2I^\bullet + M \rightarrow I_2 + M^*$$

Bilan : $\mathbf{2HI \rightarrow H_2 + I_2}$

- Le rendement quantique de la réaction :

$r = \frac{\text{nombre de molécule}}{\text{nombre de photons}} = \frac{2}{1}$ $r = 2 = 200\ \%$.

$\mathcal{E}_{liason(HI)} = 3{,}12$ eV

La longueur d'onde maximale pouvant être utilisée dans cette photolyse :

$\mathcal{E} = \frac{h.C}{\lambda} \Rightarrow \boldsymbol{\lambda_{max}} = \frac{h.C}{\mathcal{E}}$ AN : $\lambda_{max} = \frac{6{,}62.10^{-34} \times 3.10^{8}}{3{,}12 \times 1{,}6.10^{-29}} = 3{,}978.10^{-7}$ m

D'où $\lambda_{max} = 397{,}8$ nm

[23]-Réponses :— — — — — — — — — — — — —

1) Formule de Lewis de la molécule de dichlore : $|\overline{\underline{Cl}} — \overline{\underline{Cl}}|$

2) Rélation verifiant $\mathcal{V}$ (ou condition de rupture de la liaison A-B) :

La rupture n'est possible que si l'énergie incidente du photon est supérieure ou égale à l'énergie de liaison : $\mathcal{E}_{lumière} \geq \mathcal{E}_{AB}$ or Elumière = h.$\mathcal{V}$ Ainsi : h.$\mathcal{V} \geq \mathcal{E}_{AB}$

D'où : $\mathcal{V} \geq \frac{\mathcal{E}_{AB}}{h}$

3) $\mathcal{E}_{Cl_2} = 2{,}52$ eV

-Calcul de la fréquence puis la longueur d'onde limite d'une radiation succeptible de dissocier Cl_2 :

- La fréquence : $\mathcal{V} \geq \frac{\mathcal{E}_{Cl_2}}{h} = \frac{2{,}52 \times 1{,}6.10^{-19}}{6{,}62.10^{-34}}$ **D'où : $\mathcal{V}_{min} = 0{,}609.10^{15}$ Hz**

-La longueur d'onde maximale est donc : $\mathcal{V} \geq \frac{\mathcal{E}_{Cl_2}}{h}$ or $\mathcal{V} = \frac{C}{\lambda}$ Ainsi : $\frac{C}{\lambda} \geq \frac{\mathcal{E}_{Cl_2}}{h}$

Donc : $\boldsymbol{\lambda} = \frac{C}{\mathcal{V}}$ ou : $\boldsymbol{\lambda} \leq \frac{h.C}{\mathcal{E}_{Cl_2}}$

Application numérique : $\lambda = \frac{3.10^{8}}{0{,}609.10^{15}} = 4{,}92.10^{-7}$m = 0,492 µm = 492 nm.

D'où : λ_{max} = = $4{,}92.10^{-7}$m = 0,492 µm = 492 nm.

Ou : $\lambda = \frac{6{,}62.10^{-34} \times 3.10^{8}}{2{,}52 \times 1{,}6.10^{-19}} = 492{,}5.10^{-9}$ m **D'où : $\lambda_{max} = 492{,}5$ nm**

-L'intervalle des radiations visibles (bleu -vert).

[24]-Réponses :— — — — — — — — — — — — —

1) Les centres actifs qui interviennent dans ce mécanisme réactionnel sont :

-les atomes libres $H^{\bullet}$, $O^{\bullet}$,

-les radicaux libres $OH^{\bullet}$.

2) •Processus d'initiation : H_2 + paroi → $2H^{\bullet}$ + paroi (4)

•Processus de propagation : $H^{\bullet} + O_2 \rightarrow OH^{\bullet} + O^{\bullet}$ (3)

$O^{\bullet} + H_2 \rightarrow OH^{\bullet} + H^{\bullet}$ (2)

$$OH^{\bullet} + H_2 \rightarrow H_2O + H^{\bullet} \quad (7)$$

•Processus d'arrêt (ou de rupture): $H^{\bullet} + \text{Paroi} \rightarrow H^{\bullet}_{(P)}$ (1)

$$OH^{\bullet} + \text{paroi} \rightarrow OH^{\bullet}_{(P)} \quad (5)$$

$$H^{\bullet}_{(P)} + OH^{\bullet}_{(P)} \rightarrow H_2O \quad (6)$$

3) Lors des processus de propagation (3) et (2), il y a d'avantage de centres actifs crées que de centres actifs consommés : on a une réaction en chaîne ramifiée : le nombre processus de propagation croit de façon exponentielle, la réaction devient très rapide : on a une explosion.

Pour aller plus loin

[1]-On mélange 50 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium à 0,5 mol/l et 50 cm^3 d'une solution de peroxodisulfate d'ammonium à 0,05 mol/l. Le mélange est divisé en dix systèmes identiques que l'on dose successivement. Le contenu du troisième bécher subit la trempe au bout de 320s, puis on dose le diiode formé, par une solution de thiosulfate de sodium à 0,02 mol/l. La coloration bleue due à l'empois d'amidon disparaît quand on a ajouté 3,8 cm^3 de solution de thiosulfate.

1)-Calculer la concentration en diiode à l'instant de date 320s.

2)-En déduire la composition du mélange réactionnel à cet instant.

Réponses: 1) $C_{I_2} = 3{,}8.10^{-3}$ mol/l = 3,8 mmol/l **2)** $[SO_4^{2-}] = 7{,}6.10^{-3}$ mol/l = 7,6 mmol; $[I^-]_f = 0{,}2424$ mol/l = 242,4 mmol/l; $[S_2O_8^{2-}]_f = 0{,}0212$ mol/l = 21,2 mmo/l.

[2]-Un bécher contient 10 cm^3 d'une solution de permanganate de potassium à 0,1 mol/l. Il est placé sous un robinet qui coule avec un débit d'eau d constant. Exprimer la concentration C de la solution en ions permanganate en fonction du temps t. Calculer sa dérivée en fonction du temps. Faut-il en conclure que le bécher est le siège d'une réaction chimique ? Que vaut la vitesse volumique de disparition des ions permanganate ?

[3]-On étude la réaction du dioxyde de soufre sur le dioxygène, qui donne du trioxyde de soufre. Les conditions expérimentales sont telles que cette réaction peut être considérée comme quantitative.

1-Écrire l'équation-bilan de la réaction, puis tracer l'allure des courbes donnant les quantités de SO_2, O_2 et SO_3 en fonction du temps, dans les deux cas suivants :

a)- le mélange initial est un mélange équimolaire de dioxyde de soufre et de dioxygène.

b)- le mélange initial est réalisé dans les proportions stœchiométriques des deux réactifs.

2-Comparer $V^f so_3$, $V^d O_2$ et $V^d SO_2$, à un instant donné (on examinera les cas a) et b)).

[4]- Les ions permanganate MnO_4^- en milieu acide oxydent lentement l'acide oxalique $H_2C_2O_4$, suivant l'équation bilan :

$$2MnO_4^- + 6H_3O^+ + 5H_2C_2O_4 \longrightarrow 2\,Mn^{2+} + 14H_2O + 10\,CO_2.$$

On considère 20 cm^3 d'une solution aqueuse de permanganate de potassium à 0,2 $mol.l^{-1}$ et 20 cm^3 d'une solution aqueuse d'oxalate de sodium à 0,5 $mol.l^{-1}$.

On mélange rapidement ces deux solutions, et l'on acidifie par addition d'acide sulfurique. On détermine la concentration C des ions permanganate restant dans le mélange au cours du temps.

t (min)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
C ($mmol.l^{-1}$)	100	96	93	60	30	12	5	3	2

1° Calculer la quantité d'ions permanganate initialement présents dans le mélange. Reste-t-il de l'acide oxalique à la fin de l'expérience ?

2° Tracer la courbe C = f(t).

Échelles : 1 cm pour 1 min en abscisse ; 1 cm pour 10^{-2} $mol.l^{-1}$ en ordonnée.

3° On appelle <<vitesse de disparition >> de l'ion permanganate, la quantité :

$$V = -\frac{d[MnO4^-]}{dt}$$

Déduire du graphique la valeur de cette vitesse à la date t = 2,5 min. Que peut-on dire de l'évolution de cette vitesse au cours du temps ?

[5]- Le chlorure de sulfuryle se décompose en phase gazeuse à 320°c suivant la réaction : $SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$

Afin d'étudier cette réaction, une certaine quantité de chlorure de sulfuryle est introduite dans un récipient de volume constant, maintenu à 320°c. On mesure alors la pression totale P_t dans le récipient en fonction du temps, ce qui conduits aux

résultats suivants :

t (s)	0	100	210	350	380	450
P_t(bar)	0,519	0,628	0,722	0,800	0,826	0,850

1)-Montrer, en utilisant la loi des gaz parfaits, que la connaissance de la pression initiale P_0 et de la température suffit pour calculer la concentration initiale C_0 chlorure de sulfuryle.

2)-Soit α le coefficient de dissociation du chlorure de sulfuryle. Exprimer, en fonction de α et de C_0 les concentrations des différents corps purs.

3)-Montrer que la connaissance de P_t et de P_o permet de calculer α. En déduire, pour chacun des instants qui figurent dans le tableau, les concentrations en dioxyde de soufre et en chlorure de sulfuryle.

4)-Tracer, sur deux feuilles séparées, les courbes donnant les concentrations en SO_2 et en SO_2Cl_2 en fonction du temps. Déterminer graphiquement les vitesses volumiques initiales de formation de SO_2 et de disparition de SO_2Cl_2.

Donnée : Par définition, le coefficient de dissociation α est le rapport de la quantité de SO_2Cl_2 décompensé à la quantité initiale de SO_2Cl_2.

[6]- A l'instant t = 0, on prépare une solution aqueuse S en mélangeant 0,5 ℓ d'une solution à 0,4 mol/l d'iodure de potassium KI avec 0,5 ℓ d'une solution à 0,2 mol/l de peroxodisulfate de potassium $K_2S_20_8$. Au bout de 5 min il se forme $1,72.10^{-2}$ mol/l du diiode. Déterminer la composition du mélange à cet instant et la vitesse de disparition des ions iodures entre 0 et 5 min.

[7]- Extrait Bac-blanc Commune de Ratoma 2014 Tsm/se

On mélange V = 20 ml d'une solution d'iodure potassium (KI) de concentration C_1 = 0.1mol/l et V_2 = 10 ml d'unesolution de peroxdisulfate de potassium ($K_2S_20_2$) de concentration C_2 = 0,4 mol/l.

1-Ecrire les demi-équations électroniques et l'équation bilan de la réaction.

2-Y a-t-il un réactif en excès ?quelle est la concentration du diiode en fin de réaction ?

3-Au bout de 10 s la concentration du diiode augmente de 5.10^{-3} mol/l. Calculer la vitesse moyenne de formation du diiode. Quelle est la vitesse moyenne de disparition des ions iodures (I^-) correspondants ?

[8]- On effectue une estérification à partir d'un mélange de 2 moles d'acide éthanoïque et de 1 mole d'éthanol.

A un instant t_1, un dosage montre qu'il reste encore 1,58 mole d'acide; à l'instant t_2 postérieur, un nouveau dosage montre qu'il reste 1,44 mole d'acide.

a)-Calculer la composition du mélange à ces deux instants.

b)-On appelle vitesse moyenne d'estérification le quotient : $\frac{n(t2)-n(t1)}{t2-t1}$ où n(t) est la quantité d'ester formé à l'instant. Calculer la vitesse de la réaction sachant que $t_1 = 45$ min et $t_2 = 1h28min$.

En quelle unité exprimera-t-on cette vitesse ?

Réponses : à t_1 : $n_{acide} = 1,58$ mol ; $n_{alcool} = 0,58$ mol ; $n_{ester} = n_{eau} = 0,42$ mol

à t_2 : $n_{acide} = 1,44$ mol ; $n_{alcool} = 0,44$ mol ; $n_{ester} = n_{eau} = 0,56$ mol; $V_{moy} = 3,25.10^{-2}$ mol.min^{-1}.

[9]- Qu'appelle-t-on réaction naturelle?

2-Comparer les vitesses de formations des ions SO_4^{2-} et des molécules I_2 lors de la réaction entre $S_2O_8^{2-}$ et I^-.

3-Classer, selon leur vitesse d'évolution dans les conditions habituelles de température et de pression, les systèmes suivants : $Ag^+ + Cu$; $H_2 + O_2$; $Fe + S$; $C_2H_5OH + CH_3CO_2H$; $Fe^{3+} + OH$; $Fe^{2+} + Cu$.

Ecrire dans chaque cas, l'équation-bilan de la réaction.

[10]- Soient deux réactions catalysées :

a)-La synthèse de l'eau, à partir d'hydrogène et d'oxygène gazeux, est catalysée par la mousse de platine.

b)-La synthèse du trioxyde de soufre SO_3 , à partir de dioxyde de soufre : SO_2 et d'oxygène O_2 est catalysée par l'oxyde d'azote NO.

En présence de quel type de catalyse se trouve-t-on dans chacune de ces expériences ?

[11]- On considère la réaction entre les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ et les ions iodure I^- qui donne du diiode et des ions sulfate.

a)-La réaction est-elle possible ? Si oui, écrire son équation-bilan et l'équilibrer.

b)-On prépare les solutions à partir de $Na_2S_2O_8$ et NaI.

On utilise respectivement 2g et 4g de réactifs.

Quel sera le réactif limitant ?

Données : $E°(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,05$ V ; $E°(I_2/I^-) = 0,54$ V.

[12]- Calculer la vitesse moyenne de disparition de $CaCO_3$ pour la réaction : $CaCO_3$ $CaO + CO_2$, si à t=200s on a la concentration de $CaCO_3$ qui reste est égale à $0,790.10^{-3}$ mol/l et à t = 300s celle de $CaCO_3$ restante est de $0,395.10^{-3}$ mol/l.

[13]- **Extrait bac-blanc 2012 $T_{SM/SE}$ Commune de Kaloum**

I/-Dans la réaction suivante : $2I^- + S_2O_8^{2-} \longrightarrow I_2 + 2SO_4^{2-}$

1-Exprimer les vitesses de disparition des ions iodure (I^-) et de formation du diiode (I_2).

2-Comparer les vitesses de formation de I_2 et de disparition de I^-.

II/-Une solution d'acide chlorhydrique ($H^+ + Cl^-$) réagit sur le carbonate de calcium $CaCO_3$ en donnant du dioxyde de carbone CO_2, une solution de chlorure de calcium ($Ca^{2+} + 2Cl^-$) et de l'eau.

1-Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu.

2-Les résultats de l'expérience sont indiqués dans le tableau suivant :

t (s)	0	20	50
$[Ca^{2+}]$ (mol/l)	0	$1,54.10^{-3}$	$5,14.10^{-3}$

a)-Déterminer la vitesse moyenne de formation des ions Ca^{2+} aux instants t = 20s et t = 50s.

b)-Quelle est la vitesse moyenne de disparition des ions H^+ aux mêmes instants.

[14]- À l'aide des couples redox $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$, Fe^{3+}/Fe^{2+} et I_2/I^-, montrer que l'ion Fe^{2+} peut catalyser la réaction entre les ions I^- et $S_2O_8^{2-}$.

Données : $E°(S_2O_3^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,01$ V ; $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V ; $E°(I_2/I^-) = 0,54$ V.

[15]- 1° Chauffé à 477 ° C, dans une enceinte de volume constant $V = 250\ cm^3$, l'éthanal subit une pyrolyse qui fournit du méthane et du monoxyde de carbone. Ecrire l'équation-bilan de la réaction et montrer que la connaissance, du volume V, de la température T et de la pression initiale P_o permet de calculer la quantité initiale n_o d'éthanal.

2° À un instant de date t, une partie de l'éthanal s'est décomposée. La quantité d'éthanal est alors $n(t) = n_o - X(t)$. Exprimer, en fonction de x(t), la quantité de méthane, de monoxyde de carbone, ainsi que la quantité totale N(t) de matière contenue dans l'enceinte.

3° Soit P(t) la pression totale régnant dans l'enceinte. Exprimer P(t) en fonction de x(t), n_o et P_o. Montrer que la connaissance de P_o et de P(t) Permet de calculer x(t). Tracer, grâce aux données du tableau ci-dessous, la courbe représentative de l'application. $t \longrightarrow n(t)$.

t (min)	0	4,0	8,6	13,8	19,7	26,5	33,9	42,8	53,4
P (kPa)	28,3	29,7	31,2	32,5	34,0	35,5	36,8	38,3	39,7

4° Calculer, à l'instant de date t = 40 min, la composition du système et la pression totale régnant dans le récipient. Déterminer la vitesse de disparition de l'éthanal à cet instant; la comparer à la même vitesse à l'instant initial.

5° Le mécanisme de cette réaction a été déterminé ; il comporte les actes élémentaires suivants, où $R^{\bullet}_1$ désigne un radical :

(1) $CH_3CHO \longrightarrow R^{\bullet}_1 + R^{\bullet}_2$

(2) $R^{\bullet}_1 \longrightarrow R^{\bullet}_3 + CO$

(3) $R^{\bullet}_3 + CH_3CHO \longrightarrow H_2 + R^{\bullet}_1$

(4) $R^{\bullet}_4 \longrightarrow R^{\bullet}_2 + CO$

(5) $R_2^{\bullet} + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + R^{\bullet}_4$

(6) $R^{\bullet}_2 + R^{\bullet}_2 \longrightarrow C_2H_6$

a) Identifier les radicaux $R^{\bullet}_1$, $R^{\bullet}_2$, $R^{\bullet}_3$, $R^{\bullet}_4$.

b)-Quels sont les deux centres actifs dont la consommation et la régénération assurent la formation des produits principaux CO et CH_4 de la réaction ?

c)- Mettre en évidence, dans le mécanisme proposé, les trois phases caractéristique d'une réaction en chaine.

Donnée : Tous les gaz sont considérés comme parfaits.

[16]- 1)-Le nitrite de tertiobutyle est le produit de la réaction de l'acide nitreux HNO_2 sur le méthyl-2 propanol-2 selon l'équation-bilan simplifiée :

$R\text{-}OH + HNO_2 \longrightarrow R\text{-}ONO + H_2O$

Écrire la formule développée du nitrite de tertiobutyle.

2)-Soumis au rayonnement ultraviolet émis par une lampe à mercure, le nitrite de tertiobutyle se décompose selon le mécanisme suivant :

$RONO + \text{photon} \longrightarrow RO^{\bullet} + {}^{\bullet}NO$

$RO^{\bullet} \longrightarrow CH_3COCH_3 + {}^{\bullet}CH_3$

${}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}NO \longrightarrow CH_3NO$

Vérifier que ce mécanisme est bien compatible avec la structure qui été établie à la question 1).

3)-La réaction photochimique ci-dessus est-elle une réaction en chaîne ? Justifier. Quel est le bilan de cette réaction ?

[17]- On étudie la cinétique de la réaction de saponification de l'éthanoate d'éthyle. Cette réaction est totale :

$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH.$

La concentration initiale dans le mélange de chacun des deux réactifs (OH^- et $CH_3COOC_2H_5$) est $C_0 = 10^{-2}$ mol .l^{-1}. on appelle C la concentration en ions éthanoate à un instant t quelconque.

1^0 compléter le tableau suivant, en donnant les concentrations demandées des différentes espèces en fonction de C_0 et de C :

	$[CH_3COOC_2H_5]$	$[OH^-]$	$[CH_3COO^-]$	$[C_2H_5OH]$
t = 0	C_o	C_o	0	0
t			C	
t∞				

t∞ désigne le temps au bout duquel on peut admettre que la réaction est achevée.

2^0 Pour suivre cette réaction, on mesure la conductivité X de la solution en fonction du temps. On admet que cette conductivité est une combinaison linéaire de la concentration molaire des deux anions présents : $X = a \cdot [OH^-] + b \cdot [CH_3COO^-]$.

En désignant par x_o la conductivité initiale de la solution à t = 0 et par x_∞ la conductivité finale de la solution a t∞, donner l'expression de x_o et de x_∞ en fonction de c_o et des coefficients a et *b*.

En déduire les expressions de a et de *b* en fonction de x_o, x_∞ et c_o

3) Donner l'expression de x à un instant t quelconque en fonction de c, c_o, x_o, et x_∞.

4) On détermine à différents instants la valeur du quotient $\frac{X}{Xo-X\infty}$. Les résultats obtenus sont les les suivants :

t (min)	0	5	9	13	20	27	t∞
$\frac{X}{Xo-X\infty}$	1,560	1,315	1,193	1,107	0,994	0,923	0,560

Tracer la courbe donnant les variations de $\frac{X}{Xo-X\infty}$ en fonction du temps et déterminer graphiquement le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$.

[18]- 1)-En phase gazeuse, le peroxyde de ditertiobutyle se décompose selon le mécanisme suivant, dans lequel certains corps ont été omis. Compléter.

$$(CH_3)_3C\text{-}O\text{-}O\text{-}C(CH_3)_3 \longrightarrow (CH_3)_3C\text{-}O^\bullet + \ldots..$$

$$(CH_3)_3C\text{-}O^\bullet \longrightarrow CH_3COCH_3 + \ldots..$$

$$^\bullet CH_3 + \ldots\ldots \longrightarrow C_2H_6$$

2)-Cette réaction est-elle une réaction en chaîne?

3)-Quel est le bilan de la réaction ? Nommer ses produits.

[19]- On définit le *rendement quantique* de la réaction de synthèse du chlorure d'hydrogène comme le nombre de molécules HCl formées par photon absorbé : il vaut environ 10^5.

Quel est le rendement de photons nécessaire pour obtenir 1 mol de chlorure d'hydrogène ? Quelle est l'énergie fournie par la lumière si l'on opère avec l'énergie fournie par la lumière si l'on opère avec une radiation dont la longueur d'onde est 450 nm ?

[20]- La synthèse d'iodure d'hydrogène HI peut être décrite par la suite de réactions élémentaires suivantes :

$$I_2 \longrightarrow 2I^\bullet$$
$$2I^\bullet + H_2 \longrightarrow 2HI$$

La synthèse de l'iodure d'hydrogène est-elle une réaction en chaîne ?

[21]- La synthèse du bromure d'hydrogène HBr, dont l'équation-bilan est : $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$ peut être obtenue en faisant brûler dans une flamme un mélange de brome Br_2 et d'hydrogène H_2 (ces deux corps étant à l'état gazeux). Lors de cette réaction on a les processus (ou étapes) élémentaires :

$$Br^\bullet + H_2 \longrightarrow HBr + H^\bullet \quad (1)$$
$$2Br^\bullet \longrightarrow Br_2 \quad (2)$$
$$H^\bullet + HBr \longrightarrow H_2 + Br^\bullet \quad (3)$$
$$Br_2 \longrightarrow 2Br^\bullet \quad (4)$$
$$H^\bullet + Br_2 \longrightarrow HBr + Br^\bullet \quad (5)$$

1)-Montrer qu'il s'agit d'une réaction en chaîne: indiquer les processus d'initiation, de propagation et de rupture.

2)-Est-ce par photolyse ou thermolyse que la synthèse du bromure d'hydrogène est initiée ?

3)-La synthèse du bromure d'hydrogène est-elle totale ?

[22]- La thermolyse de l'éthanal a pour équation-bilan :

$$CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CO.$$

C'est une réaction en chaîne dont un mécanisme proposé est représenté par la suite, donnée ci-après dans un ordre quelconque, des équations chimiques traduisant chacune d'elles un processus élémentaire :

$$CHO^\bullet \longrightarrow CO + H^\bullet \quad (1)$$
$$CH_3CO^\bullet \longrightarrow CH_3^\bullet + CO \quad (2)$$
$$CH_3CHO \longrightarrow CH_3^\bullet + CHO^\bullet \quad (3)$$
$$2CH_3^\bullet \longrightarrow C_2H_6 \quad (4)$$
$$CH_3^\bullet + CH_3CHO \longrightarrow CH_4 + CH_3CO^\bullet \quad (5)$$
$$CH_3CHO + H^\bullet \longrightarrow H_2 + CH_3CO^\bullet \quad (6)$$

1)Quels sont les centres actifs qui interviennent dans le mécanisme ci-dessus?

2) Quelles sont les différentes étapes de cette réaction ?
3) Un des processus élémentaires nécessite un choc triple, lequel ?
L'équation-bilan est-elle conforme au mécanisme réactionnel proposé ?

[23]- Quelle est la valeur maximale de la longueur d'onde d'une radiation monochromatique pour qu'elle puisse dissocier une molécule diatomique en deux atomes libres ? On étudiera les molécules diatomiques suivantes :
a) Br_2, b) Cl_2, c) H_2, d) HBr, e) HCl.
Données : énergie de dissociation d'une mole de ces molécules en atomes livres :
E_{Br2}=193 kj.mol^{-1} ; E_{Cl2}=237 kj.mol^{-1} ; E_{H2}=436 kj.mol^{-1} ; E_{HBr}=366 kj.mol^{-1} ; E_{HCl}=431 kj.mol^{-1}.
-nombre d'Avogadro : N = 6,02.10^{23} mol^{-1}
-constante de planck : h = 6,62.10^{-34} j.s
-célérité de la lumière : c =3.10^{8} m.s^{-1}

[24]- Un récipient transparent contenant uniquement du dichlore est éclairé par un faisceau de radiations bleues.
Quelles sont les réactions élémentaires pouvant se produire dans le mélange réactionnel ?
2)-Comment la concentration en atomes de chlore dans le mélange varie-t-elle au cours du temps ?
Montrer que le système tend vers un état stationnaire de composition constante.
Qu'advient-il alors des réactions élémentaires se produisant dans le système ?
3)-On double la puissance du faisceau lumineux tout en gardant les mêmes radiations bleues. Que devient la composition du mélange ?

[25]- En réalisant la chloration du méthane, en partant d'un mélange gazeux de chlore Cl_2 et de méthane CH_4 exposé à la lumière, on obtient un mélange de dérivés chlorés du méthane : monchlorométhane : CH_3Cl, dichlorométhane : CH_2Cl_2, trichlorométhane : $CHCl_3$ et tétrachlorométhane : CCl_4.
1)- Ecrire l'équation-bilan de la monosubstitution du chlore sur le méthane. Préciser les différentes étapes de cette réaction. Quel type de réaction est-ce ?
2)-Quel est le rôle de la lumière dans cette réaction ?
Cette réaction aurait-elle lieu si le mélange réactionnel était éclairé en lumière monochromatique orange de longueur d'onde $\lambda = 0,589\ \mu m$?
Données :- Constante de planck : h = 6,62.10^{-34} j.s
- Célérité de la lumière : c = 3.10^{8} m.s^{-1}

- Energie de dissociation d'une molécule de chlore Cl_2 en deux atomes libres $Cl^{\bullet}$: $E_{Cl2} = 2,47$ eV.

[26]- 1)- On dispose de solutions de soude et d'éthanoate d'éthyle, chacune à 0,01 $mol.l^{-1}$. On réalise, dans une série de béchers, des mélanges équimolaires avec 10 cm^3 de chaque solution. Quelle réaction se produira-t-il ? Quelle est la concentration initiale en ions OH^- ?

2) On peut, par une méthode chimique, suivre l'évolution du système. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

t(s)	60	150	300	450	600	750	900
$[OH^-]$ ($mmol.l^{-1}$)	4,3	3,2	2,1	1,45	1,25	1,0	0,9

En utilisant, les résultats du tableau, tracer le graphe de l'application $t \longrightarrow [OH^-](t)$.

3)-Calculer la vitesse volumique initiale de disparition des ions OH^-. *En supposant que le système ait évolué avec une vitesse constante et égale à la vitesse initiale*, calculer sa composition pour t = 300 s. comparer avec sa composition réelle.

4)-Calculer la vitesse volumique moyenne de disparition des ions OH^- entre 0 et 300 s.

5)-Calculer la vitesse volumique $-\frac{d[OH-]}{dt}$ pour t = 300 s.

[27]- Les synthèses des différents hydracides halogénés HX se traduisent par le même bilan général :

$$H_2 + X_2 \longrightarrow 2HX$$

Toute fois certains faits expérimentaux ont montré que ce bilan ne reflète pas le comportement réel des espèces chimiques au cours des différentes réactions. On pense en effet que, lors des différentes synthèses, se produisent les réactions élémentaires suivantes :

Synthèse de HCl :

$$Cl_2 \longrightarrow 2Cl^{\bullet} \quad (1)$$
$$H^{\bullet} + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl^{\bullet} \quad (2)$$
$$2Cl^{\bullet} \longrightarrow Cl_2 \quad (3)$$
$$Cl^{\bullet} + H_2 \longrightarrow HCl + H^{\bullet} \quad (4)$$

Synthèse de HBr :

$$Br^{\bullet} + H_2 \longrightarrow HBr + H^{\bullet} \quad (1)$$
$$Br_2 \longrightarrow 2Br^{\bullet} \quad (2)$$
$$H^{\bullet} + Br_2 \longrightarrow HBr + Br^{\bullet} \quad (3)$$

$$2Br^{\bullet} \longrightarrow Br_2 \quad (4)$$

$$H^{\bullet} + HBr \longrightarrow H_2 + Br^{\bullet} \quad (5)$$

Synthèse de HI :

$$I_2 \longrightarrow 2I^{\bullet} \quad (1)$$

$$2I^{\bullet} + H_2 \longrightarrow 2HI \quad (2)$$

1)-Dans ces réactions, que représentent les espèces chimiques marquées d'un point ?

a)-En rappelant leur structure électronique, justifier leur réactivité et préciser leur rôle dans ces réactions.

b)-De quelles manières peut-on créer initialement ces espèces chimiques dans le milieu réactionnel ?

2)-Pour chaque synthèse, on demande de placer les réactions élémentaires dans l'ordre, de façon à mettre en évidence les différentes étapes de chaque mécanisme. Les trois mécanismes sont-ils tous du type << réaction en chaîne>> ? Justifier votre réponse.

3)-L'étape (1) de la synthèse de HCl peut être de nature photochimique. Sachant que l'énergie E nécessaire à cette étape est de 243 $kj.mol^{-1}$, calculer la longueur d'onde minimale λ qui doit être présente dans le flux lumineux irradiant le mélange réactionnel.

Données :

- *constante de Planck : $h = 6,62.10^{-34}$ j.s*
- *célérité de la lumière dans le vide : $c = 3.10^{8}$ $m.s^{-1}$*
- *nombre d'Avogadro : $N = 6,02.10^{23}$ mol^{-1}.*

L'atome d'hydrogène est situé dans la première colonne de la classification périodique ; les atomes de chlore, de brome et d'iode, dans la septième colonne.

[28]- On s'intéresse au mécanisme radicalaire d'une réaction en chaîne en prenant comme exemples la monochloration du méthane et la synthèse du chlorure d'hydrogène .

1° Décrire les expériences sous forme de schémas .

2° Ecrire les équations bilans des réactions .

3° Rappeler le rôle du rayonnement ultraviolet dans l'étape d'initiation (formation de radicaux).

4° Ecrire les équations décrivant la phase de propagation de la réaction en chaîne dans les deux exemples proposés.

5° L'étape de rupture est constituée par l'action des radicaux les uns sur les autres.

Ecrire , dans les deux cas , les équations décrivant la rupture de la chaîne .

6° Faire l'inventaire des produits présents dans le milieu réactionnel en cours de réaction .

7° Comment pensez –vous pouvoir agir sur la concentration en radicaux ?

8° La réaction aurait –elle lieu si le mélange initial était éclairé en lumière monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 0{,}60\ \mu m$?

On donne :

- Constante de Planck : $h = 6{,}62\times10^{-34}$ J.s.
- Célérité de la lumière : $c = 3\times10^{8}$ m/s.
- Valeur absolue de la charge de l'electron : $|e| = 1{,}6 \times 10^{-19}$ C.
- Energie de dissociation de la molécule de chlore en deux radicaux : E = 2,5 eV.

9° Les réactions en chaîne sont-elles nécessairement photochimiques ?

[29]- On désire étudier la cinétique de la réaction d'estérification du butanol -1 par l'acide éthanoique. Pour cela, dans chacun des onze tubes on réalise, à la date t = 0, un mélange contenant une quantité $n = 5\times10^{-2}$ mol de butanol-1, $n = 5\times10^{-2}$ mol d'acide éthanoïque et deux gouttes d'acide sulfurique concentré.

On place immédiatement ces tubes dans un bain-marie maintenu à une température de 80°C.

A diverses dates repérées, le contenu d'un tube est versé dans de l'eau réfrigérée et on dose l'acide restant à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 2$ mol. L^{-1}.

1° Ecrire l'équation bilan de la réaction . Donner le nom de l'ester formé .

2° Justifier le processus expérimental .

3° On obtient le tableau de mesures suivant, V_B étant le volume de solution de soude nécéssaire au dosage de l'acide éthanoïque . (La quantité de base nécessaire pour compenser les deux gouttes d'acide sulfurique à été déduite des valeurs mesurées .)

t(min)	2	5	8	12	16	20	25	30	40	50	60
$V_B(cm^3)$	20	15,5	13	11,1	10,2	9,6	9,1	8,9	8,6	8,5	8,5

Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'acide éthanoïque et l'hydroxyde de sodium.

b) Déterminer l'expression de la quantité n_A d'acide éthanoïque n'ayant pas réagi .

c) En déduire la quantité n_E d'ester formé à chaque date.

4° a) Tracer la courbe $n_E = f(t)$.

b) Déterminer la vitesse de formation de l'ester à la date $t_1 = 0$, puis à la date

$t_2 = 20$ min . Interpréter .

c) Pour $t > 50$ min , y a-t-il encore réaction ?

[30]- On veut étudier la cinétique d'une réaction de saponification. Pour cela , on réalise un mélange équimolaire d'ester (R-COO-R') et d'hydroxyde de sodium dans un solvant approprié . A la date $t = 0$, chaque réactif a pour concentration molaire $C = 5\times10^{-2}$ mol.l^{-1}.

1° Ecrire l'équation bilan de la réaction .

2° Le mélange est maintenu dans un bain à température constante, 0, et des prises d'essai de volume Ve = 10 cm^3 sont effectués de temps en temps.

On dose les ions hydroxyde OH^- restants par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_A=10^{-2}$ mol.l^{-1}. L'indicateur coloré étant la pnénolphtaléine , préciser les couleurs observées.

3°Les résultats des differents dosage sont consignés dans le tableau suivant. On appelle V_A le volume de solution chlorhydrique.

t (en min)	4	9	15	24	37	53	83	143
v_A(en cm^3)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

Calculer pour chaque prélèvement la concentration C_E d'ester restant :

C_E = [R-COO-R].

4° a) Tracer la courbe $C_E = f(t)$.

b) On appelle temps de demi-réaction (noté $\tau_{1/2}$), le temps au bout duquel, la moitié de l'ester à été saponifié. A l'aide du graphique, déterminer le temps de démi-réaction ($\tau_{1/2}$) et le pourcentage p d'ester saponifié à la date $t = 2 \times \tau_{1/2}$.

5° On réalise une nouvelle étude, avec les mêmes réactifs , ayant à la date $t = 0$ la même concentration que precèdemment. Seule, la température du bain a changé. Soit θ' cette nouvelle valeur telle que $\theta' > \theta$. On constate que le temps de demi-réaction, $\tau'_{1/2}$. est différent de $\tau_{1/2}$. Est-il inférieur ou supérieur à $\tau_{1/2}$? Justifier votre réponse.

[31]- 1° On veut étudier la cinétique de la réaction entre l'acide méthanoïque, de formule H-COOH, et le pentanol -1, de formule $CH_3-(CH_2)_3-CH_2OH$.

a) Quel est le nom de cette réaction ?

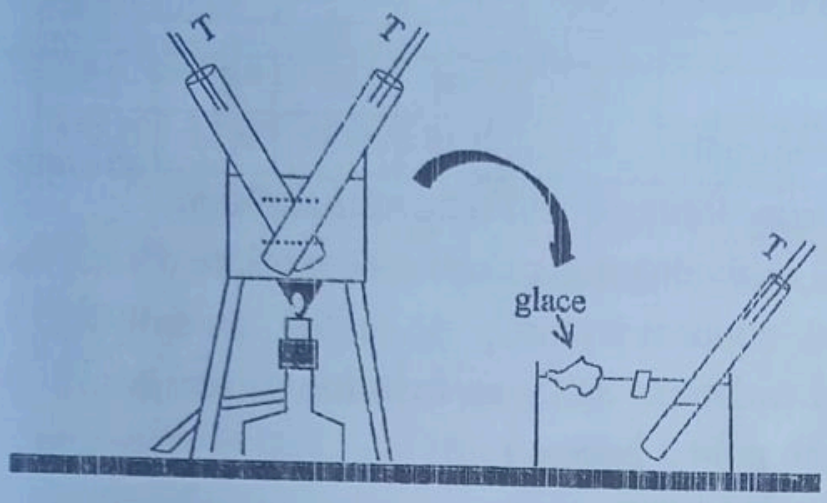
b) Ecrire son équation-bilan .

c) Nommer les produits formés.

2° On mélange rapidement 0,2 mol de chacun de ces réactifs. On répartit ce mélange, de façon égale, dans dix tubes à essais prolongés par un long tube ouvert T.

On plonge simultanément les dix tubes à essais dans l'eau bouillante (voir figure ci-après). Sachant que les températures d'ébullition de l'acide, de l'alcool et du produit formé sont supérieures à 100 °C, a quoi servent les tubes T ?

3 ° On retire successivement les tubes à essais au bout de temps respectivement égaux à 3, 8, 18, 28, 38, 48, 58 et 68 minutes. Chacun d'eux est aussitôt plongé dans la glace (voir figure ci-dessous).Quelle est la raison de cette dernière opération ?



t(min)	$V_B(cm^3)$	$n_E(mol)$
0	20	
3	16	
8	13,5	
18	10	
28	8,5	
38	7,2	
48	6,9	
58	6,9	
68	6,9	

4° On dose alors l'acide restant dans chaque tube à essais par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1\ mol.l^{-1}$.

Etablir la relation entre le volume de soude v_b nécessaire à la neutralisation de cet acide et le nombre de moles n_E du produit organique E formé dans le tube au cours de son séjour au bain-marie.

5° Compléter le tableau ci-dessus. Tracer la courbe $n_E = f(t)$ (1cm pour 4 min ; 1 cm pour 2.10^{-3} mol).

6° Calculer la vitesse de formation de E dans le tube sorti au temps t = 8 min, puis au temps t = 38 min.

Quelle est la valeur limite de cette vitesse lorsque t augmente ?

7° Calculer la limite de la valeur $\frac{n_E}{0,02}$, rendement de la réaction .

Comment expliquer que ce rendement soit nettement inférieur à 100 % ?

(Sujet du Bac D, Besançon 1988)

[32]- On étudie la réaction d'estérification à partir de l'exemple suivant. On utilise un mélange contenant 1 mole d'acide éthanoïque et 1 mole d'éthanol.

a) Evaluer le volume réactionnel. Sachant que la masse volumique de l'éthanol est

ρ_1= 790 Kg.m^{-3} et celle de l'acide éthanoïque ρ_2= 1080 kg.m^{-3}.
Masses molaires atomiques : M(C) =12g.mol^{-1}; M(O)=16g.mol^{-1}; M(H) =1g.mol^{-1}.
b) On considérera dans la suite de l'exercice que ce volume réactionnel est égal à 0,1 litre.
Le mélange étant maintenu à température constante . on dose d'heure en heure l'acide restant. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant :

Temps t (en heures)	0	1	2	4	6
Quantité de matière d'acide restant n_a (mol)	1,00	0,82	0,70	0,55	0,46

Temps t (en heures)	8	10	15	20	25
Quantité de matière d'acide restant n_a (mol)	0,41	0,38	0,35	0,34	0,335

1-Ecrire l'équation de la réaction entre l'éthanol et l'acide éthanoïque.
2-Compléter le tableau de mesures en évaluant la quantité de matière d'ester formé (n_E) au cours du temps, ainsi que la concentration C_E de l'ester , en mol.l^{-1}.
c)- Réprésenter graphiquement les variations de C_E en fonction du temps t.
(Echelle : 2 cm pour 1 mol.l^{-1} ; 1 cm pour 2 heures.)
d).1-Définir la vitesse de formation de l'ester .
2-Déterminer le temps au bout duquel la moitié de l'acide initialement présent a réagi .
3-Calculer la vitesse de formation de l'ester à cet instant.

[33]- Lorsque l'on effectue la chloration photochimique du méthane en excès on obtient toujours un peu de dichlorométhane .
En établissant un parallèle avec la monochloration, proposer un mécanisme réactionnel expliquant cette formation.

[34]- On prepare un mélange équimolaire de butanol-1 et d'acide éthanoïque. On préfère 5,0 cm^3 de ce mélange et on dose l'acide présent avec une solution d'hyroxyde de sodium de concentration 2,0 mol.l^{-1}. Il faut verser 16,8 cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium pour obtenir l'équivalence.
On répartit le mélange restant dans 10 tubes scellés. Chaque tube contient 5,0 cm^3 du mélange. A une date t = 0. On place ces 10 tubes dans une étuve maintenue à 100 °C.
a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit dans chaque tube, avec les formules semi-développées. Nommer le produit organique obtenu.
b) A différentes dates t, on dose l'acide restant dans un tube à l'aide de la même

solution d'hydroxyde de sodium de concentration 2,0 mol.l^{-1}. Soit V_b le volume d
cette solution qu'il faut ajouter au contenu du tube pour obtenir l'équivalence.

1-Compléter le tableau suivant; en indiquant les concentrations en acide restant e
en ester formé dans un tube à la date t.

t (h)	1	5	10	15	20	30	40	50	60	70
V_0 (cm^3)	14,8	12,1	10,2	9,0	8,0	6,8	6,3	5,8	5,6	5,6
[acide] (mol.l^{-1})										
[ester] (mol.l^{-1})										

2-Construire la courbe [ester] = f(t)

Echelles $\begin{cases} en\ abscisses: 2\ cm\ pour\ 10\ h \\ en\ ordonnées: 2\ cm\ pour\ 1\ mol.\ l^{-1} \end{cases}$

c) Définir et calculer numériquement la vitesse instantanée de formation de l'ester
la date t =10 h.

d) Indiquer un procédé permettant :

1. de rendre la réaction plus rapide :
2. de modifier la composition du mélange à l'équilibre.

[35]- On realise l'oxydation d'ions I^- par des ions $S_2O_8^{2-}$ en mélangeant une solution d'iodure de potassium à une solution de peroxodisulfate de sodium.
A partir de concentrations initiales differentes, on se livre à deux séries d'expériences.
La température est la même dans les deux séries d'experiences .

•*Premiere série d'experiences*

Les concentrations initiales des solutions sont: $[I^-] = 0{,}04 mol.l^{-1}$; $[S_2O_8^{2-}] = 0{,}02 mol.l^{-1}$.

$[I_2]$ (mmol.l^{-1})	3	5	7,7	9,8	11,3	12,4	13,3
t (min)	6	10	20	30	40	50	60

•*Seconde série d'expériences*

Les concentrations initiales des solutions sont : $[I] = 0{,}02\ mol.l^{-1}$; $(S_2O_8^{2-}) = 0$.

$[I_2]$ (mmol.l^{-1})	1	2	2,7	3,4	4	4,6
t (min)	10	20	30	40	50	60

1° Tracer les deux graphes $[I_2] = f(t)$.

2° Déterminer la vitesse de formation du diiode avec le temps t = 0 pour les deux séries d'expériences .

3° Comparer les valeurs trouvées et conclure.

Que peut-on dire de la vitesse à t =100 min ?

3° Comment expliquer de façon simple l'evolution de V(t) constatée au 2° (en admettant que la réaction (1) n'est ni autocatalysée ni auto-inhibée)?

Sachant que l'iodure de potassium a été introduit en excès, déterminer la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène dans le mélange.

[38]- Le saccharose (sucre que nous utilisons quotidiennement) dissous dans l'eau s'hydrolyse en formant deux isomères : $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \rightarrow C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$

Saccharose glucose fructose

On prépare une solution aqueuse de saccharose de concentration C_0= 0,2 mol.l^{-1}, et on suit l'évolution de la disparition du saccharose en fonction du temps. On note la concentration C du saccarose à différentes dates t:

t(min)	0	200	400	600	800	1000	2000
C(mmol.l^{-1})	200	100	30	25	12,5	6,2	3,1

1° Déterminer la concentration C' du glucose aux dates précédentes

2° Tracer la courbe C'(t).

Echelles :1 cm pour 100 min ;1 cm pour 20 mmol.l^{-1}.

En déduire la vitesse volumique de formation du glucose aux dates t = 0, 300, 600 et 900 min.

Quelle explication peut-on donner des variations de la vitesse de formation du glucose en fonction du temps ?

3° Représenter $\frac{dC_I}{dt}$ en fonction de C. Conclure .

Echelles : 1cm pour 20 mmol.l^{-1} ;1cm pour 10^{-4} mol.l^{-1}.min^{-1}

[39]- Parmi les équations-bilans suivantes, quelles sont celles qui ne peuvent sûrement pas représentez un acte élémentaire ? Que peut-on dire des autres ? Indiquer éventuellement les espèces radicalaires.

a) $C_6H_6 + 3Cl_2 \rightarrow C_6H_6Cl_6$

b) $C_2H_5 + Cl_2 \rightarrow C_2H_5Cl + Cl$

c) $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$

d) $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

e) $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$

f) $2H_2 + 2NO \rightarrow N_2 + 2H_2O$

g) $OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$

[40]-Extrait Bac – guinéen 1994 T-SM

Rappeler l'équation-bilan de la saponification de l'éthanoate d'éthyle.

A la date t = 0, le mélange réactionnel contient 5.10^{-2} mol.l^{-1} de chacun des réactifs, il est maintenant à 30°C, et des prises d'essai de 10 cm^3 (volume négligeable devant le volume en total du mélange) sont effectuées de temps en temps et dosées par x cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol.l^{-1}.

On obtient les résultats suivants:

Temps (min)	4	9	15	24	37	53	83	143
x (cm^3)	44,1	38,6	33,7	27,9	22,9	18,5	13,6	8,9

1° Tracer la courbe traduisant les variations de la concentration en éthanol formé en fonction du temps jusqu'à à 143 min.

Echelles : 1cm pour 10 minutes en abscisse ; 1cm pour 2 .10^{-3} mol.l^{-1} en ordonnée.

Commenter brièvement l'allure de cette courbe .

A quelle date la vitesse de formation de l'éthanol est-elle la plus grande ? Justifier.

A quelle date la concentration en éthanol vaudra-t-elle 2,5 .10^{-2} mol.l^{-1} ?

2° Calculer la vitesse moyenne de formation de l'éthanol entre les dates 9 min et 15 min et entre les dates 83 min et 143 min.

3° On reprend la même étude à 50 °C. Les valeurs de x mesurées pour les mêmes valeurs de t seront-elles plus grandes ou plus faibles qu'à 30°C ?

[41]- 1° Le nitrite de tertiobutyle est le produit de la réaction de l'acide nitreux HNO_2 sur le méthyl-2 propanol-2 selon l'équation-bilan simplifiée :

$R\text{-}OH + HNO_2 \rightarrow R\text{-}ONO + H_2O$.

Ecrire la formule développée du nitrite de tertiobutyle .

2° Soumis au rayonnement ultraviolet émis par une lampe à mercure, le nitrate de tertiobutyle se décompose selon le mécanisme suivant :

$RONO + \text{photon} \rightarrow RO^{\bullet} + {}^{\bullet}NO$

$RO^{\bullet} \rightarrow CH_3COCH_3 + {}^{\bullet}CH_3$

${}^{\bullet}CH_3 + {}^{\bullet}NO \rightarrow CH_3NO$

Vérifier que ce mécanisme est bien compatible avec la structure qui a été établit à la question 1°.

3° La réaction photochimique ci-dessus est-elle une réaction en chaîne ? Justifier. Quel est le bilan de cette réaction ?

[42]- Le spectre de la lumière émise par une lampe à vapeur de mercure est un spectre de raies, dont l'une des plus intenses correspond à une longueur d'onde 254 nm.

On effectue diverses expériences avec un mélange équimolaire de dihydrogène et de monoxyde de carbone, maintenu à la température ordinaire. Les résultats sont les suivants :

a) à l'abri de la lumière, le mélange n'est le siège d'aucune réaction ;

b) il en est de même lorsque le mélange est éclairé par la radiation $\lambda = 254$ nm, non absorbée par les molécules H_2 et CO ;

c) la vapeur de mercure absorbe fortement cette radiation ;

d) le mélange de H_2 + CO auquel on a ajouté des traces de vapeur de mercure absorbe la radiation ; une réaction chimique produisant du méthanal à lieu.

1° Ecrire l'équation-bilan de la réaction observée. Interpréter les différents résultats obtenus et expliquer, l'expression *réaction photosensibilisée*.

2° Le mécanisme comporte les actes élémentaires suivants :

a) $Hg + photon \rightarrow Hg*$

b) $Hg* + H\text{-}H \rightarrow Hg + H^{\bullet} + H^{\bullet}$

c) $H^{\bullet} + CO \rightarrow HC^{\bullet}O$

d) $HC^{\bullet}O + H_2 \rightarrow HCHO + H^{\bullet}$

e) $HC^{\bullet}O + HC^{\bullet}O \rightarrow HCOH + CO$

Cette réaction est-elle une réaction en chaîne ? Si oui, mettre en évidence les trois phases caractéristiques.

3° L'analyse du mélange, lorsque la réaction est terminée, met en évidence des traces de glyoxal $C_2H_2O_2$, dont le nom systématique est éthanedial. Ecrire sa formule développée. Ce résultat est-il compatible avec le mécanisme proposé ?

[43]- Un mélange de vapeurs de diiode et d'argon est soumis à l'action d'un éclair lumineux, très bref et très intense, émis par un laser : toutes les molécules I_2 sont dissociées en moins d'un millionième de seconde. On étudie alors, par spectroscopie, l'évoluition temporelle de la concentration $[I^{\bullet}]$ en radicaux $I^{\bullet}$.

1° Expliquer pourquoi cette concentration varie.

2° Montrer comment on peut déterminer la vitesse volumique initiale de formation de I_2 à partir de la courbe $[I^{\bullet}](t)$.

3° On a effectué trois expériences avec des mélanges de compositions différentes :

Expérience n°	1	2	3
$[I_2]$ (mol.l^{-1})	$5,0.10^{-6}$	$5,0.10^{-6}$	$5,0.10^{-6}$
$[I_2]$ (mol.l^{-1})	$1,0.10^{-3}$	$5,0.10^{-3}$	$10,0.10^{-3}$
$(\frac{d[I_2]}{dt})_{t=0}$ (mol.l^{-1},S^{-1})	$8,7.10^{-4}$	43.10^{-4}	87.10^{-4}

Montrer comment ces résultats prouvent que la recombinaison des atomes d'iode est due à des chocs trimoléculaires et non à des chocs bimoléculaires.

[44]-1° Un récipient transparent contenant uniquement du dichlore est éclairé par un faisceau de radiations bleues.
Quelles sont les réactions élémentaires pouvant se produire dans le mélange réactionnel ?
2° Comment la concentration en atomes de chlore dans le mélange varie-t-elle au cours du temps ?
Montrer que le système tend vers un état stationnaire de composition constante.
Qu'advient-il alors des réactions élémentaires se produisant dans le système ?
3° On double la puissance du faisceau lumineux tout en gardant les mêmes radiations bleues. Que devient la composition du mélange ?

[45]- 1° Ecrire la formule développée des molécules de propane, d'oxyde de diéthyle et de dichlorométhane.
2° Ecrire la formule développée des différents radicaux pouvant se former par rupture homolytique d'une liaison dans chacune de ces molécules .
Préciser dans chaque cas la liaison rompue.

[46]-On désire étudier l'évolution de la réaction entre les ions iodure I^- et les ions peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$: A l'instant t = 0 min, on prépare 1ℓ d'une solution aqueuse S en mélangeant 0,5ℓ d'une solution 0,4 mol.ℓ$^{-1}$ d'iodure de potassium (K^++I^-) avec 0,5ℓ d'une solution 0,2 mol.ℓ$^{-1}$ de peroxodisulfate de potassium ($2K^+$+$S_2O_8^{2-}$) Dans cette solution S, maintenue à la température constante de 20°C et sous agitation permanente, on effectue des prélèvements réguliers qui permettent de suivre l'évolution de la réaction. On détermine par dosage, la concentration molaire du diiode formé, $[I_2]$ en fonction du temps:

t(min)	0	2,5	5	10	15	20	30
$[I_2].10^{-2}$(mol.ℓ$^{-1}$)	0	0,95	1,72	2,96	3,87	4,57	5,58

1/ Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
On rappelle que les couples redox mis en jeu sont : I_2/I^- et $S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}$.

2/ Représenter les variations de $[I_2]$ en fonction du temps:

Echelle : 2 cm pour 2,5 min en *abscisse* ; 2 cm pour 10^{-2} mol.ℓ^{-1} en *ordonnée.*

3/a) Calculer les concentrations molaires initiales des ions iodure et peroxodisulfate dans le mélange S. L'un des réactifs est-il en excès ? Justifier votre réponse et conclure .

b) Etablir la relation permettant de calculer la concentration des ions iodure à la date t connaissant celle du diiode.

4/a) Déterminer graphiquement le temps nécessaire pour que la moitié des réactifs disparaisse (temps de demi-réaction).

b) Pour effectuer cette expérience. On a pris soin de diluer immédiatement chaque prélèvement par de l'eau glacée avant le dosage. Quels avantages en résulte-t-il ?

c) Quelle est la vitesse de formation du diode à la date t =10 min ? En déduire la vitesse de disparition des ions à la même date.

[47]-Les ions iodures sont oxydés lentement par l'eau oxygénée, en milieu acide, selon la réaction (I) : $H_2O_2 + 2I^- + 2H_3O^+ \rightarrow I_2 + 4H_2O$. (I)

On peut déterminer le temps nécessaire pour qu'il se forme *n* moles de diiode I_2 en ajoutant à l'avance des quantités fixées de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, qui réagit avec le diiode selon la réacion (II): $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$, (II) réaction très rapide, qui régenère les ions iodure.

1° On prépare alors une solution contenant :

- 10 ml de solution d'iodure de potassium à 1 mol.l^{-1} ;
- assez d'eau pour considérer le volume comme constant ;
- une solution acide qui maintient le pH constant ;
- 2 ml de thiosulfate de sodium à 1 mol.l^{-1}.

A l'instant t = 0, on ajoute 1 ml d'eau oxygénée à 9,88 mol.l^{-1} ;

à l'instant t_1= 86 s, la coloration du diiode apparaît ; on ajoute alors 2 ml de thiosulfate, qui fait disparaître la coloration due au diiode; celle-ci réapparaît à la date t_2= 183 s. On ajoute 2 ml de solution de thiosulfate, etc., ce qui permet de dresser le tableau de mesures suivant:

t (s)	86	183	293	419	570	755	996	1341	1955
n (10^{-3} mol)	1	2	3	4	5	6	7	8	9

a)Expliquer comment cette méthode permet d'obtenir *n* de façon simple.Tracer, sur du papier millimétré, le graphe représentant les variations de *n* en fonction du temps.

b) Déterminer $v = \frac{dn}{dt}$, la vitesse de formation du diiode dans la réaction (I) à la date t = 200 s. Comment la vitesse V varie-t-elle au cours du temps ? Quel est, en fait, le

facteur qui fait varier la vitesse ? Préciser dans quel sens il agit.

c) Quel sera le nombre de moles de diiode formé au bout d'un temps infini ? Quelle sera alors la vitesse de réaction ?

2° Pour étudier l'influence de la concentration en ions hydronium $[H_3O^+]$ sur la vitesse de la réaction (I), on recommence l'expérience précédente dans des milieux de pH différentes et on note t'_1 le temps nécessaire à la formation de $n_1=10^{-3}$ mol de I_2. On obtient :

pH	$[H_3O^+]$	t'_1(s)
1	10^{-1}	197
1,5	$3,16.10^{-2}$	624
2	10^{-2}	1970

Comment la vitesse de formation du diiode varie-t-elle avec la concentration en ions H_3O^+ ?

3° Citer un autre facteur qui permettrait de faire varier la vitesse de reaction.

[48]-Pour étudier l'évolution de la réaction entre les ions iodures (I^-) et les ions peroxodisulfate ($S_2O_8^{2-}$) on mélange à la date t = 0 s un volume V_1=500 cm^3 d'une solution d'iodure de potassium (KI) de concentration C_1= 0,4 mol.ℓ^{-1} et un volume V_2= 500 cm^3 d'une solution de peroxdisulfate de potassium $K_2S_2O_8$ de concentration C_2= 0,2 mol.ℓ^{-1}. L'équation-bilan de la réaction s'écrit :

$$S_2O_8^{2-} + 2I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_2$$

A différentes dates *t* on dose le diiode formé et on calcule sa concentration $[I_2]$. ce qui permet d'obtenir les résultats suivants :

t en min	0	2,5	5	10	15	20	25	30
$[I_2].10^{-2}$ en mol.l^{-1}	0	0,95	1,70	2,95	3,85	4,57	5,15	5,60

1)Tracer la courbe représentative $[I_2] = f(t)$.

Echelles : en *abscisse* 2 cm pour 2,5 min ; en *ordonnée* 2 cm pour 10^{-2} mol.ℓ^{-1}.

2) a) Calculer les concentrations en mol.ℓ^{-1} des ions iodure et peroxodisulfate du mélange initial.

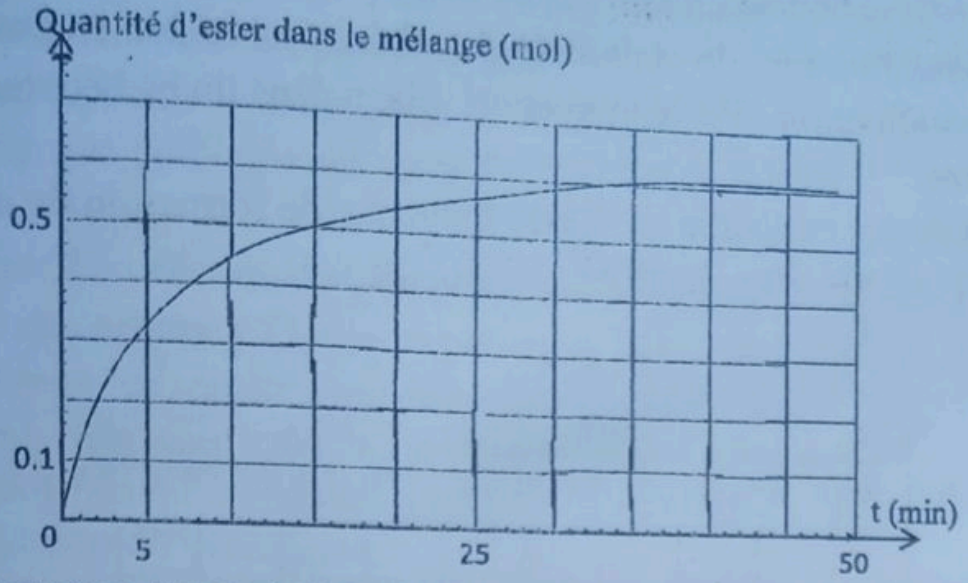
b) Etablir la relation permettant de calculer la concentration des ions I^- à la date t connaissant celle du diiode.

3) a) Déterminer graphiquement le temps t_1 de demi-réaction: c'est le temps nécessaire pour que la moitié des réactifs ait disparu.

b) Calculer la vitesse de formation du diiode et la vitesse de disparition des ions iodure à la date t = 15min.

4) En partant du même mélange initial , comment peut-on obtenir une évolution plus rapide de la réaction ?

[49]-A 100 °C, en présence d'un catalyseur, un mélange de 1 mol de pentanol-1 et de 1 mol d'acide méthanoïque se transforme lentement. Le graphique ci-après traduit l'évolution du système.



1° Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

2° Quelles caractéristiques de cette réaction le graphique met-il en évidence ? comment la réaction évolue-t-elle pour t supérieur à 50 min ?

3° Calculer, en précisant son unité, la vitesse de formation de l'ester pour t = 20 min.

4° Tracer le graphique traduisant les variations de la quantité d'acide $n(HCO_2H)$ en fonction de t.

Réponses partielles : 1° $HCO_2H + CH_3(CH_2)_3OH \rightleftarrows H_2O + HCO_2(CH_2)_4CH_3$

2° Réaction lente et limitée, pour t supérieur 40 min, le système est à l'équilibre.

3° $\left(\frac{dn(ester)}{dt}\right)_{t=20min} \approx 11\ mmol.min^{-1}$

[50]-On traite un morceau de carbonate de calcium par 100 mℓ d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol.ℓ^{-1}. Il se forme du dioxyde de carbone que l'on récupère par un montage approprié. On en mesure le volume, ce qui permet de déterminer la quantité de matière puis la concentration molaire volumique du chlorure de calcium formé.

La figure ci-dessous donne la concentration molaire volumique du chlorure de calcium formé en fonction du temps.

1° Ecrire l'équation de la réaction mise en jeu dans cette manipulation .

2° Déterminer la vitesse moyenne de formation du chlorure de calcium entre les instants t_1= 20 s et t_2= 80 s.

3° Déterminer graphiquement la vitesse instantanée de formation du chlorure de calcium à l'instant t_1=20 s et à l'instant t_2=80 s.

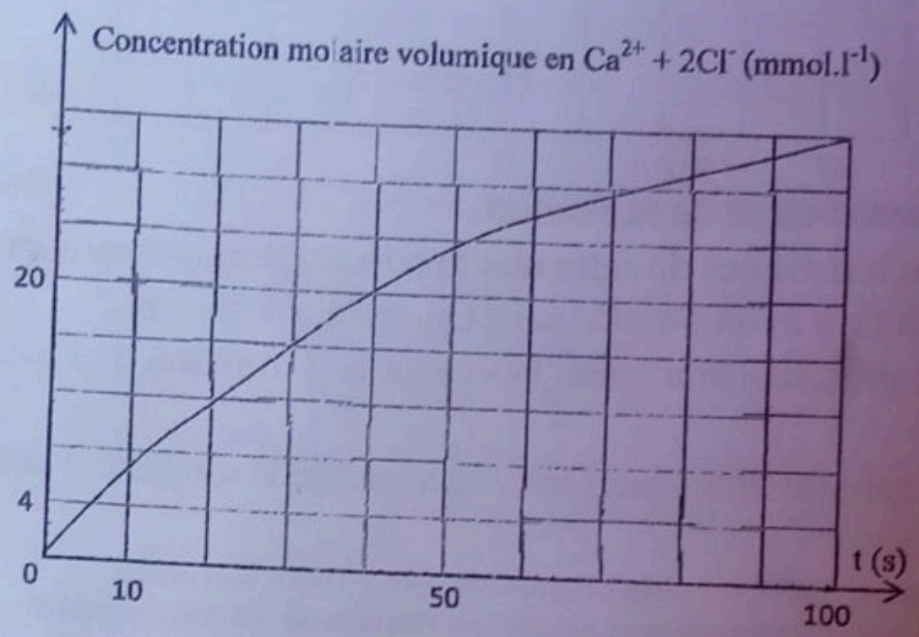
4° Au temps t_2= 80 s, déterminer la quantité d'acide chlorhydrique qui n'a pas

réagi.

5° On renouvelle deux fois l'expérience précédente, en y apportant chaque fois une seule modification (les quantités de réactifs sont les mêmes) :

- *Première modification :* le carbonate de calcium est utilisé en poudre .
- *Seconde modification :* l'erlenmeyer est placé dans un bac contenant de la glace fondante.

Pour chacun de ces cas, situe la vitesse moyenne de formation du chlorure de calcium au temps t_2= 80 s. Justifier.



[51]-On étudie en phase gazeuse, la réaction de thermolyse du peroxyde de ditertiobutyle : $(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow 2CH_3COCH_3 + C_2H_6$.

On propose le mécanisme réactionnel suivant :

$$(CH_3)_3COOC(CH_3)_3 \longrightarrow 2(CH_3)_3CO^\bullet \quad (1)$$
$$(CH_3)_3CO^\bullet \longrightarrow CH_3^\bullet + CH_3COCH_3 \quad (2)$$
$$2CH_3^\bullet \longrightarrow C_2H_6 \quad (3)$$

1)-S'agit-il d'une réaction radicalaire ?

2)-Identifier les étapes de création des centres actifs, de propagation des centres actifs et de consommation des centres actifs.

3)-Peut-on parler de réaction en chaine? Pourquoi ?

[52]-On introduit, dans un ballon, 5 moles d'éthanol et 1 mole d'acide éthanoïque .

On chauffe à reflux pendant 1 mois. Le milieu réactionnel est alors versé dans de l'eau glacée. L'acide qu'il contient est dosé par une solution de soude de concentration 0,100 mol.l^{-1}. A l'équivalence, il a fallu verser 200 cm^3 de soude.

1)-Ecrire la réaction d'estérification et le bilan de la réaction de dosage de l'acide acétique .

2)-Calculer le nombre de moles d'acide acétique restant à l'équilibre (on admet que l'équilibre est atteint au bout d'un mois).

Quelle est la composition du mélange à l'équilibre ?

3)-Quelle remarque pouvez-vous faire ?

[53]- a) L'éthanal se décompose, en phase gazeuse, en donnant du méthane et du monoxyde de carbone CO, une expérience, faite à température et volume constants, a donné les résultats suivants:

Temps (min)	0	20	40	60
[éthanal] ($mol.l^{-1}$)	$6,8.10^{-3}$	$4,8.10^{-3}$	$3,7.10^{-3}$	$3,0.10^{-3}$

1. Ecrire l'équation de la réaction.

2. Déterminer la concentration du monoxyde de carbone [CO], apparu aux différents instants du tableau ci-dessus. A l'instant t = 0, le mélange réactionnel ne contient que de l'éthanol.

3.Tracer la courbe [CO] = f(t). Préciser les échelles utilisées.

4.Définir la vitesse instantanée de formation de CO à l'instant t.

Déterminer graphiquement sa valeur à l'instant initial.

5.Comment cette vitesse varie-t-elle au cours du temps ?

Donner une explication simple de ce phénomène.

b) La réaction précédente a pu être interprétée à partir du mécanisme suivant :

$CH_3CHO \rightarrow CH_3^{\bullet} + CHO^{\bullet}$ (1)

$CH_3^{\bullet} + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO^{\bullet} + CH_4$ (2)

$CH_3CO^{\bullet} \rightarrow CH_3^{\bullet} + CO$ (3)

$CHO^{\bullet} + CH_3CHO \rightarrow CH_3CO^{\bullet} + CO + H_2$ (4)

$CH_3^{\bullet} + CH_3^{\bullet} \rightarrow C_2H_6$ (5)

1.Quels sont les centres actifs qui interviennent dans le mécanisme ci-dessus ?

2.L'étape (1) peut être de nature photochimique. Sachant que l'énergie nécessaire à cette étape est de 318 $kj.mol^{-1}$. Calculer la longueur d'onde minimale λ qui doit être présente dans le flux lumineux irradiant l'éthanal.

3.La proposition d'éthane dans le mélange en fin de réaction est très faible. Justifier cette observation.

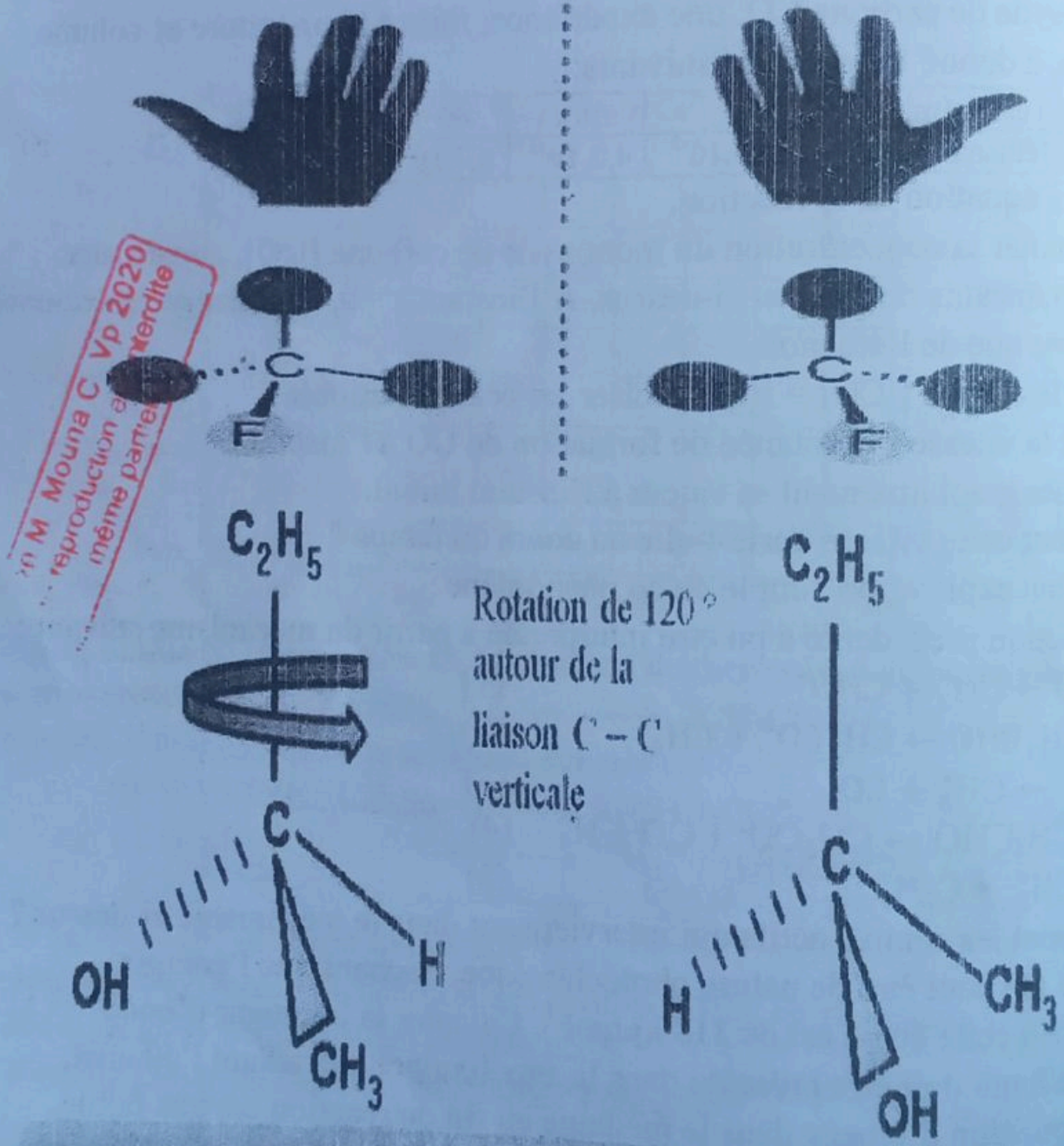
Données numériques :
- constante de planck : $h = 6,62.10^{-34}$ J.s ;
- célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,0.10^{8}$ $m.s^{-1}$;
- constante d'Avogadro : $N = 6,02\ 10^{23}$ mol^{-1}.

Réponses partielles : a) 2.$[CO]_t = [\text{éthanal}]_0 - [\text{éthanal}]_t = 4.1,3.10^{-4}$ $mol.l^{-1}.min^{-1}$

b) 2. $\lambda_{min} = 376$ nm.

·Partie-3

Chapitre(III) : Chimie Organique (36h)



On est en présence de deux agencements spatiaux différents d'une même molécule

M Mouna C Vp 2020
reproduction a
même partie
interdite

Leçons : A-Stéréochimie. (8^H)

B-Alcools et polyalcools. (6^H)
C-Aldéhydes et cétones / oxydations des alcools. (4^H)
D-Acides carboxyliques et dérivés (esters, chlorures d'acyle anhydrides d'acide, amides). (6^H)
E-Amines et Amides. (6^H)
F-Des acides -α-aminés aux protéines. (6^H)

Prérequis pour bien aborder le programme et affronter les exercices :

1-Analyse élémentaire quantitative:

Elle permet de déterminer par une série de dosage les proportions en masses suivant lesquelles les éléments sont combinés.

Cette analyse a pour but de déterminer la composition centésimale d'un corps ou le pourcentage massique de chaque élément contenu dans le composé et à en déduire sa formule brute.

a) Dosage du carbone et d'hydrogène:

$$m_c = \frac{12}{44} \times m_{CO_2} \Rightarrow m_C = \frac{3}{11} \times m_{CO_2}$$

$$m_{H_2} = \frac{2}{18} \times m_{H_2O} \Rightarrow m_{H_2} = \frac{1}{9} \times m_{H_2O}$$

b) Dosage de l'azote:

Dosage de l'azote à l'état d'ammoniac *(Méthode de Kjeldahl)*.
La masse d'azote contenue dans m gramme de substance est :

$$m_N = \frac{14}{17} \times m_{NH_3}$$

c) Dosage de l'oxygène

L'oxygène n'est pas dosé directement. On obtient sa quantité par différence : $m_O = m_S - (m_C + m_H + m_N)$

m_S : masse de la substance

•Détermination de la formule brute d'un composé organique :

Cette détermination nécessite la connaissance de la composition centésimale du composé d'une part, et celle de sa masse molaire.

a) **Détermination de la composition centésimale :**

On appelle composition centésimale d'une substance, la

quantité de chacun de ses éléments dans 100g de cette substance. Etant donné les résultats de l'analyse, on obtient :

$$\%C = \frac{m_C}{m_S} \times 100 \qquad \%H = \frac{m_H}{m_S} \times 100$$

$$\%N = \frac{m_N}{m_S} \times 100 \qquad \%O = 100 - (\%C + \%H + \%N)$$

b) Lois physiques rélatives aux masses moléculaires:

•Loi d'Avogadro-Ampère.

Enoncé : « La masse molaire d'un gaz est proportionnelle à la densité de ce gaz.» $d = \frac{M}{29} \Rightarrow M = 29 \times d$

•Loi des gaz parfaits.

Tous les gaz supposés parfaits obéissent à la loi de *Claperon-Mendeliév.*

$P \times V = n \times R \times T$ avec $n = \frac{m}{M}$

On a : $P \times V = \frac{m}{M} \times R \times T \Rightarrow M = \frac{m}{P \times V} \times RT$

c) Recherche de la formule molaire (ou brute)

Etant donné les résultats de l'analyse et connaissant une valeur approchée de la masse molaire par application des lois physiques relatives aux masses molaires, on peut déterminer la formule molaire du corps (ou formule brute de composé).

Soit, en effet $C_XH_YO_ZN_t$ la formule brute du composé organique analysé. Les entiers x, y, z et t sont déterminés au moyen des équations :

- par ses pourcentages massiques :

$$\frac{12X}{\%C} = \frac{Y}{\%H} = \frac{16Z}{\%O} = \frac{14t}{\%N} = \frac{M}{100} \text{ ou : } \frac{12X}{m_C} = \frac{Y}{m_H} = \frac{16z}{m_O} = \frac{14t}{m_N} = \frac{M}{m_s}$$

- Par le bilan molaire de l'équation de sa combustion :

$$C_XH_YO_Z + (X + \frac{Y}{4} - \frac{Z}{2})O_2 \rightarrow XCO_2 + \frac{Y}{2}H_2O$$

Ainsi : $\frac{n(C_XH_YO_Z)}{1} = \frac{n(O_2)}{X + \frac{Y}{4} - \frac{Z}{2}} = \frac{n(CO_2)}{X} = \frac{n(H_2O)}{\frac{Y}{2}}$

2- Les hydrocarbures:

a) Définition: On appelle *hydrocarbure* des composés organiques formés uniquement à partir d'atome de carbone et d'atome d'hydrogène.

b) Les types d'hydrocarbures:

•Composition centésimale molaire

$\%C = \frac{n_C}{n_T} \times 100$

$\%H = \frac{n_H}{n_T} \times 100$

$\%O = 100 - (\%C + \%H)$

avec : $n_C = \frac{m_C}{M(c)}$

$n_H = \frac{m_H}{M(H)}$

$m_c = \frac{3}{11} \cdot m_{CO_2}$

$m_H = \frac{1}{9} \cdot m_{H_2O}$

•Composition centésimale volumique

$\%X = \frac{V_X}{V_T} \times 100$

$R = \frac{P_0V_0}{n_0T_0}$

$P_0 = 1atm$
$= 1{,}013\ 10^5$ Pa
$= 76$ cmHg
$= 760$mmHg $\simeq 1$bar

$V_0 = 22{,}4\ \ell/mol$
$= 0{,}4.10^{-3}\ m^3/mol$
$= 22{,}4.10^3 cm^3/mol.$

$T_0 = 273^{oK}$; $n_0 = 1mol$

•si P [atm] , V [ℓ]
$R = 0{,}082\ \frac{atm.l}{mol^{0K}}$

•si P[a] , V [m^3]
$R = 8{,}31\ J/mol^{0K}$

•si P [mmH_g] V [ml]
$R = \frac{mmHg.ml}{mol^{0K}}$

Ainsi :

$X = \frac{\%C \times M}{1200}$

$Y = \frac{\%H \times M}{100}$

$Z = \frac{\%O \times M}{1600}$

$t = \frac{\%N \times M}{1400}$

Hydrocarbures

Hydrocarbures saturés

ou Alcanes
ou Paraffines
ou H.méthaniques

•**Formule générale**
C_nH_{2n+2} avec $n \geq 1$.
•caractérisés par une simple liaison entre les atomes de carbone (C- C)
•**serie homologue**
CH_4 (méthane)
C_2H_6 (éthane)
C_3H_8 (propane)
C_4H_{10} (butane)
C_5H_{12} (pentane)
C_6H_{14} (hexane)
C_7H_{16} (heptane)
C_8H_{18} (octane)
C_9H_{20} (nonane)
$C_{10}H_{22}$ (Decane)

Hydrocarbures insaturés

Alcènes

ou H.éthyléniques
ou Oléfines

•**Formule général**
C_nH_{2n} avec $n \geq 2$.
•caractérisés par une double liaison entre les atomes de carbone (C=C).
•**Serie homologue**
C_2H_4 (éthène)
C_3H_6 (propène)
C_4H_8 (butène)
C_5H_{10} (pentène)
C_6H_{12} (hexène)
C_7H_{14} (heptène)
C_8H_{16} (Octène)
C_9H_{18} (nonène)
$C_{10}H_{20}$ (Decène)

Alcynes

ou H.acéthyléniques

•**Formule générale**
C_nH_{2n-2} avec $n \geq 2$.
•caractérisés par une triple liaison entre les atomes de carbone (C≡C)
•**serie homologue**
C_2H_2 (éthyne)
C_3H_4 (propyne)
C_4H_6 (butyne)
C_5H_8 (pentyne)
C_6H_{10} (hexyne)
C_7H_{12} (heptyne)
C_8H_{14} (octyne)
C_9H_{16} (nonyne)
$C_{10}H_{18}$ (Decyne)

• Bien maîtriser la **nomenclature** des hydrocarbures (alcanes, alcènes et alcynes).

Les types d'isomérie au niveau des:

1) **Alcanes:**

a) Isomérie de chaîne ou de squelette : elle concerne l'enchaînement des atomes sur le squelette carboné.

Exemple : C_4H_{10} (Butane)

CH_3-CH_2-CH_2-CH_3 (Butane normal ou n-butane)

CH_3-$CH(CH_3)$-CH_3 (méthyl propane)

b) Isomérie de position: elle concerne des molécules dans lesquelles une insaturation ou un groupe caractéristique occupe différentes positions. Elle est fréquente chez les alcanes halogénés ($C_nH_{2n+1}X$; X↦Cl, Br, I, F…).

• En résumé:
a) Alcanes :
-Isomérie de chaîne
-Isomérie de position
b) Alcènes :
-Isomérie de chaînes
-Isomérie de position
-Isomérie Z/E
c) Alcynes :
-Isomérie de chaînes
-Isomérie de position

Exemples: C_4H_9Br

a) CH_3-CH_2-CH_2-CH_2Br (1-Bromo butane)

b) CH_3-CH_2-$CH(Br)$-CH_3 (2-Bromo butane)

c) CH_3-$CH(CH_3)$-CH_3 (2-Bromo méthyl propane)

2) Alcènes:

a) Isomérie de squelette:

Exemples : C_4H_8 (Butène)

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (But-1-ène)

$CH_3=C(CH_3)-CH_3$ (méthyl propène)

b) Isomérie de position:

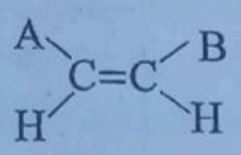
Exemple : C_4H_8 (butène)

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (But-1-ène)

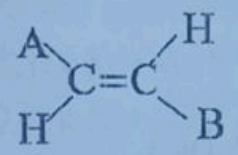
$CH_3-CH=CH-CH_3$ (But-2-ène)

c) Diastéréoisomerie ou Isomérie Z/E:

Elle est fréquente chez les alcènes de formule générale AHC=CHB où A et B sont des substituants.



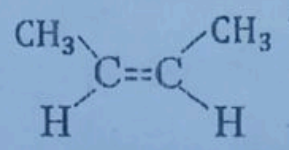
Isomérie (Z)



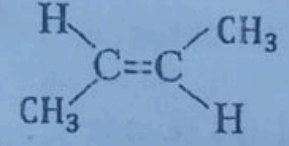
Isomérie (E)

Exemples : C_4H_8 (butène)

$CH_3-CH=CH-CH_3$ (but-2-ène)



(Z-but-2-ène)



(E-but-2-ène)

3) Alcynes:

a) Isomérie de squelette:

Exemple : C_5H_8 (pentyne)

$CH\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$(pent-1-yne) $CH\equiv C-CH(CH_3)-CH_3$ (3-méthylbut-1-yne)

***A savoir :**

1) Alcanes: On distingue ceux à chaînes linéaires, ceux à chaînes ramifiées et ceux à chaînes cycliques. Pour la nomenclature le nom des (4) premiers termes est celui consacré à l'usage et pour les autres on ajoute à la racine grecque correspondante aux nombre d'atomes de carbone le suffixe **''ane''**. Les noms des radicaux sont formés à partir des noms des hydrocarbures saturés correspondants en remplaçant la terminaison **''ane''** par **''yle''**.

2) Alcènes : Pour nommer les alcènes il faut d'abord choisir la chaîne carbonée, la plus longue contenant la double liaison. La nomenclature des alcènes dérive de celle des alcanes par le remplacement de la terminaison **''ane''** par **''ène ''**. La position de la double liaison est indiquée par le numéro le plus faible de l'un des atomes doublement liés.

3) Alcynes : On nomme les alcynes en remplaçant la terminaison **''ane''** des alcanes par la

b) Isomérie de position :

Exemple : C_4H_6 (butyne)

$CH\equiv C-CH_2-CH_3$ (but-1-yne)

$CH_3-C\equiv C-CH_3$ (but-2-yne)

• Connaître les **propriétés chimiques** des hydrocarbures :

1) **Alcanes:**

Les alcanes sont peu réactifs d'où leur nom de paraffine *(du latin parum affinis qui signifie qui a peu d'affinité)*.

Les alcanes donnent des réactions de :

- combustion (destruction)
- substitution
- pas de réaction d'addition
- pas de réaction de polymérisation.

2) **Alcènes:**

Les alcènes se prêtent aux réactions de :

- combustion (destruction)
- addition
- polymérisation
- pas de réaction de substitution

NB :Savoir écrire l'équation-bilan traduisant une addition sur un alcène :

- Avec H_2 : $C_nH_{2n} + H_2O \rightarrow C_nH_{2n+2}$
- Avec Cl_2 : $C_nH_{2n} + Cl_2 \rightarrow C_nH_{2n}Cl_2$
- Avec HCl :$C_nH_{2n} + HCl \rightarrow C_nH_{2n+1}Cl$
- Avec H_2O : $C_nH_{2n} + H_2O \rightarrow C_nH_{2n+1}OH$

Exemple : Règle de **Markovnikov**

$$CH_3-CH_2-CH=CH_2 + H_2O \rightarrow \begin{cases} CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH \\ CH_3-CH_2-\underset{OH}{CH}-CH_3 \end{cases}$$

3) **Alcynes:**

Les carbures acétyléniques (alcynes) sont moins saturés que les alcènes. Ils sont très réactifs. Ils donnent des réactions:

- de combustion (ou destruction)
- d'addition
- de polymérisation
- pas de substitution.

terminaison "**yne**" des alcynes. La position de la triple liaison est indiquée par numéro le plus faible de l'un des atomes triplement liés.

• **Les radicaux ou alkyles :** C_nH_{2n+1}-

CH_3- (méthyle)
C_2H_5- (éthyle)
C_3H_7- (propyle)
C_4H_9- (butyle)
C_5H_{11}- (pentyle)
C_6H_{13}- (hexyle)
C_7H_{15}- (heptyle)
C_8H_{17}- (octyle)
C_9H_{19}- (nonyle)
$C_{10}H_{21}$- (Decyle)

•La **combustion d'une substance** est sa réaction chimique avec le dioxygène accompagnée d'inflammation; on dit alors que la substance brûle.

- Combustion complète d'un alcane:

$C_nH_{2n+1} + (\frac{3n+1}{2})O_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O$

Exemple : n=1

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

- Combustion complète d'un alcène :

$C_nH_{2n} + \frac{3n}{2}O_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$

- Combustion complète d'un alcyne :

$C_nH_{2n-2} + (\frac{3n-1}{2})O_2 \rightarrow nCO_2 + (n-1)H_2O$

A/- Stéréochimie

Objectifs:

Les élèves doivent être capables de :

- donner les différents types de carbones : carbone tétragonal, carbone trigonal ; carbone digonal ;
- définir *l'isomérie de conformation* et l'*isomérie de configuration* ;
- donner l'importance de l'isomérie Z/E ;
- distinguer l'isomérie de conformation de l'isomérie de configuration.

Documentation:

Commentaire du programme guinéen, Collection eurin-gié Terminales C-E et D, Collection Tomasino; Savoir et Savoir-faire; Collection Kandia (Terminale S) et autres.

Essentiel du cours

a) Définition: *Du grec stéréos = solide ou espace.* stéréoisomerie (prononcez **stéréo-isomérie**) ou isomérie **stérique**.

La stéréochimie étudie la géométrie des molécules dans l'espace. *En outre:* La stéréochimie étudie la disposition des atomes d'une molécule organique dans d'espace. *Autrement dit:* la stéréochimie étudie la structure spatiale des molécules dans l'espace.

b) Différents types d'atome de carbone:

•Atome de carbone digonal (ou linéaire):

C'est un atome de carbone qui échange (2) liaisons doubles ou (1) liaison triple et (1) liaison simple avec ses voisins. L'angle valentiel entre les directions des liaisons vaut 180° (orientation collinaire). $\underset{180°}{\equiv C-}$ ou $\underset{180°}{=C-}$

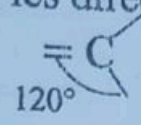
Exemples : a) H-C≡N

b) H-C≡C-H

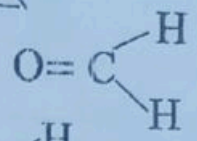
c) O=C=O

• <u>Atome de carbone tétragonal (ou triangulaire):</u>

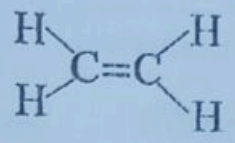
C'est un atome de carbone qui échange (1) liaison double et (2) liaisons simples avec ses voisins. Il se trouve au centre d'un triangle. L'angle valentiel entre les directions des liaisons vaut 120° (orientation coplanaire).



Exemples : a) $O = CH_2$:



b) C_2H_4 :

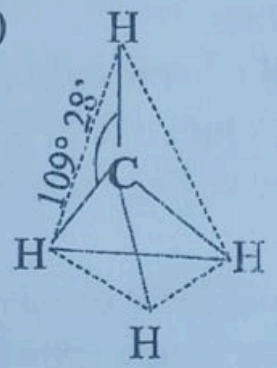


c) C_6H_6

•<u>Atome de carbone tétragonal (ou tétraédrique):</u>

C'est un atome de carbone qui échange 4 liaisons simples avec ses voisins . Il se trouve au centre d'un tétraèdre. L'angle valentiel entre les directions des liaisons vaut 109° 28' (orientation tétraédrique).

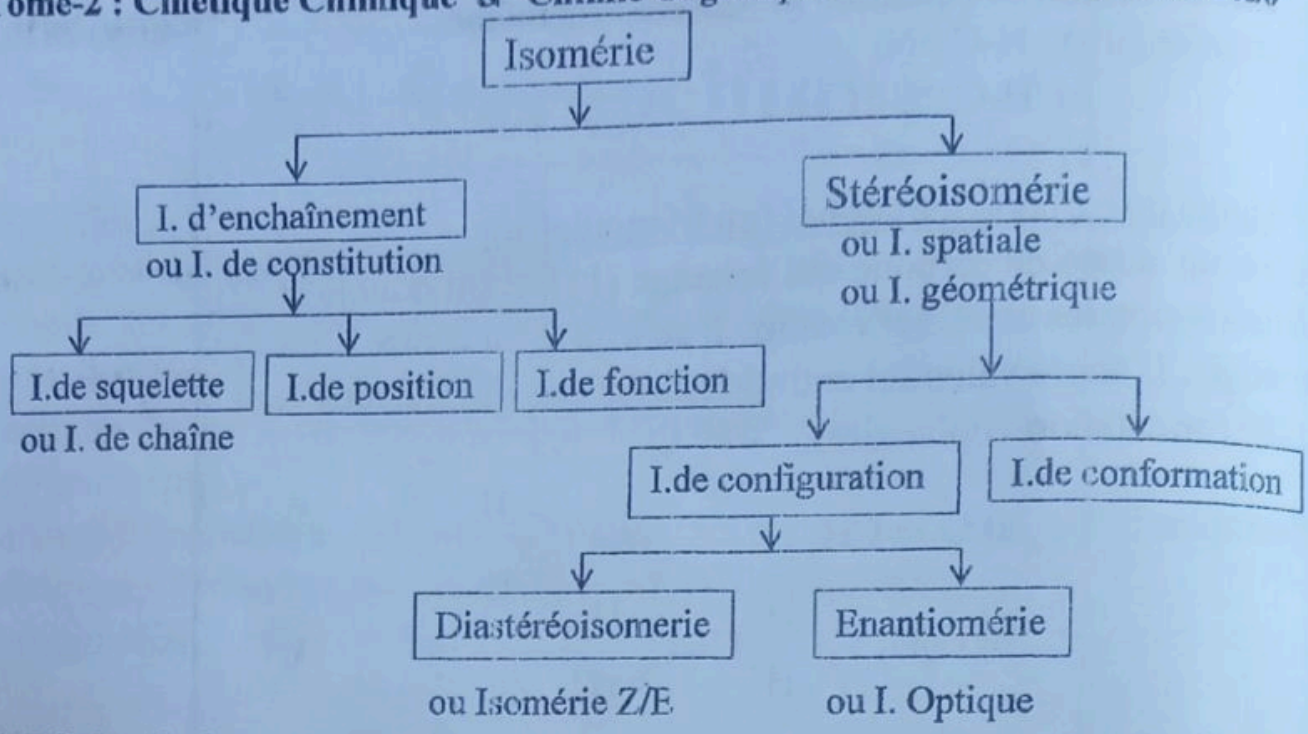
Exemples : CH_4 (méthane)



c) **<u>Notion d'isomérie:</u>**

On appelle isomères des corps ayant mêmes formules brutes mais des formules développées planes différentes.

<u>On distingue (2) types d'isomérie:</u>



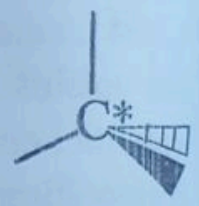
d) Règles de la représentation conventionnelle (représentation de Cram ou représentation en perspective):

La représentation de Cram repose sur les conventions suivantes dites conventions de **Cram**:

• Un trait plein (———) : représente une liaison entre deux atomes situés dans le plan de la figure. Les angles entre les liaisons ainsi représentées sont respectés.

• Un triangle allongé plein ( ) : représente une liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (à la pointe du triangle) et un atome situé en avant de ce plan (à la base du triangle).

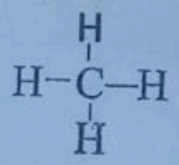
• Un triangle allongé hachuré ( ) ou des pointillés (……) : représente une liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (à la pointe) et un atome situé en arrière de ce plan (à la base).



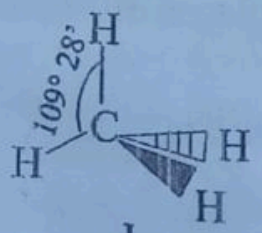
- Représentation des liaisons d'un carbone asymétrique selon les conventions de Cram

Donald James Gram
(1919 - 2001)
Organicien américain colauréat du prix Nobel de chimie en 1987 pour sa contribution au développement de la chimie supramoléculaire.

Exemples : 1) CH_4

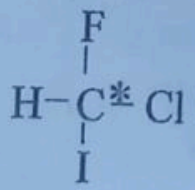


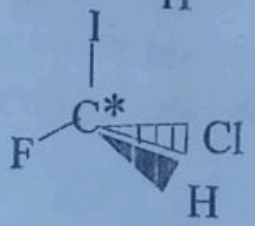
ainsi



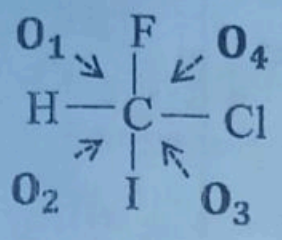
2) CHFICl

L'Oeil 👁 *de l'observateur*



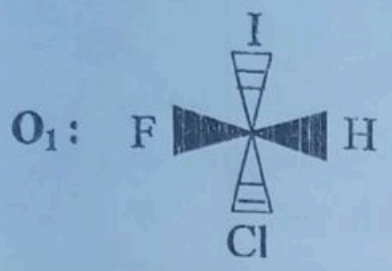


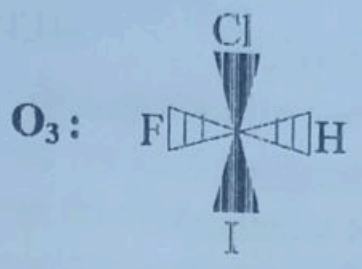
Cas particulier:

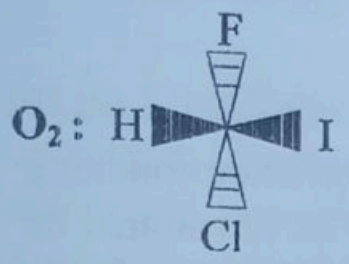


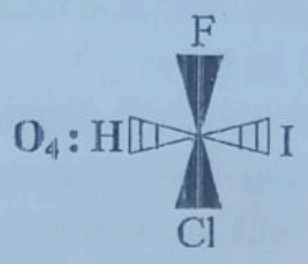
O : L'œil de l'observateur.

L'Oeil ∢ de l'observateur









Stéréoisomérie

a)- **Définition** : On appelle stéréoisomère les isomères dont les molécules possèdent le même enchaînement des atomes et des liaisons mais différents par un agencement spatial des atomes.
En outre : ce sont des isomères ayant même formule de constitution mais différents par un agencement spatial de leurs atomes.

b)- **On distingue deux types de stéréoisomérie (isomérie spatial = isomérie géométrique):**
Isomérie de *configuration* et isomérie de *conformation*.

b-1) **Isomérie de configuration:**
On appelle configuration d'une molécule de constitution donnée, la disposition spatiale de ces atomes sans tenir compte d'éventuelles rotations au tour des liaisons simples de la molécule.

Les isomères de configuration sont appelés stéréoisomères de configuration.

* le passage d'une configuration à l'autre nécessite la rupture des liaisons *.

Les stéréoisomères de configuration représentent des corps purs

différents; ils ne s'interconvertissent pas l'un dans l'autre ; ils sont isolables (séparables) ; ils ont des propriétés physiques et chimiques différentes.

Recherche des isomères de configuration:

Pour rechercher les isomères de configuration on examine la molécule si elle possède :

- Une (ou des) liaison(s) double(s)0,
- Un (ou des) atome(s) de carbone asymétrique(s) : C*.

• **Isomérie Z/E ou diastéréoisomérie**:

Z et E sont des initials des mots allemands.

Z : zusammen (ensemble ou même côté) ou cis.

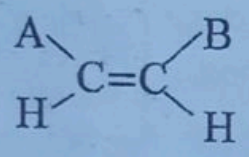
E : Entgegen (opposé) ou trans.

On examine la (ou des) liaison(s) double(s).

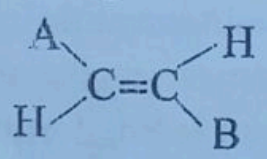
La présence d'une liaison double dans une molécule conduit à deux stéréoisoméres Z et E à condition que l'un des atomes de C doublement liés ne porte pas (2) groupement identiques.

D'une manière générale l'isomérie Z et E est fréquente chez les alcènes, elle est composée de formule générale AHC=CHB.

Où A et B sont des atomes ou groupement d'atomes.



Isomère Z ou Cis



Isomère E ou trans

Le passage de l'isomère Z à l'isomère E et inversement nécessite la cassure et la reformation des liaisons.

Aspect géométrique: la présence de la liaison double confert aux alcènes une structure plane, cette planéité est due à la rigidité des liaisons.

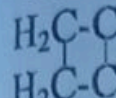
Aspect énergétique: la rupture de la liaison dans le cas de l'isomère Z demande beaucoup plus d'énergie que dans le cas de l'isomère E. Donc l'isomère Z est plus stable que l'isomère E.

Exemple : C_4H_8

$CH_2=CH-CH_2-CH_3$ (but-1-ène)

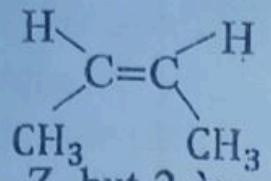
$CH_3-CH=CH-CH_3$ (but-2-ène)

$CH_3=C(CH_3)-CH_3$ (methyl propène)

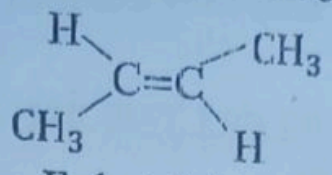


(cyclobutane)

• *Isomérie Z et E :* $CH_3-CH=CH-CH_3$



Z- but-2-ène
ou Cis- but-2-ène



E- but-2-ène
ou trans- but-2-ène

$D = 2^n$ n : nombre de liaison double.

D : nombre de diastéréoisomérie = nombre d'isomères de configuration.

• **Isomérie optique ou Enantiomerie**:

On appelle énantiomère des isomères de configuration qui sont images l'un et l'autre dans un miroir plan et non superposables.

• **Notion de chiralité**:

La chiralité est la propriété que possède un objet qui n'est pas superposable à son image. *En outre:* la chiralité est la non identité d'un objet et son image.

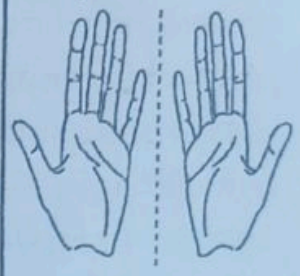
Autrement dit : une molécule chirale est une molécule non superposable à son image dans un miroir plan.

« non superposable à son image» signifie «différente de son image».

Exemples: les (2) mains, une paire de chaussure, une paire de gant, la coquille d'un escargot, une vis, $CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3$, ...
(butan-2-ol)

Le mot « **chiral** » a été proposé dès 1884 par le physicien britannique William Thomson, plus connu sous le nom de Lord Kelvin. Il vient du grec cheir qui signifie « main ».

Exemples :



• **Atome de carbone asymétrique (noté C*):**

On appelle carbone asymétrique (noté C*) un atome de carbone tétraédrique lié à quatre atomes ou groupe d'atomes différents.

Autrement : un carbone asymétrique est un carbone tétragonal qui échange (4) liaisons simples avec (4) substituants tous différents qui peuvent être des atomes ou groupement d'atomes.

Exemples :

* Le bromochloroiodométhane : $Br-C^*(H)(Cl)-I$

Les (4) substituants du carbone sont ici des atomes: H, Cl, Br et I.

* Le butanol-2 : $CH_3-CH_2-CHOH-CH_3$

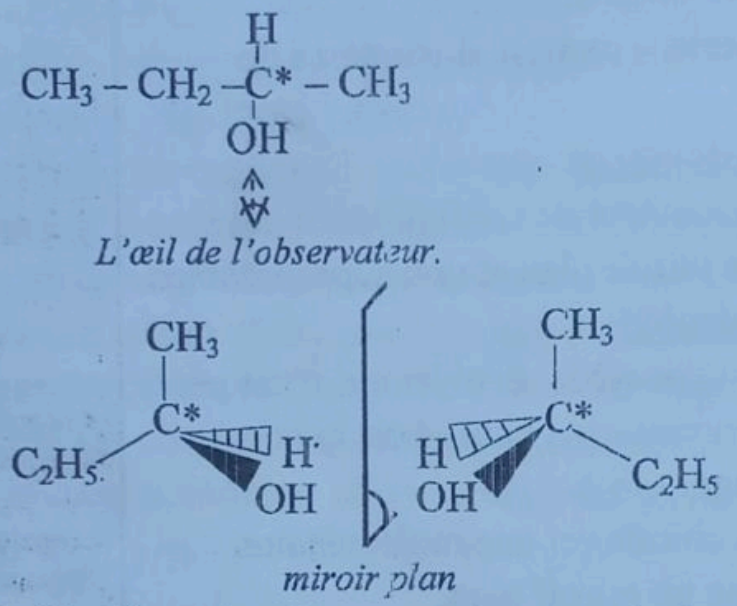
L'atome de carbone n°2 est asymétrique.

Ses quatre (4) substituants sont différents : atome H, groupe –OH, groupe méthyle -CH_3, groupe éthyle –CH_2-CH_3. Par contre, les (3) autres atomes de carbone de la molécule ne sont pas asymétriques puis qu'ils sont tous liés à au moins deux atomes d'hydrogène.

-Représentation en perspective ou de Cram des énantiomères ou énantiomorphes

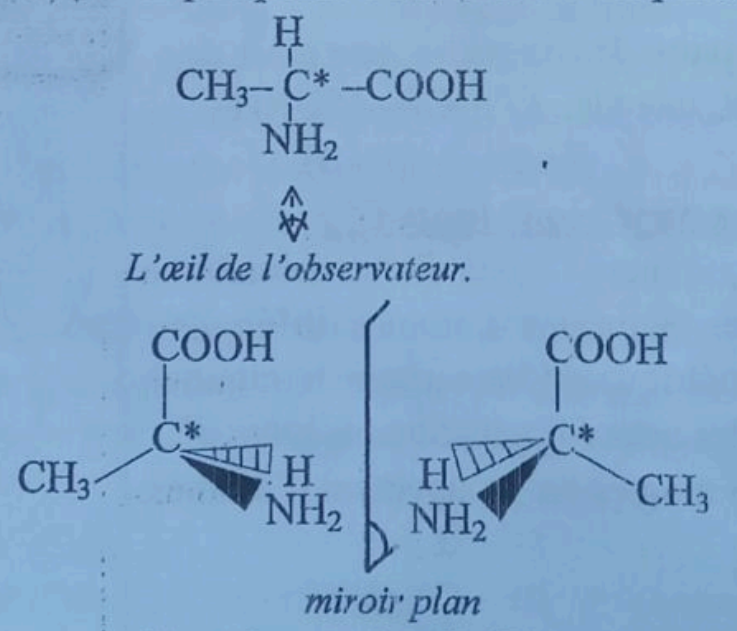
Exemples : **1)** Cas du *butanol-2.*

Représentation de Cram des énantiomères.



2) Cas de *l'acide amino-2 propanoique ou alanine (Ala).*

Représentation en perspective des enantiomorphes.



- Représentation de Fisher

La représentation de Fisher permet de simplifier la réprésentation en perspective. Elle est utilisée en biochimie

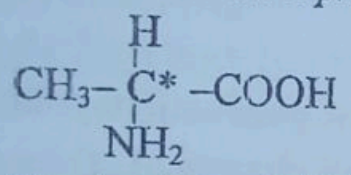
•Autres exemples:
1- cas du glycéraldéhyde : CH_2OH-CHOH-CHO
2- Cas de bromo-2-butane : CH_3-CHBr-CH_2-CH_3
etc.

pour faciliter la représentation des molécules des acides-α-aminés. Elle consiste à représenter le squelette principal de façon verticale au sommet le groupement le plus oxydé. Les autres groupements portés par le carbone asymétrique sont projeté, horizontalement.

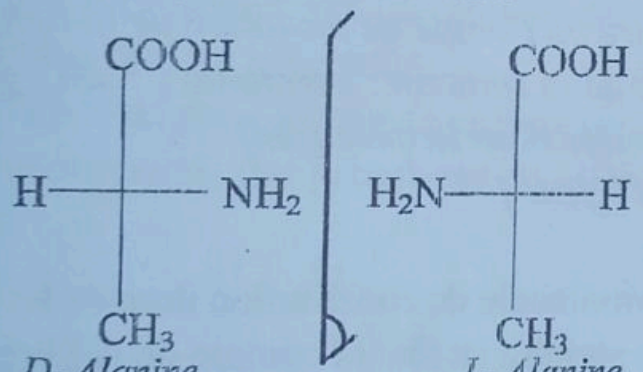
Remarque :

- Si dans le plan horizontal le groupe caractéristique est placé à droite on a une configuration D *(D vient du mot latin dexter signifiant « qui est-à droite ».*
- Si le groupe caractéristique est placé à gauche du plan horizontal, la configuration est dite L *(L vient du mot latin laevus signifiant « qui est à gauche »;* ces deux lettres ne sont pas mises – comme on le croit trop souvent –pour dextrogyre et lévogyre.

Exemples: 1) Cas de *l'acide amino-2 propanoïque (ou Alanine :Ala).*



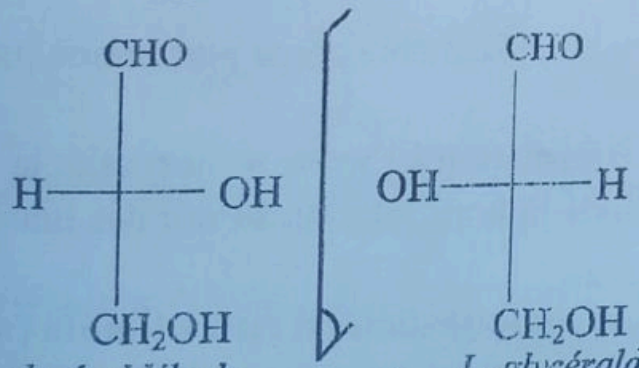
Représentation de Fisher



D- Alanine *miroir plan* *L- Alanine*

2) Cas du *glycéraldéhyde : CH_2OH-C*HOH-CHO*

Représentation de Fisher



D- glycéraldéhyde *miroir plan* *L- glycéraldéhyde*

Hermann Emil Fischer
(1852 - 1919)
Chimiste allemand, lauréat du prix Nobel de chimie de 1902 << en reconnaissance des services extraordinaires qu'il a rendus par ses travaux sur la synthèse des hydrates de carbone et des purines >>.

• **Activité Optique**

L'activité optique est la propriété que possède une substance optiquement active de devier une lumière polarisée.

- Si la lumière polarisée est dérviée à droite la substance est dite dextrogyre et son activité optique est positive (+);

-Si la lumière polarisée est dérivée à gauche la substance est dite levogyre et son activité optique est négative (-).

Mélange racémique : c'est le mélange de (2) enantiomères en quantité égale. Son activité optique est nulle notée (±).

Remarque :

• $\alpha_0 > 0$: configuration D, substance dextrogyre; son activité optique est (+).

• $\alpha_0 < 0$: configuration L, substance lévogyre; son activité optique est (-).

• $\alpha_0 = 0$: c'est un mélange racémique; son activité optique est nulle notée (±).

***NB :** Il n'y a pas de relation entre l'appartenance d'une molécule organique à la série D ou L et son caractère dextrogyre ou lévogyre, noté (+) ou (-).*

- *Relation de Biot*

Elle permet de définir le plan de vibration d'une lumière polarisée traversant une substance optiquement active par la relation : $\alpha = \alpha_0.L.C \Rightarrow \alpha_0 = \frac{\alpha}{L.C}$

α : plan de vibration de la lumière ou l'angle de déviation de la lumière [°]

α_0 : pouvoir rotatoire spécifique de la solution : constante [$° \, dm^{-1} \, g^{-1} \, cm^3$]

L : chemin parcourus par la lumière dans la cuve [dm]

C : concentration de la solution [g/cm^3]

b-2 Isomerie de conformation

On appelle conformation d'une molécule de constitution donnée les différentes structures spatiales qu'elle peut prendre en tenant compte de la libre rotation autour des liaisons simples C-C.

Les stéréoisomères obtenues au cours d'une conformation sont appelés isomères de conformation ou conformères.

Ils ne sont pas isolables et représentent le même corps pur, même propriété physique et chimique :

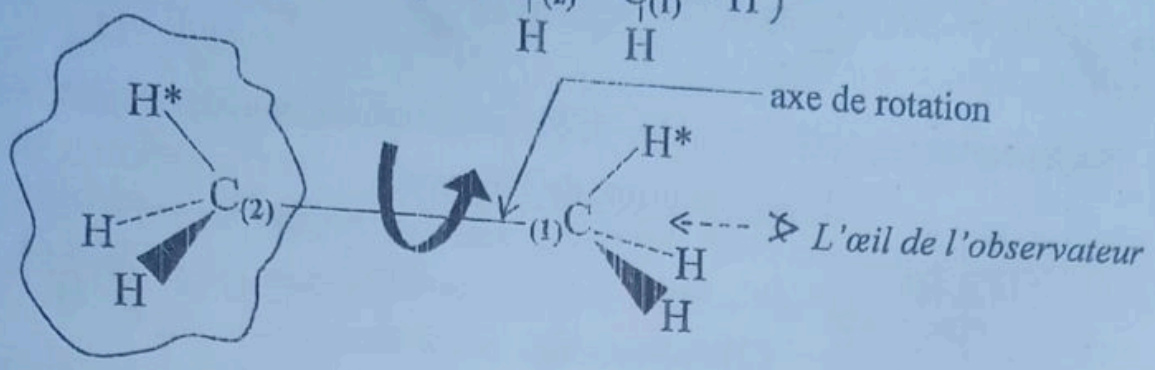
- Le passage d'un isomère de conformation à l'autre ne nécessite la rupture d'aucune liaison, il suffit de réaliser la libre rotation autour des liaisons simples C-C

- Le nombre de stéréoisomères de conformation est égal à l'infini (∞), qu'on regroupe en sept (7) conformations particulières correspondant aux valeurs d'angle : 0°, 60°, 120°, 180°, 240°, 300°, 360° dont (4) conformations éclipsées

(0° , 120° , 240° , 360°) et (3) conformations décalées ou étoilées (60°, 180°, 300°).

Exemples:

La molécules d'éthane C_2H_6 ($H-\overset{H}{\underset{H}{C_{(2)}}}-\overset{H}{\underset{H}{C_{(1)}}}-H$)



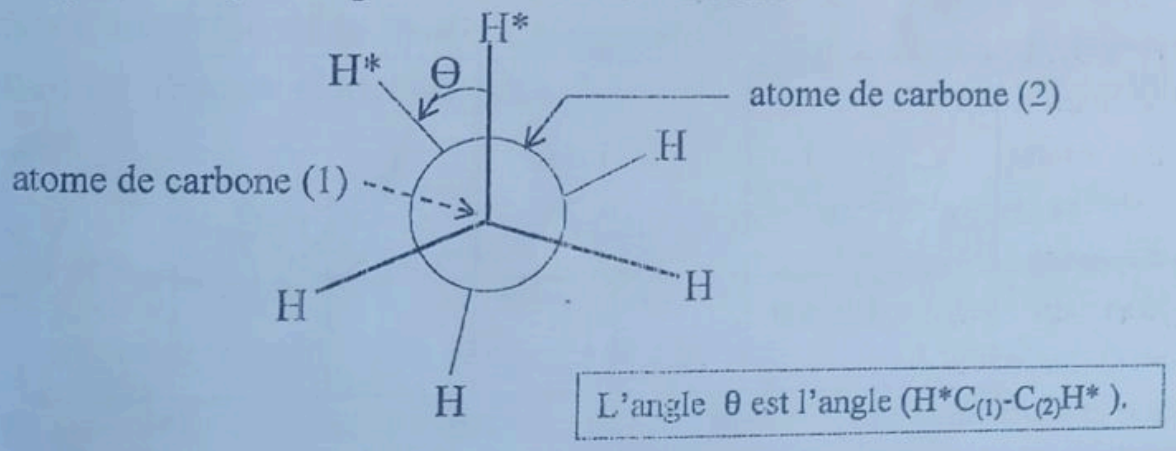
Solide de reference

• Conformation de la molécule d'éthane. Lorsque le groupe $C_{(1)}H_3$ tourne par rapport au solide de référence, la molécule d'éthane passe par une infinité de conformation différentes.

Representation de Newman (ou principe de la projection de Newman)

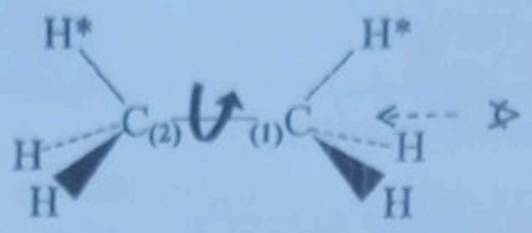
La projection de Newman correspond à une mise à plat de ce que voit l'observateur regardant le long de l'axe $C_{(1)}-C_{(2)}$.

Elle consiste à représenter les (2) atomes de carbone en avant et en arrière par un cercle. Et on projete perpendiculairement vers le centre du cercle les groupements portés par l'atome de carbone en avant et à la périphérie du cercle les groupements portés par le carbone en arrière.

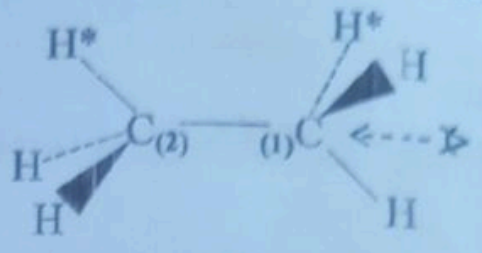


Bref, les conformères de la molécule d'éthane (C_2H_6) sont :

•*Aspect géometrique :* $H-\overset{H}{\underset{H}{C_{(2)}}}-\overset{H}{\underset{H}{C_{(1)}}}-H$

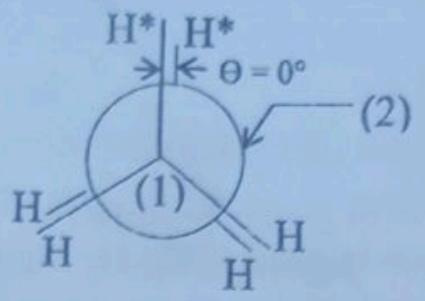


Conformation éclipsée



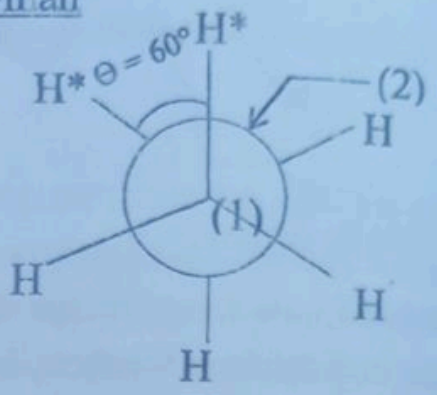
Conformation décalée

Représentation de Newman



Conformation éclipsée

On trouve des conformations éclipsées identiques pour θ=0°, 120°, 240° et 360°.

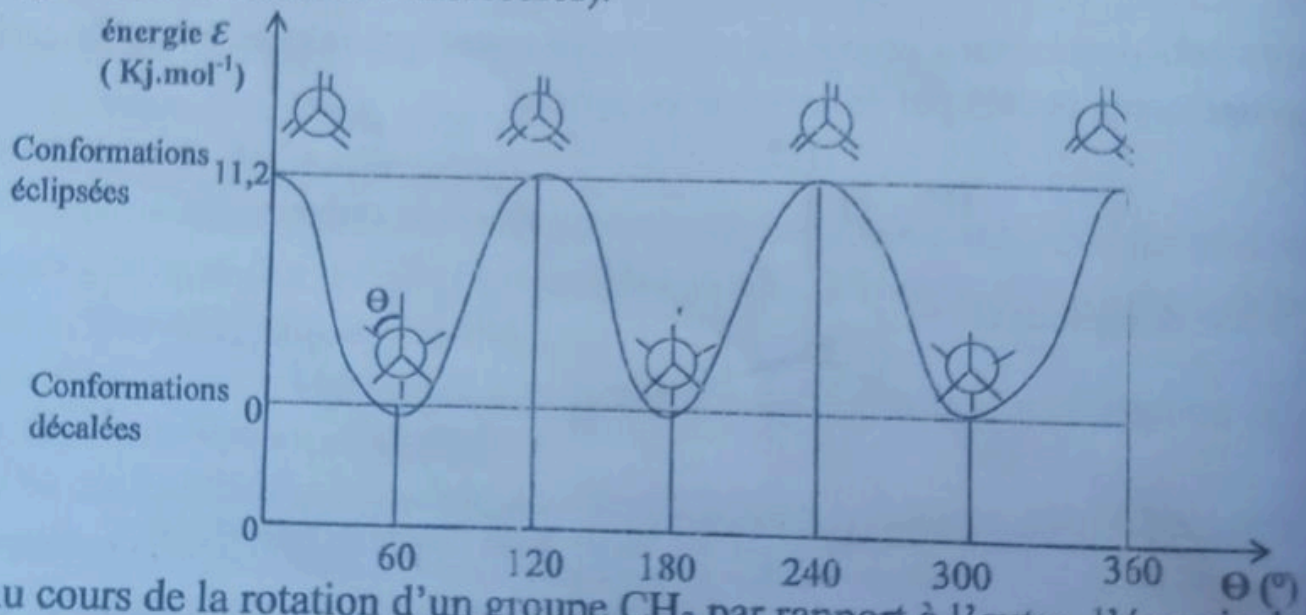


Conformation décalée

On trouve des conformations décalées identiques pour θ=180° et 300°.

• *Aspect énergétique :*

Variation de l'énergie $\mathcal{E}$ de la molécule d'éthane en fonction de l'angle θ ($\mathcal{E}$ est apportée à une mole de molécules).

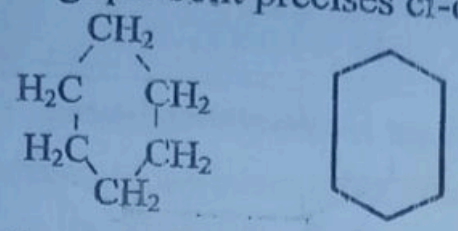


Au cours de la rotation d'un groupe CH_3 par rapport à l'autre, l'énergie de la molécule d'éthane varie : elle est minimale dans les conformations décalées (étoilées) et maximale dans les conformations éclipsées.

* Le cyclohexane

Le cyclohexane est une molécule cyclique à six atomes de carbone, dont la formule semi-développée et la formule topologique sont précises ci-dessous:

formule topologique sont précises ci-dessous :



La libre rotation autour des six liaisons simples C-C lui permet d'adopter une infinité de conformation.

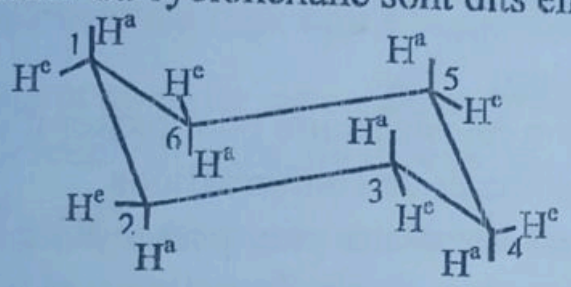
Parmi les différentes conformations possibles, deux sont remarquables: on les appelle traditionnellement conformation chaise et bateau.

• *Positions axiales et équatoriales*

Définitions :

Position axiale : Les atomes d'hydrogène pour lesquels les liaisons C-H sont verticales sont dits en position axiale.

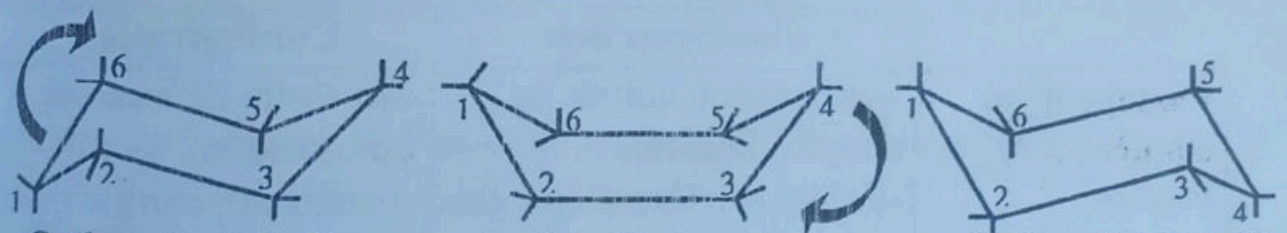
Position équatoriale : Les atomes d'hydrogène pour les liaisons C-H semblent fuir le centre du cyclohexane sont dits en position équatoriale.



H^a : H en position axiale ; H^e : H en position équatoriale

Propriété :

Lors de l'inversion de la chaise tous les atomes en position axiale basculent en position équatoriale et inversement.



Conformation chaise (I) Conformation bateau Conformation chaise (II)

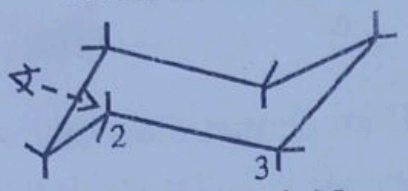
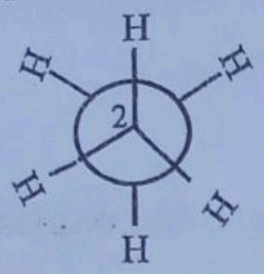
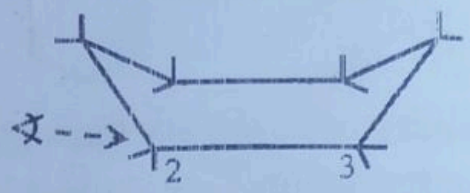
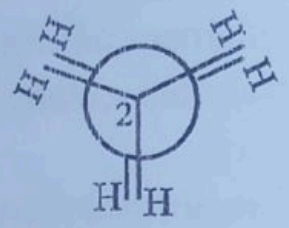
Le passage de la conformation chaise (I) à la conformation chaise (II) peut se faire par l'intermédiaire de la conformation bateau. Au cours de cette opération, les liaisons C-H, initialement axiales, deviennent équatoriales, et inversement.

Le passage de la conformation chaise (I) à la conformation bateau, puis à la conformation chaise (II) ne nécessite la rupture d'aucune liaison.

•Aspect énergétique

La conformation chaise est celle de plus basse énergie; c'est donc la plus stable

de toutes les conformations du cyclohexane. La conformation bateau possède une énergie supérieure.

•Conformation chaise (I)  •Représentation de Newman  Dans une conformation chaise, les différentes liaisons sont décalées	• Conformation bateau  •Représentation de Newman  Dans une conformation bateau certaines liaisons sont éclipsées

Conclusion:

-Lorsqu'un nombre paire de permutation est nécessaire pour passer d'un stéréoisomère à un autre, ce sont des isomères de conformations.

-Si un nombre impair de permutation est nécessaire pour passer d'un stéréoisomère à un autre, ce sont des isomères de configuration.

(Voir les exercices page……..).

•Différence entre isomères de conformation (conformères) et isomères de configuration.

	Conformation	Configuration
Passage d'un isomère à l'autre	-par rotation autour de simples liaisons -Faible barrière d'énergie	-nécessite de « casser » des liaisons. -barrière d'énergie élevée
à température ambiante	-Passage possible d'un isomère à un autre. -Isomères non séparables et représentant la même molécule	-Passage spontané impossible -Isomères séparables; existence de deux molécules différentes
Exemples	-Forme éclipsée et étoilée de l'éthane	-Isomères Z et E du butene-2

Contrôle des connaissances

NB : Pour les réponses de tous ces exercices voir cours.

1. Définir les termes carbone tétragonal et carbone trigonal. Préciser la disposition des liaisons dans chaque cas.

2. Indiquer les conventions de représentation des liaisons issues d'un atome placé dans le plan de la feuille.

3. Définir les termes isomérie, isomérie de fonction, isomérie de position, isomérie de chaîne et stéréoisomérie.

4. Qu'est-ce qu'une conformation ? Comment passe-t-on d'une conformation à l'autre pour une molécule donnée ?

5. Que signifie l'expression libre rotation ? Implique-t-elle l'absence d'une barrière d'énergie s'opposant à la rotation ?

6. Dessiner et nommer les conformations remarquables de la molécule d'éthane. Comparer leurs énergies. En déduire le conformère le plus abondant.

7. Dessiner les conformations chaise et bateau du cyclohexane. Est-il possible d'observer le cyclohexane dans une conformation plane ?

8. Comparer les énergies des conformations chaise et bateau du cyclohexane. Quel est le plus abondant de ces deux conformères ?

9. Qu'est-ce qui différencie les isomères de conformations des isomères de configuration ?

11. Pourquoi la présence d'une double liaison C=C bloque t-elle la rotation autour de l'axe carbone carbone ?

12. Combien de configurations différentes un atome de carbone asymétrique peut-il présenter ?
Comment passe-t-on de l'une de ces configurations à l'autre ?

13. Qu'appelle-t-on énantiomères ? Le chloro-2 propane possède-t-il des énantiomères ? Pourquoi ?

14. Définir la chiralité. Est-il exact que toutes les molécules d'énantiomères sont chirales ?

15. Dessiner dans l'espace, à l'aide des conventions introduite dans ce chapitre, les deux énantiomères de l'acide hydroxy-2 propanoïque (ou acide lactique).

16. Définir les termes pouvoir rotatoire, dextrogyre, lévogyre et mélange racémique.

17. Comparer le pouvoir rotatoire spécifique de deux énantiomères. Un mélange racémique est-il optiquement actif ?

- **Les exercices précédents proviennent tous de la Collection Eurin-gié Terminale D (Page 22).**

18. Qu'appelle-t-on des stéréoisomères ?

19. Que sont les conformations d'une molécule d'alcane ?

20. Pourquoi ne peut-on pas parler, rigoureusement, de << libre rotation >> autour de la liaison simple C-C ?

21. Décrire les deux conformations particulières de l'éthane, que l'on distingue habituellement. Comment les nomme-t-on ? Laquelle est la plus stable ? Pourquoi ?

22. Est-il possible d'isoler deux conformères de l'éthane à température ambiante ? Pourquoi ?

23. Quelle est la conformation la plus stable du cyclohexane ? La représenter ?

24. Décrire les deux types liaison C-H dans cette conformation. Comment les appelle-t-on ?

25. Quelle particularité remarquable présentent les liaisons C-H au cours de l'interconversion chaise-chaise ?

26. Quelle est la différence essentielle entre isomères de conformation et isomères de configuration ?

27. Qu'appelle-t-on carbone asymétrique ?

28. Qu'est-ce qu'une molécule chirale ?

29. Quelle est la cause la plus fréquente de chiralité dans les molécules organiques ?

30. Donner la définition d'un couple d'énantiomères.

31. Quelle est la condition pour qu'une molécule puisse exister sous deux formes

énantiomères ?

32. Comment appelle-t-on deux stéréoisomères qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir plan ? Donner un exemple.

33. Définir simplement la lumière polarisée rectilignement.

34. Qu'est-ce qu'une substance optiquement active ?

35. Enoncer le principe de Pasteur (relation entre chiralité et activité optique).

36. Quelle propriété remarquable possèdent les pouvoirs rotatoires spécifiques de deux énantiomères ?

Application des connaissances

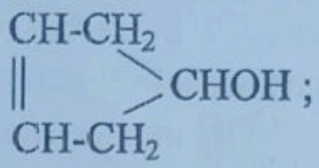
Exercice(1) : Rechercher et marquer d'un astérisque l'atome (ou les atomes) de carbone asymétrique(s) dans les molécules suivantes :

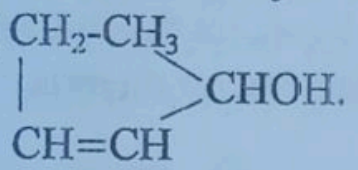
a) CH_3-CHBr-CH_2Br ;

b) CH_2Br-CHBr-CH_2Br ;

c) CH_2=CH-CH(CH_3)-CO_2H ;

d) CH_3-CHBr-CHCl-CH_2-CH_3 ;

e) 

f) 

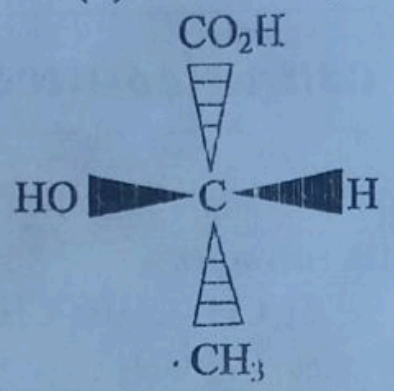
Exercice(2) : Quel est le plus simple des alcanes dont les molécules sont douées d'activité optique ? Existe-t-il une seule réponse à cette question ?

Exercice(3) : L'acide ricinoléïque peut être obtenu à partir de l'huile de racin. Sa formule est la suivante : $CH_3(CH_2)_5$-CH(OH)-CH_2CH=CH-$(CH_2)_7$-CO_2H

1° Sous combien de configurations différentes cette molécule peut-elle exister ?
2° Quelle réaction la molécule subit-elle lorsqu'on la traite par du dihydrogène en présence d'un catalyseur comme le nickel ? Sous combien de configuration les molécules X ainsi obtenue peut-elle exister ?
3° On traite X par une solution de dichromate de potassium acidifiée par de l'acide sulfurique. On obtient le composé Y. Quelle réaction le corps X subit-il ? Sous combien de configurations différentes la molécule Y peut-elle exister ?

Exercice(4) : 1° Quel type de réaction de dibrome peut-il donner avec un alcane ? Ecrire l'équation –bilan delà réaction de monobromation du méthyl-2 butane.
Combien d'isomères cette réaction permet-elle d'obtenir (les conformères ne seront pas pris en compte) ? Donner leur nom.
2° Quel type de réaction le dibrome peut-il donner avec un alcène ? Ecrire l'équation –bilan de la réaction du dibrome sur le méthyl-1-2 butène-2.
Combien d'isomères cette réaction permet-elle d'obtenir ?
Donner leur nom.

Exercice(5) : 1° Le (+) acide lactique est représenté ci-dessous :



Dessiner la représentation perspective de son énantiomère en plaçant les liaisons C*-CO_2H et C*-OH dans le plan de la feuille.
2° Dans 1ℓ d'une solution à 0,12 mol.ℓ$^{-1}$ de (+) acide lactique, on dissout 3,6g de son énantiomère. La solution obtenue est-elle lévogyre, dextrogyre ou sans activité optique ?

Exercice(6) : On s'intéresse aux différentes conformations que peut prendre le butane par rotation autour de la liaison entre les atomes de carbone n°2 et n°3.
1° Combien y a-t-il de conformations remarquables ?
2° Classer ces conformations par ordre d'énergie croissante.
3° Soit θ l'angle repérant la rotation d'un groupe $-CH_2CH_3$ par rapport à l'autre, θ étant pris égal à zéro lorsque les deux groupes CH_3 sont éclipsés. Tracer la courbe donnant les variations de l'énergie de la molécule en fonction de θ.
4° On appelle n-alcanes les hydrocarbures saturés dont la formule générale est CH_3-$(CH_2)_x$-CH_3. A l'état solide, toutes les molécules adoptent une conformation en zig-zag, comme celle représentée ci-dessous pour le pentane :

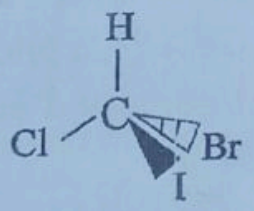
Comment justifier cette observation à partir des réponses aux questions précédentes ?

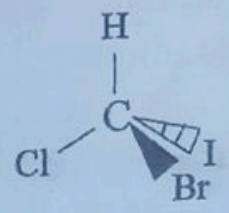
Exercice(7) : 1° Evaluer la distance d_1 séparant les deux atomes de carbone tétragonaux dans la molécule de butène-2(E). On admettra pour cela que tous les angles de liaisons sont égaux à 120° et que les longueurs des liaisons C=C et C-C valent respectivement 134 pm et 150 pm.
Comparer cette distance à la plus petite des distances séparant les deux extrémités de la chaîne carbonée du butane : C-C = 154 pm et $\widehat{CCC}$ =110°.
2° Ecrire la formule du cyclohexène. Cette molécule peut-elle présenter l'isomérie Z/E ?
3° En utilisant les résultats du 1°, justifier le fait que le cyclohexène n'existe que sous la configuration Z.
Remarque : Ce résultat se vérifie facilement sur des modèles moléculaires.

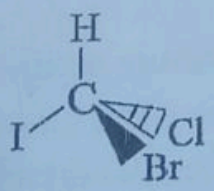
Exercice(8) : On dissout 0,6 g d'un composé organique A dans du chloroforme de façon à obtenir une solution dont le volume total est de 10 cm^3.
Le pouvoir rotatoire de cette solution, mesuré au polarimètre à l'aide d'une cuve de 20 cm de long, est de +15,04° pour la raie D du sodium, à 25°C.
a) Que signifie le signe + du pouvoir rotatoire ?
b) Comment appelle-ton de tels composés ?
c) Calculer le pouvoir rotatoire spécifique du composé A à 25°C, pour la raie D du sodium, en n'oubliant pas de préciser son unité.

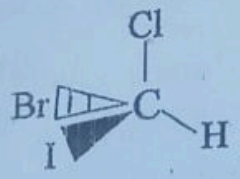
Exercice(9) : Une solution de glucose, de concentration 60 $g.\ell^{-1}$, a un pouvoir rotatoire égal à + 6,32°, mesuré au polarimètre à 25°C, pour la raie D du sodium. Quel serait le pouvoir rotatoire, mesuré dans les mêmes conditions expérimentales, d'une solution de glucose de concentration 90 $g.\ell^{-1}$?

Exercice(10) : Deux des molécules suivantes forment un couple d'énantiomères. Lesquelles ?

a)


b)


c)


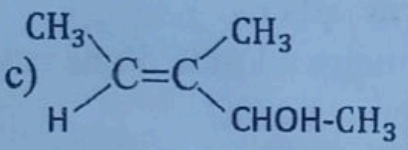
d)


Exercice(11) : 1° Par action du dichlore sur le benzène en présence de lumière, on obtient de l'hexachloro-1, 2, 3, 4, 5, 6 cyclohexane.
Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
2° Chaque liaison C-Cl peut se trouver en position axiale ou équatoriale. Montrer que l'on peut obtenir huit isomères différents (si l'on ne tient pas compte de l'existence des atomes de carbone asymétriques).
3° Le seul isomère à posséder des propriétés insecticides est l'isomère (a,a,a,e,e,e) appelé γ-lindane. Dessiner le γ-lindane dans une conformation chaise, puis la conformation chaise inverse de la précédente. Cette molécule est-elle chirale ?

Exercice(12) : Parmi les molécules suivantes, indiquer celles qui possèdent un ou plusieurs carbones asymétriques. Désigner ces atomes.

a) CH_3-CH_2-CH_2-OH d) CH_3-CHCl-CH_2-CH_3

b) CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3 e) CH_3-CH_2-CHCl-CH_2-CH_3

c) 

f) CH_3-CHBr-CHOH-CH_3

Exercice(13) : 1° Quel est le produit de la réaction d'addition du dichlore sur l'éthylène ? Décrire les modifications structurales qui accompagnent cette réaction.
2° Etudier les conformations du produit obtenu. Préciser celles qui sont remarquables; les classer par ordre d'énergie croissante.
3° Tracer la courbe donnant l'énergie de la molécule en fonction de l'angle de rotation θ autour de l'axe C-C (θ est pris égal à zéro lorsque les deux atomes de chlore sont séparés par la plus grande des distances possibles).
4° Calculer la distance séparant les deux atomes de chlore pour $\theta=0°$ et $\theta=180°$.
5° Les électronégativités des éléments carbone et chlore valent respectivement 2,5 et 3,0. Qu'en résulte-t-il pour la liaison C-Cl ? Ce phénomène provoque-t-il une augmentation ou une diminution de la différence d'énergie entre les conformères correspondant à $\theta=0°$ et $\theta=180°$?
Données: $d_{c-c} = 154$ pm, $d_{c-cl} = 178$ pm, $\widehat{ClCC}=112°$.

Exercice(14) : L'acide glycérique a pour formule semi-développée: CH_2OH-CHOH-CO_2H. 1° Montrer que c'est un corps chiral.
2° Donner la représentation de FICHER de ces (2) énantiomères.

Exercice(15) : Le glycéraldéhyde a pour formule semi-développée : CH_2OH-CHOH-CHO

1) Montrer que le glycéraldéhyde a (2) énantiomères.

2) Donner la représentation en perspective et la représentation de FISCHER de ces 2 énantiomères.

3) Sachant que le D – Glycéraldéhyde est dextrogyre, quelle est l'activité optique du L – glycéraldéhyde ?

Comment note-t-on cette activité optique ?

4) On réalise un mélange en quantités égales de ces 2 énantiomères.

a) comment appelle-t-on ce mélange ?

b) quelle est l'activité optique de ce mélange ? Comment la note- t-on ?

Exercice(16) : L'angle α de rotation du plan de vibration d'une lumière monochromatique polarisée traversant une substance A optiquement active est donné par la loi de BIOT : $\alpha = \alpha_0 . L.C$

Avec α_0 : Pouvoir rotatoire spécifique de A;

L : Longueur du chemin parcouru par la lumière dans la solution A;

C : concentration de la solution en A.

On exprime α en degré, L en dm et C en $g.cm^{-3}$.

Remarque : α_0 dépend de la température t de la solution et de la longueur d'onde λ de la lumière ; si nécessaire, on écrira au lieu de α_0, $[\alpha_0]_\lambda^t$ où t et λ indique la valeur de la température et de la longueur d'onde. Dans l'exercice t et λ sont constant.

Si $\alpha_0 > 0$: la substance est dextrogyre (notée (+)).

Si $\alpha_0 < 0$: la substance est lévogyre (notée (-)).

1) En quelle unité exprimera-t-on α_0 ?

2) Soit une solution démi-molaire (0,5 $mol.l^{-1}$) de D-saccharose; On l'utilise pour remplir une cuve rectangulaire de largeur interne L = 10 cm et de longueur L= 30 cm. Un faisceau de lumière polarisée perpendiculaire aux faces de la cuve traverse cette solution: on constate que le faisceau traverse la cuve suivant le sens de la largeur, on a un angle de rotation du plan de polarisation $\alpha_1 = 90°$

a) Que vaut le pouvoir rotatoire spécifique α_{0D} du D-saccharose ?

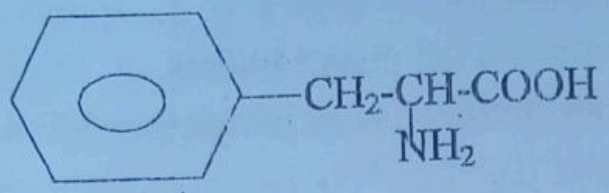
b) En déduire le pouvoir rotatoire spécifique α_{0L} du L-saccharose de concentration inconnue.

L'angle de rotation du plan de vibration de la lumière polarisée traversant la cuve suivant sa longueur est $\alpha_2 = - \pi/4$ radian.

En déduire la concentration C_2 de cette solution en L-saccharose.

Donnée : la formule brute du saccharose est $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Exercice(17) : 1- Montrer que la phénylalanine (phé), acide α-aminé de formule semi-développée :

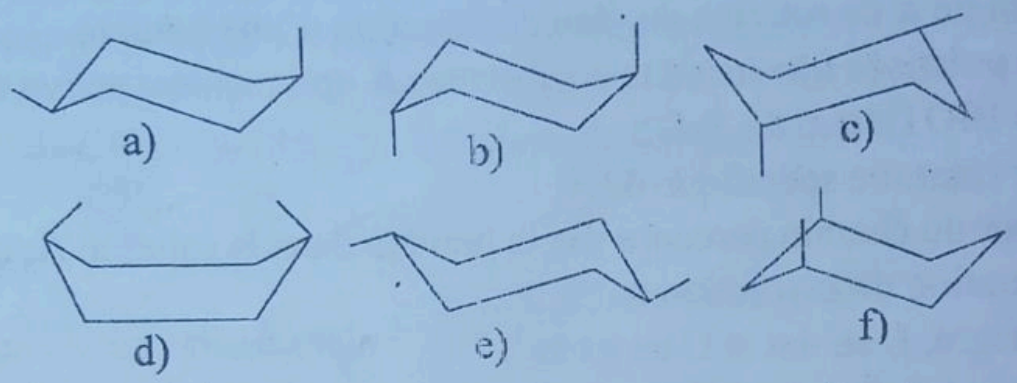


possède un carbone asymétrique.

2- Cette molécule possède-t-elle des énantiomère ?

3-Donner la représentation en perspective et la représentation de FISCHER de la L-phénylalanine.

Exercice(18) : 1° Parmi les structures schématisées ci-après, lesquelles sont superposables ? Les quelles sont chirales ?



2° Combien de corps purs différents représentent-elles ?

Exercice(19) : Quels sont, parmi les objets suivants, ceux qui sont susceptibles d'exister sous deux formes énantiomères :

a) chaussure ;
b) fourchette ;
c) tasse ;
d) vis ;
e) tournevis ;
f) porte ;
g) coquille d'escargot ;
h) œuf ;
i) page d'écriture ?

Exercice(20) : On considère les composés organiques de formule brute $C_5H_{12}O$.

1-Que peut-on dire des liaisons chimiques de ces composés ?

2-Combien peut-on avoir de composés organiques ayant cette formule brute ?

3-Donner la formule semi-développée et le nom de ces composés ayant un carbone asymétrique.

Quel type d'isomérie entraîne la possession d'un carbone asymétrique ?

Exercice(21) : On considère les corps suivant :

A : dichloro-1,2-éthène; D : propane; C : éthyne; D penène-2.

Indiquer si ces corps ont : • une ou plusieurs conformations,
• une ou plusieurs configurations.

Exercice(22) : 1-Dans quel cas des isomères sont-ils des stéréoisomères ?
2-Dans quel cas des stéréoisomères sont-ils des énantiomères ?
3-On considère les composés organiques suivants :
A : butène-2; B : butanol-2; C : butyne-2
a) Donner la formule semi-développée des 3 composés.
b) Quel sont ceux qui ont des stéréoisomères, les représenter en perspective. Préciser si ces stéréoisomères sont aussi des énantiomères.

Exercice(23) : 1° Quel type de réaction de dibrome peut-il donner avec un alcane ? Ecrire l'équation –bilan de la réaction de monobromation du méthyl-2 butane. Combien d'isomères cette réaction permet-elle d'obtenir (les conformères ne seront pas pris en compte) ? Donner leur nom.
2° Quel type de réaction le dibrome peut-il donner avec un alcène ? Ecrire l'équation –bilan de la réaction du dibrome sur le méthyl-1,2 butène-2. Combien d'isoméres cette réaction permet-elle d'obtenir ? Donner leur nom.

Exercice(24) : Nous allons nous intéresser aux différentes conformations que peut prendre la molécule de bromo-1 propane par rotation autour de la liaison entre les deux atomes de carbone 1 et 2.
1. En utilisant la convention, dessiner la conformation pour laquelle l'atome de brome et le groupe de méthyle sont éclipsés.
2. Dessiner de même la conformation mais vue par un observateur regardant la molécule le long de l'axe BrH_2C-CH_2CH_3.
3. Soit θ l'angle qui repère la rotation du groupe BrH_2C par rapport au groupe $-CH_2CH_3$. La valeur 0 de θ correspondant à la conformation définie dans les questions 1 et 2.
Quelles sont les valeurs de θ correspondants aux autres conformations remarquables de la molécule ?
Représenter ces conformations à l'aide de la convention utilisée dans la question 1.
4. Quelle est la conformation de plus haute énergie ? Quelle est celle de plus basse énergie ?

Exercice(25) : Parmi les corps suivants, quels sont ceux qui peuvent présenter l'isomérie Z/E ? Combien de configurations différentes chacun d'eux peut-il adopter ?

a) le méthyl-2 propène

b) le diphényl-1,2 éthylène (ou stilbène)

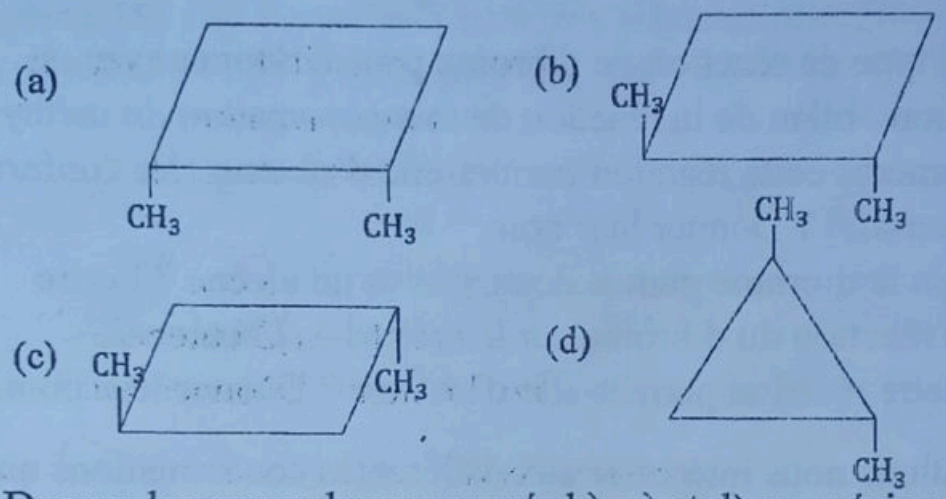
c) le citral, constituant parfumé de l'essence de lemon gras:

$$(CH_3)_2C{=}CH{-}(CH_2)_2{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}{=}CH{-}CHO$$

d) l'acide α-linolénique principal acide gras, présent dans l'huile de lin :

$$CH_3CH_2{-}(CH{=}CH{-}CH_2)_3{-}(CH_2)_6{-}CO_2H.$$

Exercice(26) : L'hydrocarbure a) ci-dessous est le cis-diméthyl-1,2 cyclobutane.

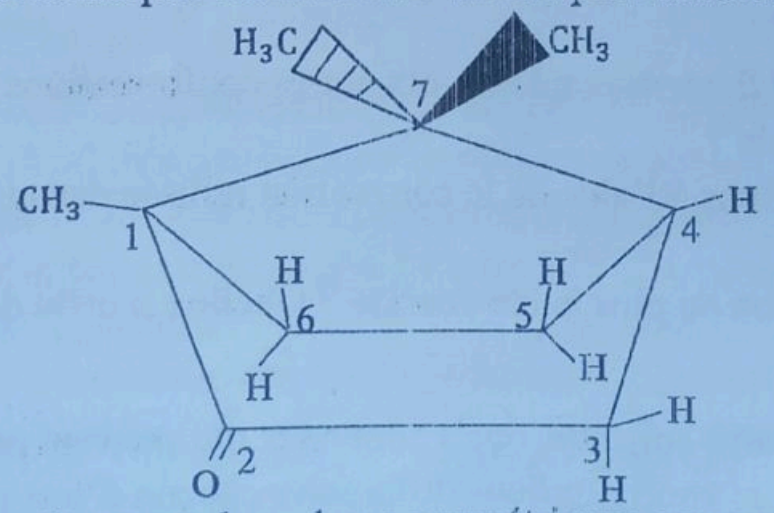


a) Donner les noms des composés b), c) et d) en précisant leur configuration cis ou trans.

b) Certains de ces composés sont chiraux. Quels sont-ils ? Justifier votre réponse.

Conseil : -Rappeler qu'un composé chiral n'est pas superposable à son image dans un miroir plan (b), par exemple est chiral.

Exercice(27) : Le camphre extrait du bois d'un arbuste d'Extrême-Orient, est employé en médecine depuis plusieurs siècles. Il possède une odeur médicinale très caractéristique. La molécule du camphre naturel est la suivante :



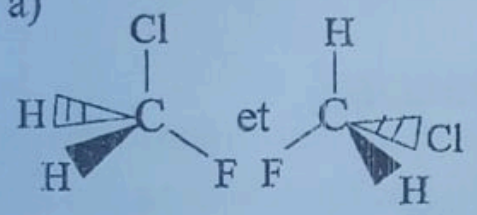
Combien d'atomes de carbone asymétriques comporte-t-elle ?

Exercice(28) : Le pouvoir rotatoire spécifique du glucose $C_6H_{12}O_6$ est $\alpha_0 = +66{,}5°\ dm^{-1}\ g^{-1}\ cm^3$ à 25°C, la longueur d'onde de la lumière monochromatique étant $\lambda = 0{,}5893\ \mu m$ (raie D Na). On introduit 0,25 mole de glucose dans 300 cm^3 d'eau pure. La solution obtenue est versée dans une cuve de longueur interne L = 20 cm, et le faisceau lumineux traverse suivant le sens de la longueur de cette cuve.

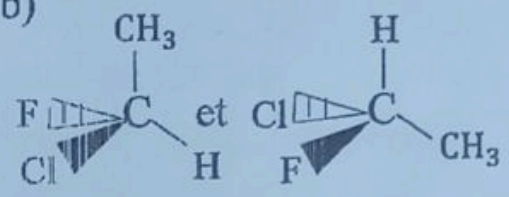
1) De combien et dans quel sens tourne le plan de vibration de cette lumière monochromatique polarisée ?
2) A-t-on utilisé un énantiomère du glucose ou un mélange racémique ?
3) L'énantiomère utilisé est-il dextrogyre ou lévogyre ?
4) A-t-on utilisé l'énantiomère de configuration D ou l'énantiomère de configuration L ?

Exercice(29) : Les paires de structures schématisées ci-dessous correspondent-elles à des couples d'énantiomères ou à des paires de molécules identiques ?

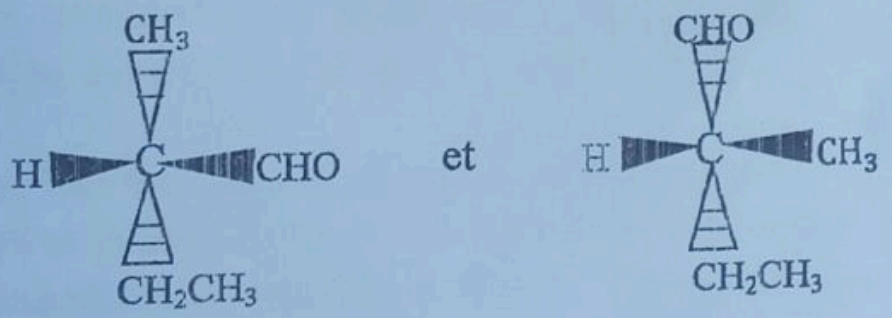
a)



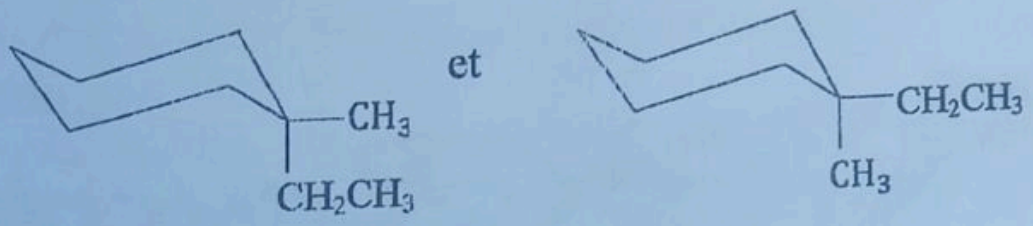
b)



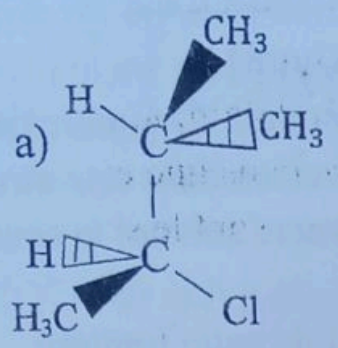
c)



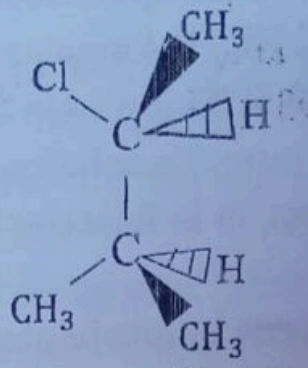
d)

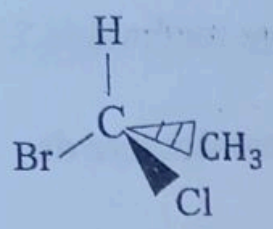


Exercice(30) : Les différentes structures schématisées ci-dessous correspondent-elles à un ou plusieurs corps purs ?
Préciser les relations d'isomérie éventuelles.

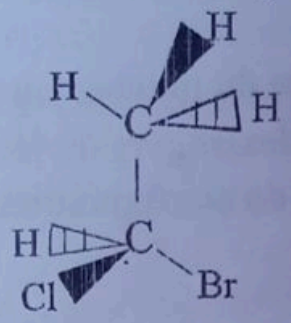
a) 

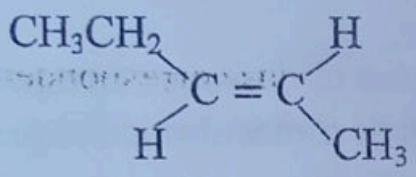
et



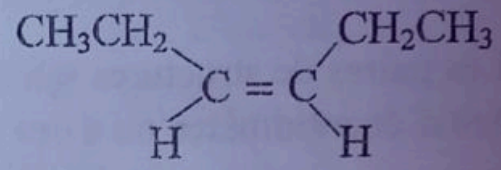
b) 

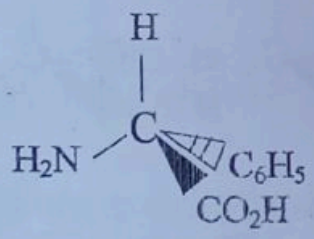
et



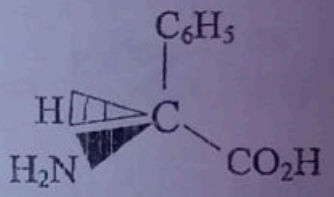
c) 

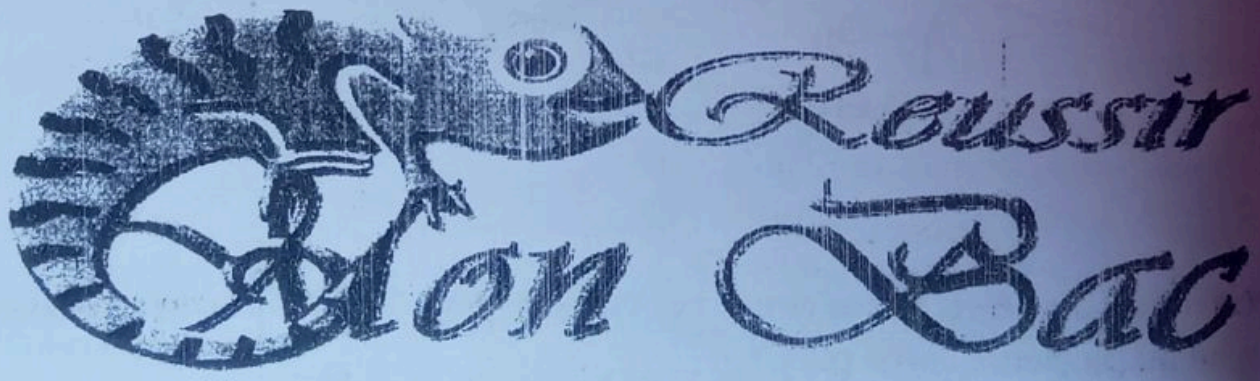
et



d) 

et





B/- Alcools et polyalcools.

Objectifs:

Les élèves doivent être capables de :
- définir et donner des exemples d'alcools;
- indiquer le groupe caractéristiques des alcools ;
- donner les trois classes d'alcools ;
- expliquer la préparation des alcools ;
- écrire et interpréter quelques réactions des alcools : oxydation, estérification…;
- donner des exemples de polyalcools ;
- indiquer les utilisations du glycol et du glycérol.

Essentiel du cours

Introduction:

Les alcools constituent un groupe de composés particulièrement réactifs qui conduisent à des produits d'une grande diversité (alcoolates, esters, alcènes, aldéhydes, cétones, acides carboxylique, nitrates ou phosphates d'alkyle, etc…)

Définition: Les alcools sont des composés organiques comportant un groupe hydroxyle (-OH) lié à un carbone obligatoirement tétragonal. *En outre :* Ce sont des composés organiques oxygénés dérivant des alcanes par le remplacement d'un atome d'hydrogène par le groupement (-OH) appelé groupe hydroxyle.

• Formule générale d'un alcool saturé : **R-OH ou C_nH_{2n+1}-OH**

Exemples : CH_3OH (méthanol)

CH_3-CH_2OH ou C_2H_5OH (éthanol)

NB: Le **carbone fonctionnel**: est l'atome de carbone qui porte le groupe hydroxyle -OH; est également un atome de carbone tétraédrique (tétragonal).

•Classification

On distingue trois classes d'alcools :

si le carbone fonctionnel est lié à un, deux ou trois atomes de carbone, l'alcool correspondant est dit respectivement primaire, secondaire ou ternaire.

Classe	Structure	Formule générale	Groupe fonctionnel
Alcool primaire	$H-C(R)(H)-OH$	$R-CH_2-OH$	$-CH_2OH$
Alcool secondaire	$R_2-C(R_1)(H)-OH$	$R_1-CHOH-R_2$	-CHOH-
Alcool tertiaire	$R_2-C(R_1)(R_3)-OH$	$R_1R_2R_3C-OH$	$>C-OH$

•**Nomenclature** :

Le nom de l'alcool s'obtient en remplaçant la terminaison **"e"** de l'alcane correspondant à la chaîne principale par le suffixe **"ol"**: alcan**e** → alcan**ol**.

La terminaison **"ol"** caractérise un alcool. S'il existe plusieurs positions non équivalentes du groupe hydroxyle sur la chaîne carbonée, il faut préciser par un indice, après le suffixe **ol**, le numéro de l'atome de carbone qui porte le groupe **–OH**. La chaîne carbonée principale est numérotée de telle sorte que cet indice soit le plus petit possible.

Les autres substituants éventuels sont nommés conformément aux règles précédentes.

Exemples:

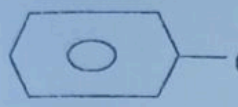
- CH_3-CH_2-OH : éthanol (Alcool primaire)
- $CH_3-CH_2-CH_2-OH$: propan-1-ol (Alcool primaire)
- $CH_3-CHOH-CH_3$: propan-2-ol (Alcool secondaire)
- $CH_3-CH(CH_2-CH_3)-CH_2-OH$: 2-méthylbutan-1-ol (Alcool ternaire)

Les mêmes règles s'appliquent pour nommer les *polyalcools* ou *polyols*. Le nombre de groupes hydroxyle est indiqué par un préfixe : di, tri, … et la position de chaque groupe est précisée par un indice.

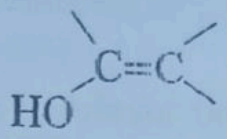
Exemples :

- $HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$: éthanediol-1,2 (nom usuel : éthylène – glycol ou glycol)
- $HO\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}OH$ (propanetriol-1,2,3 (nom usuel : glycérol).
- Il existe des molécules organiques dans lesquelles un groupe **-OH** est lié à un atome de carbone qui n'est pas *tétraédrique.*

Exemples :



(phénol)



(énol)

Ces composés ne font pas partir de la classe des alcools et l'expérience montre qu'ils ont des propriétés chimiques différentes.

•Propriétés physiques des alcools

Les alcools sont moins volatils et beaucoup plus solubles dans l'eau que les alcanes correspondants, ils sont bons solvants. Les alcools ont des températures d'ébullition beaucoup plus élevées que celles des alcanes de masses molaires voisines.

•Quelques propriétés chimiques des alcools

a) Réaction de déshydratation :

$$\underset{\text{Alcool}}{C_nH_{2n+1}\text{-}OH} \xrightarrow{\text{Déshydratation}} \underset{\text{Alcène}}{C_nH_{2n}} + H_2O$$

Exemple : n = 2 → $C_2H_5OH \xrightarrow[350°C]{Al_2O_3} C_2H_4 + H_2O$

Ethanol → Ethène ou Ethylène

b) Réaction de déshydrogénation

- $\underset{\text{Alcool primaire}}{R\text{-}CH_2OH} \xrightarrow{-H_2} \underset{\text{Aldéhyde}}{R\text{-}CHO}$

Exemple : $\underset{\text{Ethanol}}{CH_3\text{-}CH_2OH} \xrightarrow{-H_2} \underset{\text{Ethanal}}{CH_3\text{-}CHO}$

• $R_1\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}R_2 \xrightarrow{-H_2} R_1\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}R_2$

Alcool secondaire — cétone

Exemple: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH_3 \xrightarrow{-H_2} CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3$

butanol-2 — butanone-2

c) Réaction d'estérification

L'action d'un acide carboxylique sur un alcool conduite à un ester.

$$\underset{\text{Acide carboxylique}}{R\text{-}COOH} + \underset{\text{Alcool}}{R\text{-}OH} \rightleftharpoons \underset{\text{Ester}}{R\text{-}COO\text{-}R'} + \underset{\text{eau}}{H_2O}$$

Exemple: $\underset{\text{acide éthanoïque}}{CH_3\text{-}COOH} + C_2H_5OH \rightleftharpoons \underset{\text{éthanoate d'éthyle}}{CH_3\text{-}COO(C_2H_5)} + H_2O$

d) Tous les alcools brûlent totalement dans le dioxygène en donnant du CO_2 et de H_2O

$C_nH_{2n+1}\text{–}OH + \frac{3n}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)\,H_2O$

si n = 2 $C_2H_5OH + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$

e) Réaction avec l'acide nitrique

Acide nitrique (HNO_3), sa formule semi-développée $HO\text{-}NO_2$

$$\underset{\text{alcool}}{R\text{-}OH} + \underset{\text{Acide nitrique}}{HO\text{-}NO_2} \longrightarrow \underset{\text{nitrate d'alkyle}}{R\text{-}O\text{-}NO_2} + H_2O$$

f) Réaction avec le sodium

Les alcools se combinent aux métaux alcalins pour donner des alcoolates.

$$\underset{\text{alcool}}{R\text{-}OH} + \underset{\text{sodium}}{Na} \longrightarrow \underset{\text{alcoolate de sodium}}{R\text{-}ONa} + \frac{1}{2}H_2\nearrow$$

Exemple: • $CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + Na \longrightarrow \underset{\text{éthylate de sodium}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}O^-} + Na^+ + \frac{1}{2}H_2\nearrow$

ou : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + Na \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2ONa + \frac{1}{2}H_2\nearrow$

• $CH_3OH + Na \longrightarrow \underset{\text{méthylate de sodium}}{CH_3ONa} + \frac{1}{2}H_2\nearrow$

g) Réaction avec l'ammoniac

La réaction catalytique des alcools sur l'ammoniac (corps gazeux) conduit aux amines.

$$\underset{\text{Alcool}}{R\text{-}OH} + \underset{\text{ammoniac gazeux}}{NH_3} \longrightarrow \underset{\text{amine}}{R\text{-}NH_2} + H_2O$$

Exemple : $\underset{\text{méthanol}}{CH_3OH} + H\text{-}NH_2 \longrightarrow \underset{\text{méthylamine}}{CH_3\text{-}NH_2} + H_2O$

h) Oxydation ménagée des alcools

*alcools primaires

$$\begin{cases} \underset{\text{Alcool primaire}}{R\text{-}CH_2\text{-}OH} + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[\text{en défaut (ou peu d'oxydant)}]{\text{Oxydant}} H_2O + \underset{\text{Aldéhydes}}{R\text{-}CHO} \\ \underset{\text{Alcool primaire}}{R\text{-}CH_2\text{-}OH} + O_2 \xrightarrow[\text{en excès}]{\text{Oxydant}} H_2O + \underset{\text{Acide carboxylique}}{R\text{-}COOH} \end{cases}$$

Exemple:

$$\underset{\text{(butan-1-ol)}}{CH_3\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2\text{-}OH} + [O] : \begin{cases} \xrightarrow[\text{en défaut (ou peu d'oxydant)}]{\text{Oxydant}} CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHO \text{ (butanal)} \\ \xrightarrow[\text{en excès}]{\text{Oxydant}} \underset{\text{(acide butanoïque)}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH} \end{cases}$$

*alcools secondaires

$$\underset{\text{Alcool secondaire}}{R\text{-}CHOH\text{-}R'} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{Cétone}}{R\text{-}CO\text{-}R'}$$

Exemple:

$$\underset{\text{(butanol-2)}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHOH\text{-}CH_3} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2O + \underset{\text{(butanone)}}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3}$$

*alcools tertiaires

Ils ne s'oxydent pas.

i) Réaction avec l'acide phosphorique

$$\underset{\text{(Alcool)}}{R\text{-}OH} + \underset{\text{(acide phosphorique)}}{H_3PO_4} \longrightarrow \underset{\text{(phosphate d'alkyle)}}{R\text{-}O\text{-}P(OH)_2O} + H_2O$$

*Ethers-oxydes

Essentiel du cours

• **Définition :** les éthers oxydes sont des composés organiques oxygénés comportant deux (2) groupes alkyles fixés sur un atome d'oxygène.

Formule générale : **R-O-R'**

Groupe caractéristique : **-O-**

On peut les classer en :

- éther-oxyde aliphatique (ne renfermant pas de noyau benzénique),
- cyclique,
- non saturés,
- aromatiques.

* On obtient les éthers-oxydes en substituant l'hydrogène des alcools par un groupement alkyle.

$$R\text{-}OH \xrightarrow{-H\,/-R'} R\text{-}O\text{-}R'$$

Exemple : $CH_3\text{-}OH \longrightarrow CH_3\text{-}O\text{-}C_2H_5$

méthanol → méthoxyéthane

• **Nomenclature** :

Le nom d'un éther-oxyde peut être formé de deux façons :

Soit en remplaçant la terminaison "yle**" du nom du plus petit groupe d'alkyle par "**oxy**" suivi du nom de l'alcane correspondant à l'autre groupe alkyle;*

Exemples :

a) $CH_3\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ méthoxyéthane

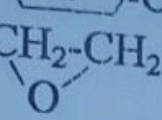
b) $CH_3\text{-}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_3$ méthoxy propane

c) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_3$ éthoxy propane

Soit en faisant suivre "oxyde de**" du nom des deux groupes alkyles liés à l'atome d'oxygène.*

Exemples : a) $CH_3\text{-}O\text{-}CH_3$ oxyde de dimethyle

b) $CH_3\text{-}O\text{-}CH{=}CH_2$ oxyde de methyle et vinyle.

c)  -O-CH_3 oxyde de méthyl phényle

d) CH_2-CH_2 (O) oxyde d'éthyle.

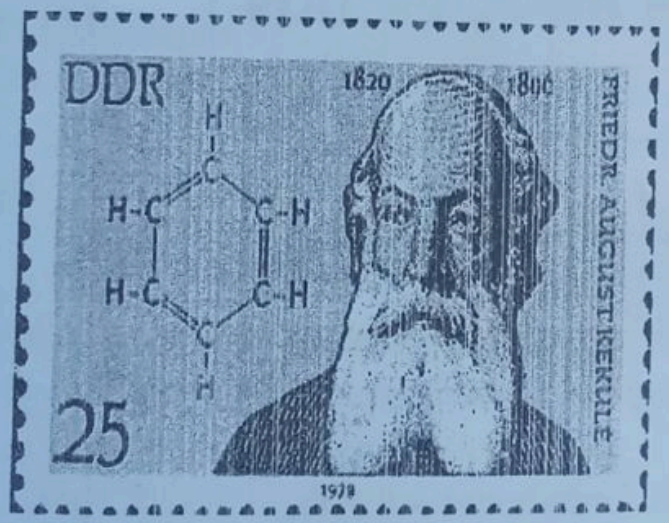
• Les éther-oxydes sont pour la plupart liquides à la température ordinaire, ils sont plus volatiles que les alcools.

Exemple : l'oxyde de d'éthyle vendu en pharmacie sous le nom **éther liquide** est lui aussi un très bon solvant très volatile et inflammable. Il ne peut être utilisé à grande échelle dans l'industrie.

Remarque:

Les éther-oxydes sont des composés relativement inertes chimiquement. Ils sont souvent utilisés comme solvants. Une de leur propriété chimique est l'action de l'acide iodhydrique.

$$CH_3\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + 2HI \rightarrow H_2O + \underset{\text{Iodure de méthane ou iodure de méthyle}}{CH_3I} + \underset{\text{Iodure d'éthane ou iodure d'éthyle}}{CH_3\text{-}CH_2I}$$



Friedrich August Kekulé (1829 – 1896)
Chimiste organicien allemand célèbre pour la découverte de la tétravalence du carbone et la formule développée du benzène.

C-Aldéhydes et Cétones

Objectifs spécifiques

Les élèves doivent être capables de :

- définir et donner des exemples des aldéhydes et cétones;
- indiquer les groupes caractéristiques des aldéhydes et cétones;
- expliquer le caractère réducteur des aldéhydes;
- écrire les réactions d'oxydation des alcools de formule C_4H_9OH en vue de distinguer les trois classes d'alcool.

C-1-Aldéhydes ou Alcanals

Essentiel du cours

Ce sont des composes carbonylés dérivant des alcools primaires par déshydrogénation ou par l'oxydation ménagée (oxydant en défaut).

* Caractérisés par le groupement fonctionnel **–CHO**.

- $R\text{-}CH_2OH \xrightarrow{-H_2} R\text{-}CHO$

  Alcool primaire — Aldéhyde

- $R\text{-}CH_2\text{-}OH + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow[\text{en défaut}]{\text{Oxydant}} H_2O + R\text{-}CHO$

  Alcool primaire — (ou peu d'oxydant) — Aldéhydes

* Formule générale : **R-CHO**

Nomenclature:

- On cherche la chaîne carbonée la plus longue contenant le groupe aldéhyde et on la numérote en attribuant le numéro **1** à l'atome de carbone du groupe carbonyle.
- Le nom de l'aldéhyde s'obtient en ajoutant la terminaison al au nom de l'alcane correspondant à cette chaîne carbonée.

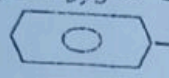
NB: La terminaison " **al**" est caractéristique d'un aldéhyde.

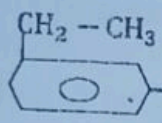
Exemples: a) H-CHO : méthanal

b) CH_3-CHO : éthanal

c) CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CHO : 2-méthyl butanal

d) $(CH_3)_3C$-CH_2-CHO (3,3-dimethyl butanal)

e)  –CHO (phénal ou benzaldéhyde)

f)  –CHO : (3-Ethyl benzaldéhyde) ou (3-Ethyl phényl méthanal)

g) HOC-CH_2-CH_2-CHO (Butanedial-1,4)

h) CH_2=CH-CHO (propenal)

i) CH≡C-CHO (propynal)

Propriétés chimiques des aldéhydes

• *Oxydation ménagée des ialdéhydes*

$$\underset{\text{Aldéhydes}}{R\text{-}CHO} + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow \underset{\text{Acides carboxyliques}}{R\text{-}COOH}$$

Exemple: $$\underset{\text{Éthanal}}{CH_3\text{-}CHO} + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{Pt} \underset{\text{Acide éthanoïque}}{CH_3\text{-}COOH}$$

• *Réaction d'hydrogénation des aldéhydes*

$$\underset{\text{Aldéhyde}}{R\text{-}CHO} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{Alcool primaire}}{R\text{-}CH_2OH}$$

Exemple : $$\underset{\text{Ethanal}}{CH_3\text{-}CHO} + H_2 \xrightarrow{Ni} \underset{\text{Ethanol}}{CH_3CH_2OH}$$

En présence du Nickel l'hydrogène fixe l'aldéhyde en donnant un alcool.

• Le chlore réagit sur l'éthanal en donnant des réactions successives.

$$CH_3\text{-}CHO + Cl_2 \longrightarrow HCl + \underset{\text{Aldéhyde monochloré}}{CH_2Cl\text{-}CHO}$$

$CH_2Cl\text{-}CHO + Cl_2 \longrightarrow HCl + CHCl_2\text{-}CHO$
Aldéhyde dichloré

$CHCl_2\text{-}CHO + Cl_2 \longrightarrow HCl + CCl_3\text{-}CHO$
Aldéhyde trichloré

Usage:

Ils sont utilisés comme antiseptiques (aldéhyde formique, formol, méthanal). Ils servent à fabriquer les matières premières telles que les résines, les aminoplastes, les phénoplastes (Bakélites).

C-2-Cétones ou Alcanones

Les *cétones* sont des composés organiques oxygénés caractérisés par le groupement fonctionnel : **–CO–** ou $-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-$.

Elles dérivent des aldéhydes par le remplacement d'un atome d'hydrogène par un groupement alkyle.

$R\text{-}CHO \xrightarrow{-H/+R'} R\text{-}CO\text{-}R'$

Formule générale: $R-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-R'$ ou $R\text{-}CO\text{-}R'$ (R et R' ≠ H)

Formule brute générale : $\mathbf{C_nH_{2n}O}$

Nomenclature:

On nomme les cétones en remplaçant la terminaison **"e"** des alcanes par **"one"** suivie de l'indice de la position du groupement fonctionnel si nécessaire.

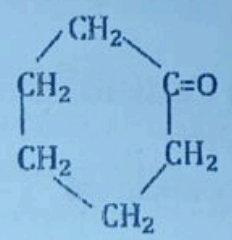
Exemples: a) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (pentan-3-one)

b) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (hexan-3-one)

c) $CH_3\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3$ (5,5-diméthyl hexan-2-one)

d) $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{C_2H_5}{|}}{CH}-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (5-ethyl, 4-methylheptan-3-one)

e) Cyclo hexanone:



Propriétés générales des cétones:

• Les *propriétés réductrices* des cétones sont moins marquées que celles des aldéhydes car les cétones ne réduisent pas les oxydants forts. Elles ne réduisent pas la liqueur de Fehling, le nitrate d'argent ammoniacal (réactif de Tollens).

• Leur *oxydation ménagée* donne un mélange de deux acides ayant chacun moins d'atomes de carbone que la cétone.

Exemple:

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + HCOOH$$

Butanone ou Butan-2-one — acide propanoïque — acide méthanoïque

• L'*hydrogénation* d'une cétone donne l'alcool secondaire qui lui correspond.

Exemple: $CH_3\text{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}\text{-}CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}H\text{-}CH_3$

(propan-2-one) — (propan-2-ol)

• Elles sont dotées d'un pouvoir dissolvant étendu.

Obtention des cétones:

Elle est obtenue par :

- Oxydation catalytique d'un alcool secondaire:

$$R\text{-}CHOH\text{-}R' + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{cat.} H_2O + R\text{-}CO\text{-}R'$$

alcool secondaire — cétone

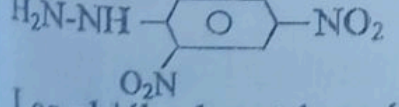
- Déshydrogénation catalytique d'un alcool secondaire:

$$R\text{-}CHOH\text{-}R' \xrightarrow{cat.} H_2 + R\text{-}CO\text{-}R'$$

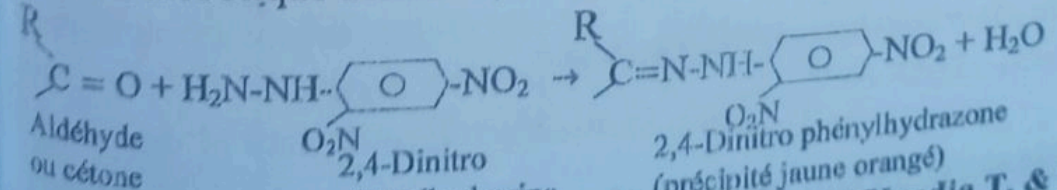
alcool secondaire — cétone

• **Réaction d'identification des aldéhydes et des cétones (propriété commune)**

La *dinitro-2,4 phenylhydrazine* (ou 2,4-D.N.P.H) est une dérivée de l'hydrazine $NH_2\text{-}NH_2$ dont la formule est :



Les aldéhydes et les cétones réagissent avec la 2,4 –D.N.P.H en solution alcoolique acidifiée, selon le bilan :



Aldéhyde ou cétone — 2,4-Dinitro phénylhydrazine — 2,4-Dinitro phénylhydrazone (précipité jaune orangé)

C'est une réaction de condensation avec élimination d'une molécule d'eau. Le produit de la réaction, la *dinitro -2,4 phénylhydrazone,* est toujours solide et apparaît sous la forme d'un *précipité jauge orangé*, insoluble dans le milieu.

•Propriété spécifique

- Action du réatif de schiff

Les **aldéhydes** font virer au **rose** avec le réactif de schiff.

Les **cétones** n'ont aucune action sur ce réactif.

- Action de la liqueur de Fehling

La liqueur de Fehling contient en milieu basique, des ions cuivre (II), sous la forme d'ions complexes avec des ions tartrate que nous noterons Cu^{2+}_{tar}.

Les **aldéhydes** réduisent la liqueur de féhling en donnant un précipité **rouge brique**.

$$\begin{array}{l|l} 2Cu^{2+} + 2OH + 2e^- \rightarrow Cu_2O\downarrow + H_2O & 2 \\ R\text{-}CHO + 3OH \rightarrow R\text{-}COO^- + 2H_2O + 2e^- & 2 \end{array}$$

$$R\text{-}CHO + 2Cu^{2+} + 5OH^- \rightarrow Cu_2O\downarrow + R\text{-}COO^- + 3H_2O$$

Les cétones n'ont aucune action sur la liqueur de Fehling.

-Action du nitrate d'argent ammoniacal (ou réactif de Tollens):

Le nitrate d'argent ammoniacal, encore appélé réactif de Tollens, contient l'ion complexe diammine argent (I) de formule $Ag(NH_3)_2^+$.

$$\begin{array}{c|l} 2 & Ag(NH_3)_2^+ + e^- \rightarrow Ag\downarrow + 2NH_3 \\ 1 & R\text{-}CHO + 3OH^- \rightarrow R\text{-}COO^- + 2H_2O + 2e^- \end{array}$$

$$2Ag(NH_3)_2^+ + R\text{-}CHO + 3OH^- \rightarrow 2Ag\downarrow + 4NH_3 + R\text{-}COO^- + 2H_2O$$

Les cétones n'ont aucune action sur le réactif de tollens.

Conclusion:

Les *aldéhydes* sont des réducteurs par action d'oxydants, ils sont oxydés ***en acides carboxylique :***

$R\text{-}CHO + 3H_2O \rightarrow R\text{-}COOH + 2H_3O^+ + 2e^-$

ou en ion carboxylate :

$R\text{-}CHO + 3OH^- \rightarrow R\text{-}COO\text{-} + 2H_2O + 2e^-$

*** Action de quelques oxydants**

- Le permanganate de potassium en milieu acide

$R\text{-}CH_2OH + KMnO_4 + H_3O^+ \longrightarrow ?$

$$\begin{array}{l|l} 4 & MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 12H_2O \\ 5 & R\text{-}CH_2OH + 5H_2O \rightarrow R\text{-}COOH + 4H_3O^+ \end{array}$$

$$4MnO_4^- + 12H_3O^+ + 5R\text{-}CH_2OH \rightarrow 4Mn^{2+} + 5R\text{-}COOH + 23H_2O$$

- Le bichromate de potassium en milieu acide.

$$R\text{-}CHO + K_2Cr_2O_7 + H_3O^+ \rightarrow ?$$

$$\begin{array}{l|l} 1 & Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 21H_2O \\ 3 & R\text{-}CHO + 3H_2O \rightarrow R\text{-}COOH + 2H_3O^+ + 2e^- \end{array}$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 8H_3O^+ + 3R\text{-}CHO \rightarrow 2Cr^{3+} + 3R\text{-}COOH + 12H_2O$$

*** Tests Caractérisant et différenciant les aldéhydes et les cétones**

Réactifs	Aldéhyde	Cétone
2,4-D.N.P.H	Précipité Jaune	Précipité Jaune
Réactif de Schiff	Couleur rose	-
Liqueur de fehling	Précipité rouge-brique	-
Réactif de Tollens	Miroir d'argent	-

D- Acides Carboxyliques et dérivés (Esters, Chlorures d'acyle, anhydrides d'acide, amides)

Durée: 9^H

Objectifs spécifiques

Les élèves doivent être capables de :

- reconnaitre la structure du groupe carboxyle ;
- nommer les acides carboxyliques ;
- dégager les propriétés essentielles de ces acides ;
- expliquer la formation des chlorures d'acyle ;

- connaitre ce qu'est un anhydride d'acide ;
- expliquer l'estérification et l'hydrolyse d'un ester ;
- expliquer la saponification des esters ;
- donner des exemples de polyesters ;
- expliquer la formation des amides à partir des acides carboxyliques.

Essentiel du cours

D- Acides Carboxyliques

• **Définition** : ce sont les composés organiques contenant deux atomes d'oxygènes liés au même atome de carbone.

- Formule générale :

$$R\text{-}COOH \quad \text{ou} \quad R\text{-}C\begin{matrix}=O\\ OH\end{matrix} \quad \text{ou} \quad R\text{-}CO_2H$$

- Groupe caractéristique : $-C\begin{matrix}=O\\ OH\end{matrix}$ ou $-COOH$ ou $-CO_2H$

- Formule brute générale : $\mathbf{C_nH_{2n}O_2}$

NB : $R = C_nH_{2n+1}$- (*acide saturé*)

- Si le carbone fonctionnel est lié à un groupe alkyle (noté R-), l'*acide* est dit *aliphatique* : R–COOH.

-Si le carbone fonctionnel est lié à un atome de carbone appartenant à un cycle aromatique (noté Ar–), l'*acide* est dit *aromatique* : **Ar**–COOH.

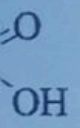
• **Nomenclature, exemples :**

- Pour nomme un acide carboxylique, on recherche tout d'abord la chaine carbonée la plus longue contenant le groupe carboxyle (chaîne principale). Le nom de l'acide s'obtient en faisant suivre le mot acide du nom de l'hydrocarbure correspondant à la chaîne principale. La terminaison **"e"** de l'alcane es remplacée par la terminaison **"oïque"**.

- Si la chaîne principale est ramifiée, les substituants sont énumérés par ordre alphabétique. L'indice 1 est attribué dans tous les cas au carbone fonctionnel du groupe carboxyle.

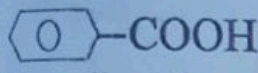
Exemples: • $CH_3-CH_2-CH_2-COOH$ (acide butanoïque)

• $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-COOH$ (acide 2-methyl butanoïque)

•  (acide méthanoïque)

• CH_3-COOH (acide éthanoïque)

• $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-COOH$ (acide 3,3-dimethyl butanoïque)

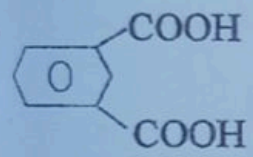
•  ou C_6H_5-COOH (acide benzoïque)

- Les diacides sont des composés dont la molécule renferme deux groupes carboxyles.

La nomenclature est identique à celle des acides monocarboxyliques; on précise simplement la présence des deux groupes **−COOH** par la terminaison **dioïque**.

Exemples : • $HOOC-COOH$ (acide éthanedioïque)

• $HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$ (acide hexanedioïque)

•  Acide benzènedioïque -1, 2(ou acide orthophtalique)

*** Les acides gras insaturés:**

$C_{17}H_{35}-COOH$: Acide stéarique
$C_{17}H_{33}-COOH$: Acide oléique
$C_{17}H_{31}-COOH$: Acide linoléique
$C_{17}H_{29}-COOH$: Acide linolénique
$C_{15}H_{31}-COOH$: Acide palmitique
$C_{11}H_{23}-COOH$: Acide laurique
C_3H_7-COOH : Acide butyrique

•Propriétés physiques:

Les premiers termes de la série homologue sont des monoacides gras saturés qui sont liquides, solubles dans l'eau; ils ont une odeur de vinaigre sauf l'acide en C_4 qui sent le beurre. Les termes C_6-C_{12} sont liquides, plus ou moins visqueux; les termes supérieurs sont solides, insolubles dans l'eau et le CO_2.

•Propriétés chimiques:

* *Avec l'eau :* Les acides carboxyliques sont des acides faibles.

$$R\text{-}COOH + H_2O \rightleftharpoons R\text{-}COO^- + H_3O^+$$

* *Avec les métaux :* Il y a dégagement d'hydrogène.

Exemple: $2CH_3\text{-}COOH + Fe \rightarrow \frac{1}{2}H_2\nearrow + CH_3\text{-}COOFe$

$CH_3COOH + Na \rightarrow \frac{1}{2}H_2\nearrow + CH_3\text{-}COONa$

* *Avec les bases alcalins :* il y a formation des halogénures d'acide (réaction de substitution)

Exemple: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + Br_2 \rightarrow HBr + CH_3\text{-}\underset{\underset{Br}{|}}{C}H\text{-}COOH$

* *Avec les alcools :* il y a formation d'ester.

Exemple:

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons H_2O + CH_5\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}C_2H_5$

•Préparation des acides carboxyliques:

On les obtient par oxydation ménagée des alcools primaires ou des aldéhydes soit par hydrolyse des esters.

* *Avec les alcools primaires:*

$R\text{-}CH_2OH + O_2 \rightarrow H_2O + R\text{-}COOH$

* *Avec les aldéhydes :*

$R\text{-}CHO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow R\text{-}COOH$

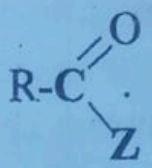
* *Par hydrolyse des esters :*

$R\text{-}COO\text{-}R' + H_2O \rightleftharpoons R\text{-}OH + R\text{-}COOH$

Fonctions dérivées des acides carboxyliques:

Les dérivés des acides carboxyliques regroupent un ensemble de composés organiques dont la formule s'obtient formellement à partir de celle de l'acide **R-COOH** en remplaçant le groupe **–OH** par un groupe d'atomes que nous noterons **–Z**.

* La formule générale d'un dérivé d'acide carboxylique est :

R-COZ ou 

		Groupe caractéristique	Exemple
Fonction dérivée $-C(=O)-Z$	Anhydride d'acide	$-C(=O)-O-C(=O)-$	$CH_3-CH_2-C(=O)-O-C(=O)-CH_2-CH_3$ Anhydride propanoïque
	Chlorure d'acide	$-C(=O)-Cl$	$CH_3-C(=O)-Cl$ Chlolure d'éthanoyle
	Ester	$-C(=O)-O-R'$	$CH_3-C(=O)-O-CH_3$ Ethanoate de méthyle
	Amide	$-C(=O)-N<$	$CH_3-C(=O)-NH_2$ Ethanamide

D-1- Esters

•**Définition** : Les esters sont des composés organiques qui résultent de l'action d'un acide carboxylique sur un alcool (*l'estérification*). *L'hydrolyse d'un ester* est son action sur l'eau : c'est la réaction inverse de l'estérification.

•L'estérification et l'hydrolyse d'un ester sont deux réactions inverses.

L'équation–bilan s'écrit dans le cas générale :

$$\underset{\text{Acide carboxylique}}{R\text{-}COOH} + \underset{\text{Alcool}}{R'\text{-}OH} \underset{\textit{Hydrolyse}}{\overset{\textit{Estérification}}{\rightleftarrows}} \underset{\text{Ester}}{R\text{-}COO\text{-}R'} + \underset{\text{Eau}}{H_2O}$$

- **Formule générale :** R-COO-R' (R et R' Sont des alkyles.)
- **Formule brute générale :** $C_nH_{2n}O_2$

•**Nomenclature**:

Le nom d'un ester s'obtient après décomposition de sa formule en deux parties :

- Le groupe alkyle **R** lié au groupement carboxylique **(-COO-)** porte le nom de l'alcane en remplaçant le **"e"** final par **"oate"**.
- L'autre groupe alkyle **R'** restant se nomme à la suite.

Exemples: • $HCOOCH_3$ (méthanoate de méthyle)

• $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$ (éthanoate de méthyle)

• $CH_5-CH_2-COO-CH_2-CH_3$ (propanoate d'éthyle)

• $CH_3-COO-CH_2-CH_2-CH_3$ (éthanoate de propyle)

• $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-COO-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}-CH_3$

(2-methyl propanoate de 2-methyl propyle)

•**Propriétés des esters usuels**:

- Les esters ne sont pas des électrolytes.
- L'action de l'eau sur un ester s'appelle *hydrolyse*, c'est la réaction inverse de l'estérification.

Exemple:

$$\underset{\textit{Ester}}{CH_3-CH_2-COO-C_3H_7} + H_2O \underset{\text{Estérification}}{\overset{\text{Hydrolyse}}{\rightleftarrows}} \underset{\textit{Ac. carboxylique}}{CH_3-CH_2-COOH} + \underset{\textit{alcool}}{C_3H_7OH}$$

- Quand une base agit sur un ester on obtient du savon c'est la réaction de *saponification*.

Exemple:

$$\underset{\text{ester}}{CH_3-CH_2-COO-C_3H_7} + \underset{\text{base forte}}{NaOH} \rightarrow \underset{\text{alcool}}{C_3H_7OH} + \underset{\text{savon}}{CH_3CH_2COONa}$$

•**Caractéristiques de la réaction d'estérification et d'hydrolyse**

* **Réaction d'estérification**

- Elle a lieu entre un acide carboxylique et un alcool.
- C'est une réaction très lente.
- C'est une réaction limitée : ce qui signifie que la transformation de l'acide carboxylique et de l'alcool en ester n'est pas complète. *La limite d'estérification* est la quantité maximale d'ester présente dans le mélange d'une mole d'acide et d'une mole d'alcool.

Remarque: La limite est indépendante de l'élévation de la

température et de l'apport d'un catalyseur.

- L'estérification est une réaction athermique.

*** Réaction d'hydrolyse :**

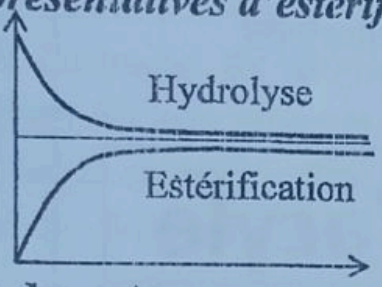
C'est l'inverse de la réaction d'estérification. Elle est lente limitée et athermique.

La limite d'hydrolyse comme la limite d'estérification est indépendante de l'élévation de la température et du catalyseur; cependant ceux-ci permettent de l'atteindre rapidement.

•Equilibre Estérification –hydrolyse

Les deux réactions se limitent mutuellement ce qui conduit à un effet d'équilibre. *L'estérification* et *l'hydrolyse* sont des réactions inverses l'une de l'autre, elle se poursuive simultanément à la même vitesse.

Courbes représentatives d'estérification –hydrolyse



• Obtention des esters:

* R-COOH + R'-OH ⇄ R-COO-R' + H_2O

Ac. carboxylique *Alcool* *Ester*

- *Caractéristiques de cette réaction :* Elle est lente, limitée (on aboutit à un équilibre) et athermique.

* R-C(=O)-Cl + R'-OH → R-COO-R' + HCl

Chlorure d'acyle *Alcool* *Ester*

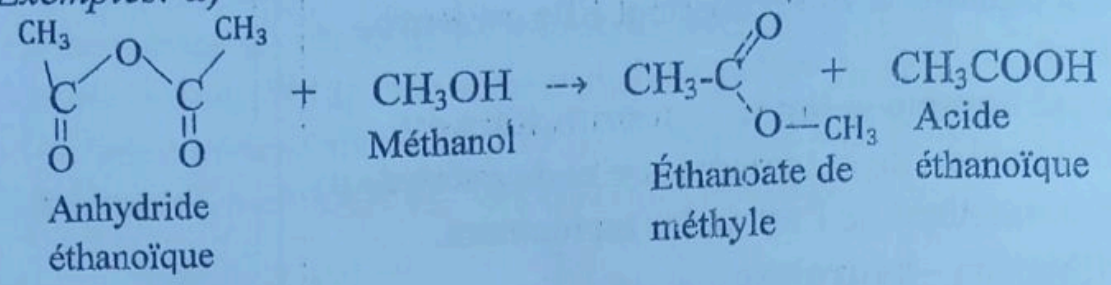
- *Caractéristiques de cette réaction :* Elle est rapide, totale et exothermique.

*R-C(=O)-O-C(=O)-R + R'-OH → R-COO-R' + R-COOH

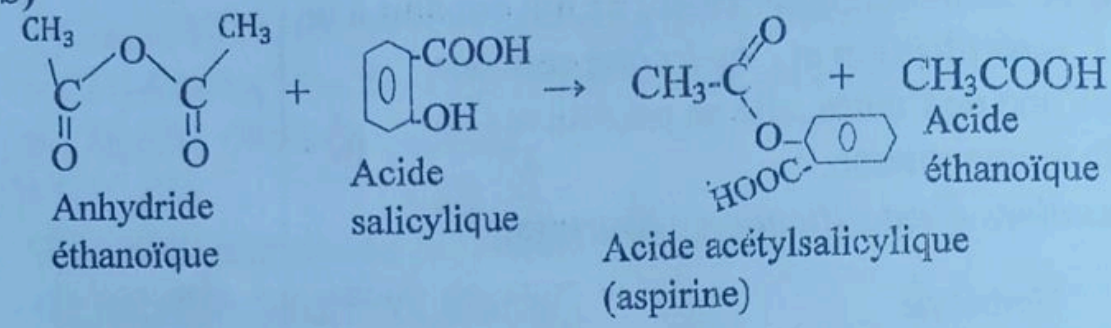
Anhydride d'acide *Alcool* *Ester* *Ac. carboxylique*

- *Caractéristiques de cette réaction :* Elle est rapide, totale et exothermique.

Exemples: **a)**



b)



D-2- Chlorures d'acyle

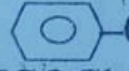
Ce sont des composés organiques dérivant des acides carboxyliques par le remplacement du groupe hydroxyle –OH par le groupe –Cl.

- **Formule brute générale :** $C_nH_{2n-1}OCl$ avec $n \geq 1$

- **Formule générale:** $R-C(=O)-Cl$ ou RCOCl.

- **Groupe caractéristique :** $-C(=O)-Cl$ ou –COCl.

- **<u>Nomenclature</u>**: Le nom d'un chlorure d'acyle dérive du nom de l'acide correspondant : le mot ***acide*** est remplacé par l'expression ***chlorure de*** et de la terminaison ***–oïque*** par la terminaison ***–oyle***.

Exemples :
- CH_3-COCl : Chlorure d'éthanoyle
- CH_3-CH_2-COCl : Chlorure de propanoyle
- CH_3-CH(CH_3)-COCl : Chlorure de 2-méthyl propanoyle
-  –COCl : le chlorure de benzoyle
- HCOCl : chlorure de méthanoyle

•Préparation (ou obtention à partir des acides carboxyliques)

Les chlorures d'acyle n'existent pas à l'état naturel . Ils sont préparés à partir des acides carboxyliques par l'action d'un réactif « *chlorurant* » tel que le ***chlorure de thionyle*** $SOCl_2$ ou le ***pentachlorure de phosphore*** PCl_5.

$$RCOOH \xrightarrow[SOCl_2]{PCl_5} RCOCl$$

ou :

Les équations-bilans de ces réactions sont :

* $RCOOH + PCl_5 \rightarrow HCl\uparrow + RCOCl + POCl_3$
* $RCOOH + SOCl_2 \rightarrow HCl\uparrow + SO_2\uparrow + RCOCl$

• Propriétés:

- Les principaux chlorures d'acyle sont liquides à la température ordinaire. Ils réagissent sur l'eau de façon rapide, totale, exothermique et souvent violente; cette hydrolyse conduit à l'acide correspondant et s'accompagne d'un dégagement de chlorure d'hydrogène :

$$R\text{-}C(=O)Cl + H_2O \rightarrow R\text{-}C(=O)OH + HCl\nearrow$$

C'est cette réaction sur l'eau qui rend les chlorures d'acyles lacrymogènes et très irritants pour les muqueuses et la peau; il convient donc de ne les manipuler que sous la hotte et avec du matériel sec, des gants et des lunettes.

- Les chlorures d'acyle sont très réactifs; ils permettent de synthétiser facilement des esters et des amides. Cependant, leur coût de fabrication est tel qu'ils ne sont guère utilisés à l'échelle industrielle que pour quelques synthèses pharmaceutiques.

D-3- Anhydride d'acide

- **Formule générale : R-CO-O-CO-R** ou **$(RCO_2)O$** (les deux R sont des alkyles).
- **Formule brute générale : $C_nH_{2n-2}O_3$** avec $n \geq 2$
- **Groupe caractéristique :** -CO-O-CO- ou $-(CO)_2O-$.

• **Obtention à partir des acides carboxyliques**

un anhydride d'acide résulte formellement de la perte ou de l'élimination d'une molécule d'eau entre deux molécules d'acide carboxylique. En pratique, la réaction nécessite une température élevée et un déshydratant énergique tel que l'oxyde de phosphore P_4O_{10} :

$$\mathbf{R\text{-}COOH + R\text{-}COOH \xrightarrow[700°C]{P_4O_{10}} R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R + H_2O}$$

*Un *anhydride* peut être obtenu par déshydratations :
-Intermoléculaire d'un monoacide carboxylique.
-Intermoléculaire d'un diacide carboxylique dont les deux groupes –COOH sont suffisamment proches.

• **Nomenclature**:

L'anhydride contient deux fois la chaîne carbonée de l'acide dont il provient et deux atomes de carbone fonctionnels.
Son nom s'obtient en remplaçant, dans celui de l'acide, le mot ***acide*** par le mot ***anhydride***.

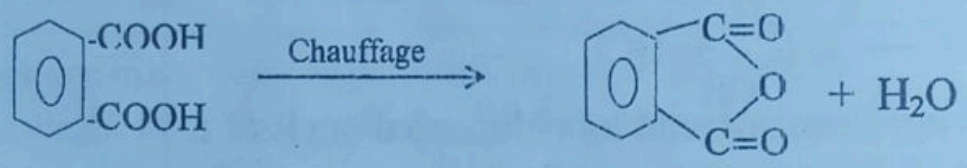
Exemples :

• $2CH_3\text{-}COOH \xrightarrow{P_4O_{10}} CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3 + H_2O$

acide éthanoïque anhydride éthanoïque

• $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$: anhydride propanoïque

•



Acide orthophtalique anhydride phtalique

Remarque:

- Il existe des anhydrides dits mixtes s'obtiennent de façon détournée par action d'un chlorure d'acyle sur un carboxylate de sodium, chacun apportant l'une des deux chaînes carbonées de l'anhydride mixte :

$$\mathbf{R\text{-}COCl + R'\text{-}COONa \rightarrow R\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}R' + NaCl}$$

Leurs noms dérivent de ces deux acides dont-ils comportent les chaînes carbonées. Il en est ainsi, par exemple, de l'anhydride éthanoïque et propanoïque : $CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$.

- Dans le cas de certains diacides, la déshydratation peut être intramoléculaire si les deux groupes -COOH sont suffisamment proches l'un de l'autre dans l'espace.

Elle conduit dans ce cas à un anhydride cyclique et la réaction est plus facile, un simple chauffage suffit : c'est réaction n'est pas possible avec un diacide tel que l'acide paraphtalique

HOOC-⟨⬡⟩-COOH dans lequel les deux groupes carboxyles sont trop éloignés l'un de l'autre. Il n'existe pas d'anhydrides provenant de cet acide.

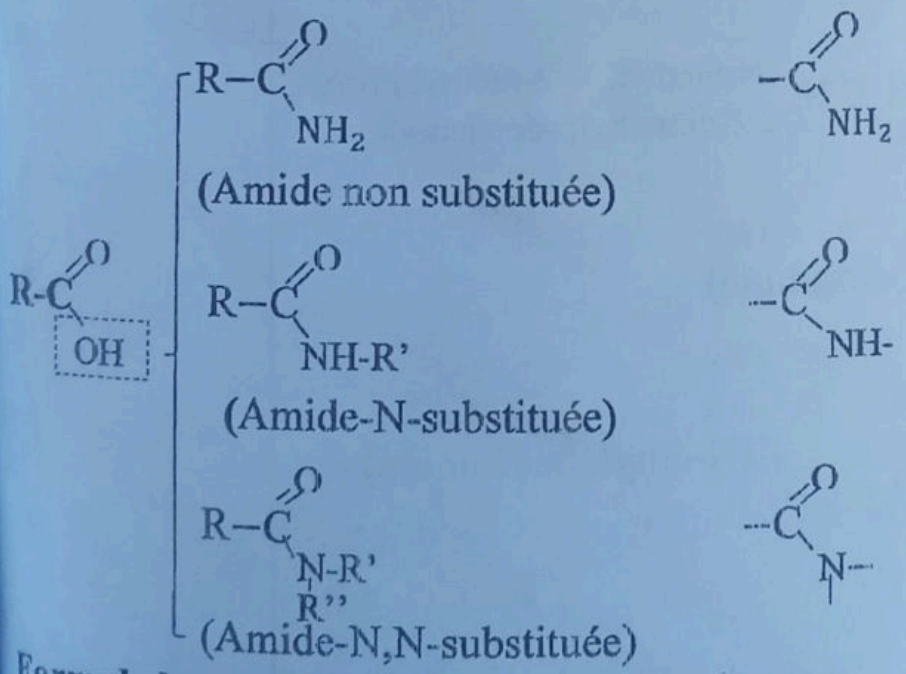
• **Propriétés**:

- Liquides ou solides à la température ordinaire, les anhydrides d'acide sont, eux aussi, irritants. Leur réaction avec l'eau, relativement lente, provoque le retour à l'acide. L'équation de cette hydrolyse s'écrit: $(R\text{-}CO)_2O + H_2O \longrightarrow 2R\text{-}COOH$.
- Comme les chlorures d'acyle, les anhydrides d'acide permettent la synthèse d'esters et d'amides avec de bons rendements. Les utilisations industrielles de l'anhydride phtalique pour fabriquer les résines glycérophtaliques ou de l'anhydride éthanoïque pour fabriquer l'aspirine sont très importantes.

D-4- Amides

•**Définition:** Les amides dérivent des acides carboxyliques par le remplacement du groupe -OH par un groupe $-NH_2$; -NH-R' ; -N-R'.

Formules générales **Groupes caractéristiques**



Formule brute générale : $C_nH_{2n+1}NO$ avec $n \geq 1$.

• **Nomenclature**

Le nom d'une amide dérivée de celui de l'acide carboxylique correspondant par la suppression du mot acide et le remplacement de la terminaison **"oïque"** par **"amide"**.

NB : Lorsque l'atome d'azote est lié à des groupes **"alkyle"** ou **"aryl"** le nom de l'amide est précédé de la mention **N-alkyl** ou **N –aryl**.

Exemples :

• $H-C(=O)-NH_2$ (méthanamide)

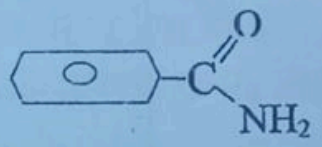
• $CH_3-C(=O)-NH_2$ (éthanamide)

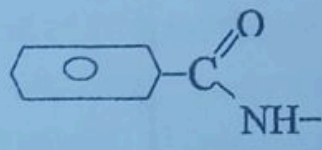
• $\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}H_2-\overset{1}{C}(=O)-NH_2$ (propanamide)

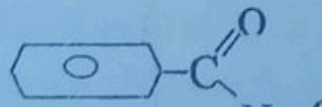
• $CH_3-CH(CH_3)-C(=O)-NH_2$ (methyl propanamide)

• $CH_3-CH_2-C(=O)-NH-C_6H_5$ (N-phényl, propanamide)

• $CH_3-C(CH_3)_2-C(=O)-N(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$ (N-méthyl, N-2-méthyl propyl, 2,2-diméthylpropanamide)

•  (benzamide)

•  $NH-CH_2-CH_3$ (N-éthyl, benzamide)

•  $N(CH_3)-CH_3$ (N, N-diméthyl, benzamide)

• $CH_3-CH_2-CH_2-C(=O)-N(CH_3)-C_6H_5$ (N-méthyl, N-phényl butanamide)

• **Préparation des amides**

On les prépare soit par déshydratation d'un carboxylate d'ammonium, soit par action d'un chlorure d'acyle sur les amines.

- Par déshydration d'un carboxylate d'ammonium

Le carboxylate d'ammonium résulte de l'action de l'ammoniac sur les acides carboxyliques. Sous l'effet de la chaleur le carboxylate d'ammonium se décompose selon l'équation :

$$R-C(=O)-OH + NH_3 \rightarrow R-C(=O)-ONH_4$$

(Carboxylate d'amonium)

$$R-C(=O)-ONH_4 \xrightarrow{t°c\ élevée} R-C(=O)-NH_2 + H_2O$$

(Amide)

- Par action d'un chlorure d'acyle sur les amines.

** Action d'un chlorure d'acyle sur l'ammoniac :*

$$R-C(=O)-Cl + NH_3 \rightarrow R-C(=O)-NH_2 + HCl$$

Amide non substituée

** Avec les amines primaires :*

$$R_1-C(=O)-Cl + R_2-NH_2 \rightarrow R_1-C(=O)-NH-R_2 + HCl$$

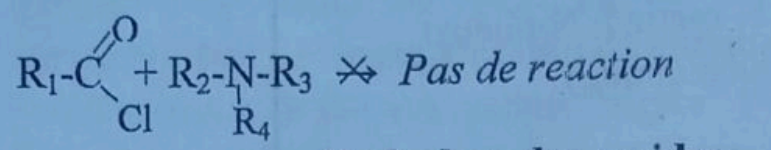
Amide N- substituée

** Avec les amines secondaires :*

$$R_1-C(=O)-Cl + R_2-NH-R_3 \rightarrow R_1-C(=O)-N(R_2)-R_3 + HCl$$

Amide N, N- substituée

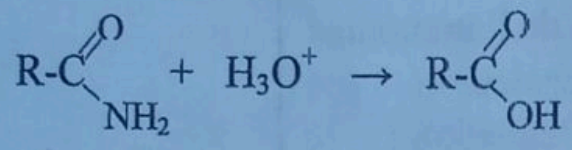
** Avec les amines tertiaires :*



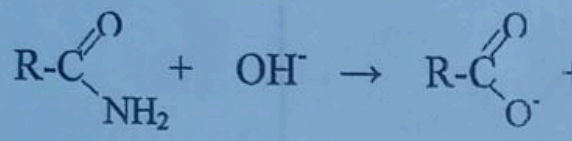
• **Hydrolyse des amides**

Malgré sa grande stabilité, le groupe amide peut être détruit par un chauffage prolongé, soit en milieu acide, soit en milieu basique.

- En milieu acide :



- En milieu basique :



• **Polyamides**

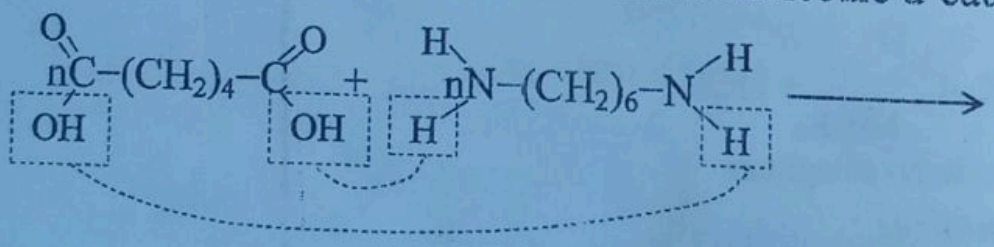
Définition : Ce sont des composés macromoléculaires obtenus par la polycondensation d'un diacide sur une diamine.

Diamine + Diacide → polyamide + molécules simples (H_2O, HCl, NH_3, ...) ou par la *polymérisation d'un acide-α-aminé sur lui-même.*

- Préparation des nylons :

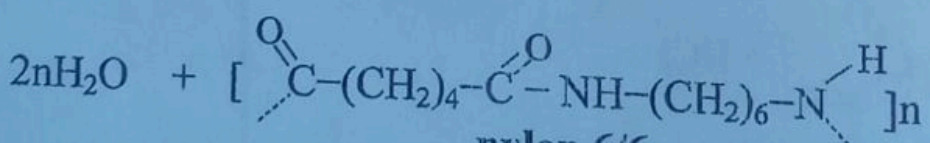
** Préparation du nylon 6/6*

L'action de l'hexane diamine -1, 6 sur l'acide hexanedioïque conduit au nylon 6/6 et à l'élimination de molécule d'eau.



n : est le nombre molécules.

$n = \frac{M_{polymère}}{M_{motif}}$



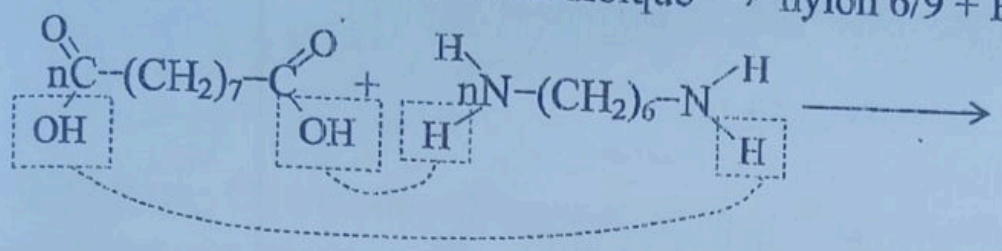
nylon 6/6

Formule abrégée : $[-(CH_2)_4-C(=O)-NH-(CH_2)_6-]n$

Motif : $-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_6-$

* *Préparation du nylon 6/9*

Hexanediamine + acide hexanedioique → nylon 6/9 + H_2O



$$2nH_2O + [\,C-(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_6-N\,]n$$

nylon 6/9

Formule abrégée : $[-(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_6-]n$

Motif : $-(CH_2)_7-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_6-$

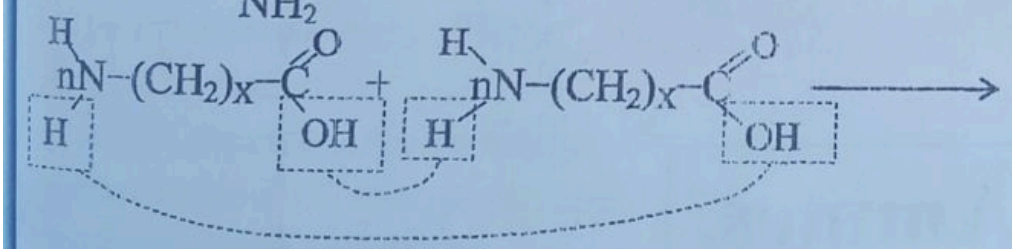
* **Polyamides obtenues par polymérisation**

Rappel : *polymérisation*

Définition : La polymérisation est une réaction de polyaddition de plusieurs molécules identiques (monomères) qui conduit à la formation d'un composé macromoléculaire appelé polymère.

La polymérisation d'un acide –α–aminé sur lui-même conduit à la formation des polyamides.

$R-\underset{NH_2}{CH}-COOH$ ou $H_2N-(CH_2)_X-COOH$

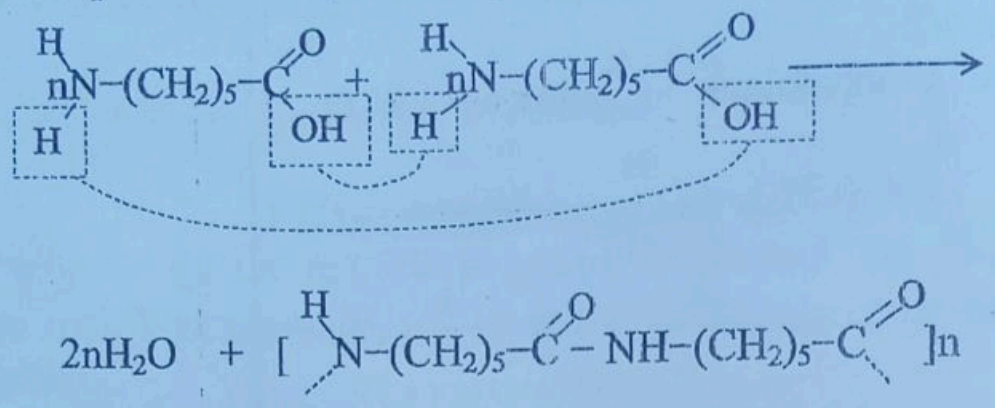


$$2nH_2O + [\,N-(CH_2)_X-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_X-C\,]n$$

Formule abrégée : $[-(CH_2)_X-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH]n$

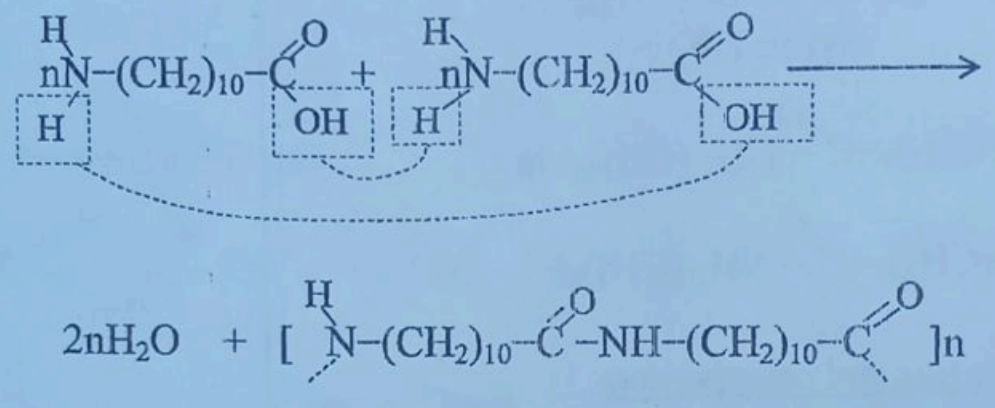
Motif : $-(CH_2)_X-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-$

* *Préparation du nylon 6 ou perlon : X=5 →*



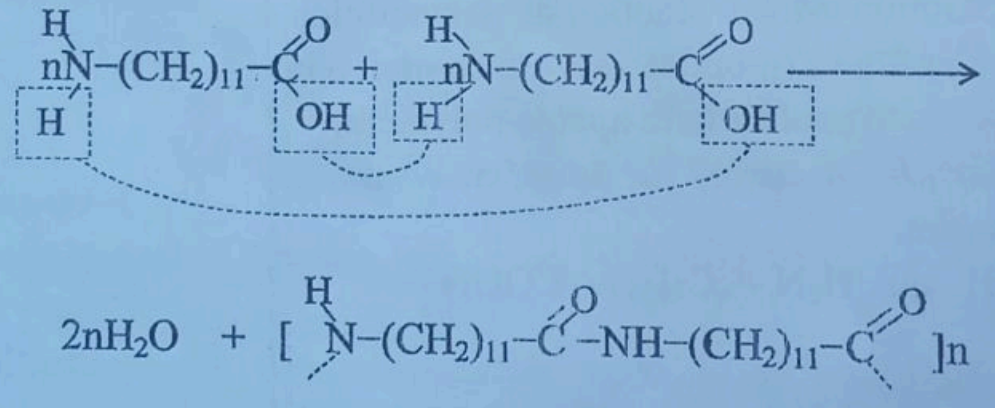
$$2nH_2O + [\,N-(CH_2)_5-C(=O)-NH-(CH_2)_5-C(=O)\,]_n$$

* *Préparation du nylon 11 ou rilson : X=10 →*



$$2nH_2O + [\,N-(CH_2)_{10}-C(=O)-NH-(CH_2)_{10}-C(=O)\,]_n$$

* *Préparation du nylon 12 : X=11 →*



$$2nH_2O + [\,N-(CH_2)_{11}-C(=O)-NH-(CH_2)_{11}-C(=O)\,]_n$$

E/- Amines.

Durée: (3h)

Objectifs spécifiques: *les élèves doivent être capables de :*

- Définir une amine ;
- Distinguer les trois classes d'amines ;
- Expliquer la basicité des amines ;
- Distinguer centre nucléophile et centre électrophile ;

Essentiel du cours

• **Définition:** Ce sont des composés organiques azotées dérivant de l'ammoniac par le remplacement des atomes d'*hydrogène* par des groupes *alkyles* ou *aryles*.

$$NH_3 : \begin{cases} R-NH_2 \text{ (Amine } 1^{\text{aire}}) \\ R-NH-R' \text{ (Amine } 2^{\text{aire}}) \\ R-N-R' \text{ (Amine } 3^{\text{aire}}) \end{cases}$$

• **Classification:**

On distingue (3) classes d'amines :

a) Amine primaire :

Une amine est dite primaire lorsque l'atome d'azote est directement lié à un seul groupe hydrocarboné.

Formule générale : $R-NH_2$

Groupe caractéristique : $-NH_2$

b) Amine secondaire :

Une amine est dite secondaire lorsque l'atome d'azote est directement lié à deux groupes hydrocarbonés.

Formule générale : R–NH–R'

Groupe caractéristique : –NH–

c) Amine tertiaire:

Une amine est dite tertiaire lorsque l'atome d'azote est directement lié à (3) groupes hydrocarbonés.

Formule générale : R–N(R'')–R'

Groupe caractéristique : –N–

***Formules brutes générales :**

- ***Amines aliphatiques:*** $C_nH_{2n+3}N$
- ***Amines aromatiques:*** $C_{n+6}H_{2n+7}N$

• **Propriétés acido-basiques:**

Une amine dans l'eau est particulièrement dissociée en donnant les ions hydroxydes OH^-.

En somme toutes les amines sont des bases faibles dans l'eau.

* $R\text{-}NH_2 + H_2O \rightleftharpoons OH^- + R\text{-}NH_3^+$

Exemple: $CH_3\text{-}NH_2 + HOH \rightleftharpoons OH^- + CH_3\text{-}NH_3^+$

* $R\text{-}NH\text{-}R' + HOH \rightleftharpoons OH^- + R\text{-}NH_2^+\text{-}R'$

Exemple : $CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3 + HOH \rightleftharpoons OH^- + CH_3\text{-}NH_2^+\text{-}CH_3$

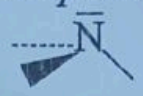
* $R\text{-}\underset{R''}{N}\text{-}R' + HOH \rightleftharpoons OH^- + R\text{-}\underset{R''}{NH^+}\text{-}R'$

Exemple : $CH_3\text{-}\underset{CH_3}{N}\text{-}CH_3 + HOH \rightleftharpoons OH^- + CH_3\text{-}\underset{CH_3}{NH^+}\text{-}CH_3$

• **Structure et propriétés physiques:**

Dans les amines comme dans l'ammoniac, l'atome d'azote possède (3) doublets liant et un doublet non liant. Il se trouve au centre d'une pyramide (*structure tétraédrique*).

Représentation en perspective ou spatiale (ou de Gram) :



Les amines ont une structure pyramidale.

Les températures de fusion et d'ébullition des amines primaires et secondaires sont supérieures à celles des alcanes de même masse molaire. Comme l'ammoniac, les amines ont une odeur désagréable.

• **Propriétés nucléophiles sont :**

Les réactifs nucléophiles sont des réactifs amateurs de noyaux c'est-à-dire les espèces attirées par les domaines appauvris en électron et donc porteur d'une charge partielle positive. Les réactifs nucléophiles sont donc constituées par :

- des anions OH^- ; CN^- ; I^- …
- soient par des molécules neutres NH_3; H_2O; R-OH ; … et aussi des amines.

Les propriétés nucléophiles des amines sont dues au doublet

d'électron non liant porté par l'atome d'azote.

• **Réaction d'Hofman'n**

Elle permet de synthétiser les différentes classes d'amine, mais elle présente l'inconvénient de ne pas être sélective. Elle conduit à des réactions successives appelées : réaction d'Hofman'n.

L'action d'un iodoalcane sur une amine primaire conduit à un mélange d'amine.

$$R_2\text{-}I + \underset{\textit{Amine 1}^{aire}}{R_1\text{-}NH_2} \rightarrow HI + \underset{\textit{Amine 2}^{aire}}{R_1\text{-}NH\text{-}R_2}$$

$$R_3\text{-}I + R_1\text{-}NH\text{-}R_2 \rightarrow HI + \underset{\textit{Amine 3}^{aire}}{R_1\text{-}\underset{\underset{R_3}{|}}{N}\text{-}R_2}$$

$$R_4\text{-}I + R_1\text{-}\underset{\underset{R_3}{|}}{\overset{-}{N}}\text{-}R_2 \rightarrow I^- + \underset{\textit{ion quaternaire}}{R_1\text{-}\underset{\underset{R_3}{|}}{\overset{\overset{R_4}{|}}{N^+}}\text{-}R_2}$$

Exemple :

$$CH_3\text{-}I + CH_3\text{-}NH_2 \rightarrow HI + CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3$$

$$CH_3\text{-}I + CH_3\text{-}NH\text{-}CH_3 \rightarrow HI + CH_3\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}\text{-}CH_3$$

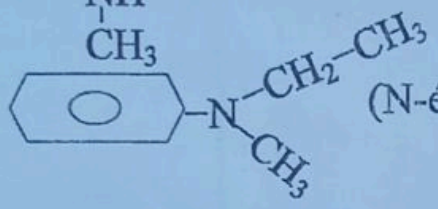
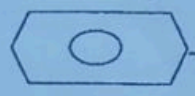
$$CH_3\text{-}I + CH_3\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{-}{N}}\text{-}CH_3 \rightarrow I^- + CH_3\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{N^+}}\text{-}CH_3$$

• **Nomenclature**

Le nom de l'amine s'obtient à partir de l'alcane correspondant en remplaçant le **"e"** final des alcanes par **"amine"** suivit du numéro de l'atome de carbone porteur du groupe $-NH_2$ (le carbone porteur du groupe $-NH_2$ doit avoir l'indice le plus petit.)

NB : *Pour les amines secondaires et tertiaires on recherche d'abord celui des groupes alkyles **R, R', R''** qui possède la chaîne la plus longue et l'on forme à partir de cette chaîne, le nom de l'amine primaire correspondante. Les noms des autres groupes alkyles (ou carbonés) liés à l'atome d'azote sont mentionnés devant celui de l'amine précédés de la lettre N pour indiquer (ou identifier) qu'ils sont liés à l'atome d'azote.*

Exemples: (1) – Nommons:

- CH_3-NH_2 (méthanamine)
- $CH_3-CH_2-NH_2$ (éthanamine)
- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (butan-1-amine)
- $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ (propan-1-amine)
- $CH_3-C(CH_3)(NH_2)-CH_3$ (2-méthyl propan-2-amine)
- $CH_3-CH_2-N(CH_2-CH_2-CH_3)-CH_3$ (N-éthyl, N-méthyl, propan-1-amine)
- $CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-CH_3$ (3-methyl butan-2-amine)
- $CH_3-CH(NH-CH_3)-CH_3$ (N-méthyl, propan-2-amine)
-  (N-éthyl, N-méthyl, Aniline)
- (Aniline ou phénylamine)
- $CH_3-CH(NH_2)-CH(CH_2-CH_3)-CH_3$ (3-méthyl pentan-2-amine)
- $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$ (N-éthyl, éthanamine)
- $CH_3-CH(NH_2)-CH_3$ (propan-2-amine)
- $CH_3-CH(CH_2-CH(NH_2)-CH3)-CH_2-CH_3$ (4-méthyl hexan-2-amine)
- $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$ (2-méthyl propan-1-amine)
-  (N-éthyl, Aniline)
- $CH_3-N(CH_3)-CH_3$ (N, N diméthyl, méthanamine)
- $CH_3-NH-CH_3$ (N-méthyl, méthanamine)

- $CH_3-CH_2-CH_2-NH-CH(CH_2-CH_3)(CH_2-CH_2-CH_3)$ (N-propyl, hexan-3-amine)
- $CH_3-CH_2-NH-CH_3$ (N-méthyl; éthanamine)
- $CH_3-CH(N(CH_3)-CH_2-CH_3)-CH_2-CH_3$ (N-ethyl, N-methyl, butan-2-amine)
- $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_3$ (N-ethyl, propan-1-amine)

2

Ecrire les formules semi-développées et préciser la classe des amines suivantes:

a) Butan-1-amine
b) N-ethyl, éthanamine
c) heptanediamine-2,5
d) 3-méthyl hexan-3-amine
e) N-méthyl hexan-3-amine
f) N-2-méthyl propyl, 3-méthyl butan-2-amine)
g) N-éthyl, N-méthyl-2 propyl, 3,3-diméthylbutan-1-amine)

Réponses:

a) $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (Amine 1^{aire})

b) $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$ (Amine 2^{aire})

c) $CH_3-CH(NH_2)-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-CH_2-CH_3$ (Diamine 1^{aire})

d) $CH_3-CH_2-CH_2-C(CH_3)(NH_2)-CH_2-CH_3$ (Amine 1^{aire})

e) $CH_3-CH_2-CH(NH-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$ (Amine 2^{aire})

f) $CH_3-CH(NH-CH(CH_3)-C(CH_3)_2-CH_3)-CH_3$ (Amine 2^{aire})

g) $CH_3-CH(N(CH_2-CH_3)-C(CH_3)_2-CH_3)-C(CH_3)_2-CH_3$ (Amine 3^{aire})

F/- Acides-α-aminés et Protéines.

Durée: (6h)

Objectifs Spécifiques: *les élèves doivent être capables de :*

- Définir les acides α aminés ;
- Donner les principaux acides-α-aminés ;
- Définir une liaison peptidique ;
- Passer des dipeptides aux polypeptides ;
- Définir une réaction de polycondensation et savoir l'appliquer à la formation d'un polypeptide ;
- Définir une protéine ;
- Saisir le processus d'hydrolyse des lipides dans les organismes vivants ;
- Dégager l'importance des protéines et des polypeptides.

Essentiel du cours

• **Définition:** Les acides–α–aminés sont des composés organiques bifonctionnels renfermant à la fois le groupement carboxyle (–COOH) et le groupe amine.(–NH_2).

De formule générale : $R-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$ R = radical alkyle ou résidu.

Groupe caractéristique : $-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-COOH$

• **Présentation**

Dans l'organisme vivant il existe environ 150 acides-α-aminés dont 20 sont essentiels, nécessaires à édifiés la construction des protéines humaines et des polypeptides.

Parmi les 20, 8 ne peuvent être synthétisés par l'organisme humain : valine, leucine, Isoleucine, phénylalanine, thréonine, lysine, tryptophane, méthionine, qui doivent être apportés dans la nourriture.

• Chiralité – configuration D et L

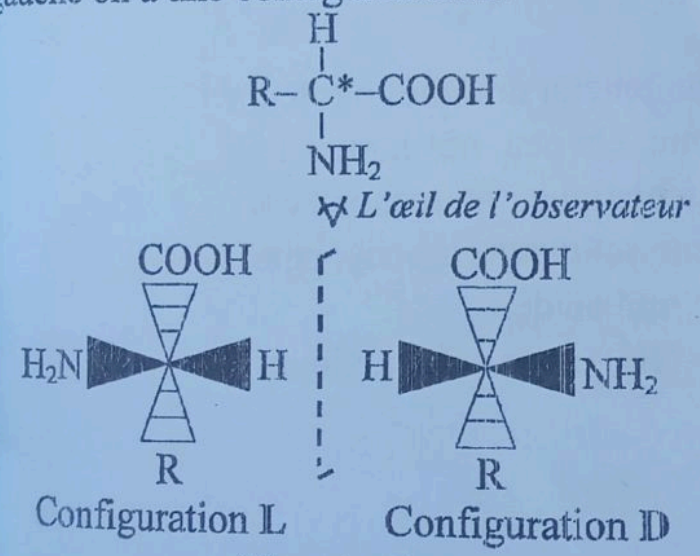
Tous les acides –α–aminés possèdent des atomes de carbone asymétrique à l'exception de la glycine ($CH_2(NH_2)$-COOH) qui n'en possède pas.

Donc toutes les molécules d'acides- α-aminés sont chirales; car le carbone en α est asymétrique.

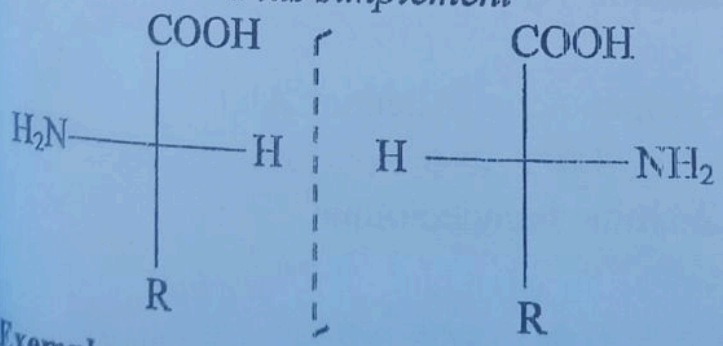
• Représentation de Fisher

Elle est souvent utilisé en Biochimie par les biologistes; elle permet de simplifiée la représentation en perspectives des acides–α–aminés.

Elle consiste à projeter le squelette principal de façon verticale, au sommet le groupement le plus oxydé, et dans le plan horizontal, on place les autres groupements portés par le carbone asymétrique. Si dans le plan horizontal le groupe caractéristique est placé à droite on a une configuration D; si dans le plan horizontal le groupe caractéristique est placé à gauche on a une configuration L.

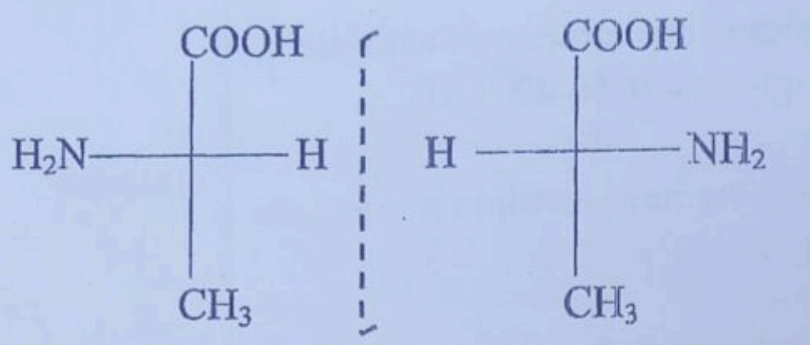


Plus simplement



Exemple :

Alanine: Ala (*acide amino-2 propanoïque*) $CH_3-\overset{*}{C}H(NH_2)-COOH$



L-Alanine (L-Ala) D-Alanine (D-Ala)

NB : La lettre **D** est la 1ère du mot latin **Dexter** signifiant « qui est droite » tan-disque **L** vient du latin **Laevus** signifiant « qui est à gauche».

Ces deux lettres ne sont pas mises comme on le croit pour dextrogyre et lévogyre.

Il n'y a pas de relation entre l'appartenance d'un acide–α–aminé à la série (D) ou (L) et son caractère dextrogyre ou lévogyre noté (+) ou (-).

- **Nomenclature**

Les acide–α–aminés naturels sont en général désignés par leurs noms courants employés en biochimie. On peut néanmoins leur appliquer aussi la nomenclature systématique : on recherche le nom de l'acide carboxylique de même squelette carboné, puis on intercale le mot amino-2 après le mot acide.

Dans un acide–α–aminé, le groupe $-NH_2$ est en effet toujours porté par l'atome de carbone n°2.

Exemples :

- $\underset{NH_2}{CH_2}-COOH$: acide 2-amino éthanoïque (Glycine : Gly)
- $CH_3-\underset{NH_2}{CH}-COOH$: acide 2-amino propanoïque (Alanine : Ala)
- $HOOC-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COOH$: acide 2-amino butanedioïque
- $CH_3-\underset{CH_3}{CH}-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COOH$: acide 2-amino, 4-méthyl pentanoïque ou (leucine : Leu)

• Chiralité – configuration D et L

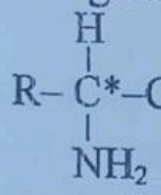
Tous les acides –α–aminés possèdent des atomes de carbone asymétrique à l'exception de la glycine ($CH_2(NH_2)$-COOH) qui n'en possède pas.

Donc toutes les molécules d'acides- α-animés sont chirales; car le carbone en α est asymétrique.

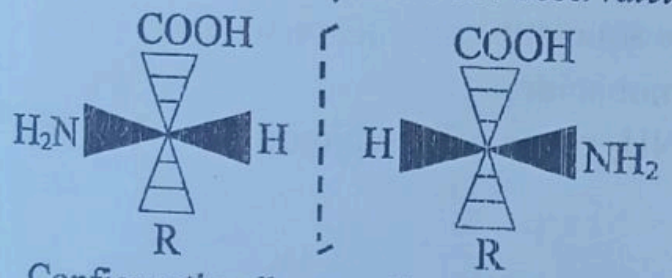
• Représentation de Fisher

Elle est souvent utilisé en Biochimie par les biologistes; elle permet de simplifiée la représentation en perspectives des acides–α–aminés.

Elle consiste à projeter le squelette principal de façon verticale, au sommet le groupement le plus oxydé, et dans le plan horizontal, on place les autres groupements portés par le carbone asymétrique. Si dans le plan horizontal le groupe caractéristique est placé à droite on a une configuration D; si dans le plan horizontal le groupe caractéristique est placé à gauche on a une configuration L.

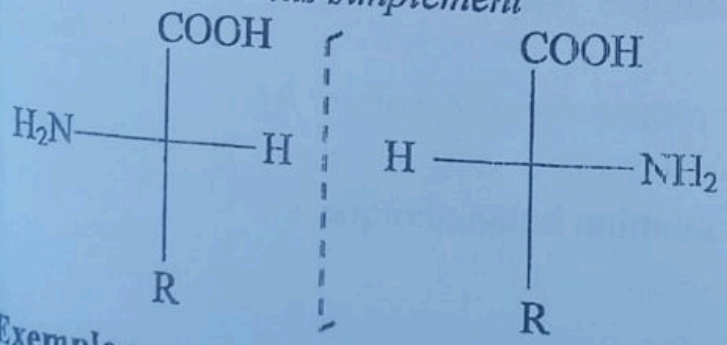


L'œil de l'observateur



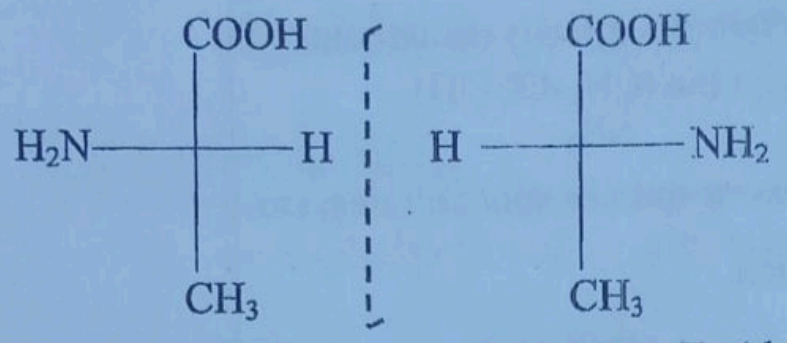
Configuration L Configuration D

Plus simplement



Exemple :

Alanine: Ala (*acide amino-2 propanoïque*) CH_3–$\overset{*}{C}H(NH_2)$–COOH



L-Alanine (L-Ala) D-Alanine (D-Ala)

NB : La lettre **D** est la 1ère du mot latin **Dexter** signifiant « qui est droite » tan-disque **L** vient du latin **Laevus** signifiant « qui est à gauche».

Ces deux lettres ne sont pas mises comme on le croit pour dextrogyre et lévogyre.

Il n'y a pas de relation entre l'appartenance d'un acide–α–aminé à la série (D) ou (L) et son caractère dextrogyre ou lévogyre noté (+) ou (-).

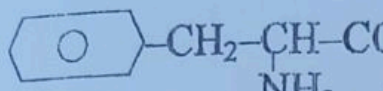
- **Nomenclature**

Les acide–α–aminés naturels sont en général désignés par leurs noms courants employés en biochimie. On peut néanmoins leur appliquer aussi la nomenclature systématique : on recherche le nom de l'acide carboxylique de même squelette carboné, puis on intercale le mot amino-2 après le mot acide.

Dans un acide–α–aminé, le groupe $-NH_2$ est en effet toujours porté par l'atome de carbone n°2.

Exemples :

- $CH_2(NH_2)-COOH$: acide 2-amino éthanoïque (Glycine : Gly)
- $CH_3-CH(NH_2)-COOH$: acide 2-amino propanoïque (Alanine : Ala)
- $HOOC-CH_2-CH(NH_2)-COOH$: acide 2-amino butanedioïque
- $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-COOH$: acide 2-amino, 4-méthyl pentanoïque ou (leucine : Leu)

- $CH_3-\underset{CH_3}{CH}-\underset{NH_2}{CH}-COOH$: acide 2-amino-3-methyl butanoïque (valine : val)
- CH_3-CH_2 ⟩ $CH-\underset{NH_2}{CH}-COOH$: (Isoleucine : Ileu) CH_3 acide 2-amino-3-méthyl pentanoïque
-  $-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COOH$: (phénylalanine : phe) acide 2-amino-3-phenyl propanoïque
- $H_2N-(CH_2)_4-\underset{NH_2}{CH}-COOH$: acide 2,6-amino-hexanoïque (méthionine : met)
- $HO-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COOH$: acide 2-amino-3-hydroxy propanoïque
- $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_2-CH_3}{C}}-CH_2-\underset{NH_2}{CH}-COOH$: (acide 2-amino-4,4-dimethylhexanoïque)
- $CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-\underset{CH_3}{CH}-\underset{NH_2}{CH}-COOH$: acide 2-amino-3,4,4-triméthyl pentanoïque

• Propriétés acido-basiques

Un acide–α–aminé en solution aqueuse se comporte à la fois comme un acide faible et une base faible.

Sa réaction dans l'eau s'écrit :

- caractère acide : →

$$R-\underset{NH_2}{CH}-COOH + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + R-\underset{NH_2}{CH}-COO^- : A^-$$

- caractère basique: →

$$R-\underset{NH_2}{CH}-COOH + HOH \rightleftharpoons OH^- + R-\underset{NH_3^+}{CH}-COOH : AH^+$$

- Formation de l'ion amphion ou zwittéron

$$R-\underset{NH_2}{CH}-COO^- + HOH \rightleftharpoons OH^- + R-\underset{NH_3^+}{CH}-COO^- : AH^\pm$$

A^- Amphion

Ou: $$R-\underset{NH_3^+}{CH}-COOH + HOH \rightleftharpoons H_3O^+ + R-\underset{NH_3^+}{CH}-COO^- : AH^\pm$$

AH^+ Amphion

Les expressions de la conservation de la matière:

A la conservation de la matière : $C = [A^-] + [AH^{\pm}] + [AH^+]$

• en milieu très acide ($P < 1,5$) : AH^+ prédomine c'est-à-dire l'acide–α–aminé existe essentiellement sous la forme du cation

$R\text{-}\underset{\underset{NH_3^+}{|}}{CH}\text{-}COOH$ ou $H_3N^+\text{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH}\text{-}COOH$

$[A^-] \ll [AH^+] \Rightarrow C = [AH^{\pm}] + [AH^+]$.

• milieu basique ($pH > 11$) : A^- prédomine c'est-à-dire il existe principalement sous la forme de l'anion :

$R\text{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}\text{-}COO^-$ ou $H_2N\text{-}\underset{\underset{R}{|}}{CH}\text{-}CO_2^-$

$[A^-] \gg [AH^+] \Rightarrow C = [AH^{\pm}] + [A^-]$

• Pour des pH intermédiaires ($3,5 < pH < 8,5$) : $AH^{\pm}$ prédomine c'est-à-dire il existe principalement sous la forme de l'amphion.

$pH < 7,\ C = [AH^{\pm}] + [AH^+]$

$pH > 7,\ C = [AH^{\pm}] + [A^-]$

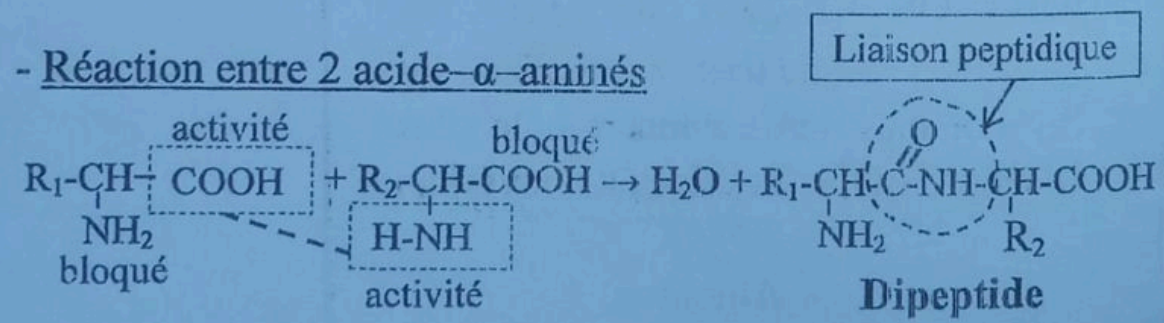
*** Formation de la liaison peptidique:**

La liaison peptidique résulte de la condensation de deux (2) ou plusieurs acide–α–aminés à partir du groupe carboxyle (–COOH) du 1er acide–α–aminé et du groupe amino ($-NH_2$) du second acide–α–aminé conduisant à la formation d'un *di* ou *polypeptides*.

Nomenclature d'un polypeptide:

Pour désigner commodément un polypeptide, on nomme successivement tous les acide–α–aminés à partir des quels il est construit en commençant par l'extrémité de la chaîne qui porte le groupe $-NH_2$ libre (acide–α–aminé N terminal) et en progressant jusqu'à l'extrémité portant le groupe $-CO_2H$ libre (acide–α–aminé C terminal).

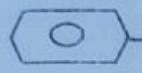
- Réaction entre 2 acide–α–aminés

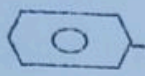


Exemples:

• $CH_3-CH(NH_2)-COOH + CH_3-CH(NH_2)-COOH \rightarrow$
Alanine: Ala *Alanine: Ala*

$H_2O + CH_3-CH(NH_2)-CO(NH)-CH-COOH$
(Ala-ala ou ala-alanyl)

•  $-CH_2-CH(NH_2)-COOH + CH_3-CH(CH_3)-CH(NH_2)-COOH \rightarrow$
(phenylanine : Ale) (valine: val)

$H_2O +$  $-CH_2-CH(NH_2)-CO(NH)-CH(CH(CH_3)_2)-COOH$
(Phe-ala)

- Réaction entre 3 acide–α–aminés

• $R_1-CH(NH_2)-COOH + R_2-CH(NH_2)-COOH + R_3-CH(NH_2)-COOH \rightarrow$

$2H_2O + R_1-CH(NH_2)-CO(NH)-CH(R_2)-CO(NH)-CH(R_3)-COOH$
Tripeptide

Exemples:

• $CH_3-CH(NH_2)-COOH + CH_2(NH_2)-COOH + CH_3-CH(NH_2)-COOH \rightarrow$
Ala *Gly* *Ala*

$2H_2O + CH_3-CH(NH_2)-CO(NH)-CH_2-CO(NH)-CH(CH_3)-COOH$
Ala-Gly-Ala

Protéïnes

a) **Définition:** Le mot protéine vient du grec «proteios» qui signifie «premier». *Les protéines* sont des macromolécules composées d'acides aminées reliés par des liaisons peptidiques (–CO(NH)–).

b) Différentes fonctions

Les protéines ont un rôle essentiel dans l'organisme :
- ils participent à l'édification de nos cellules et de nos tissus ;
- ils entrent dans la composition des enzymes ;
- ils interviennent dans la formation des immunoglobulines (anticorps) ;
- ils sont une source d'énergie.

A savoir :

Les protides

Ce sont des composés ternaires, ils sont formés essentiellement de C, H, O et N ; accessoirement de soufre et de phosphore. Ce sont des aliments plastiques par excellence. On les divise en (2) grands groupes : les peptides et les protéines.

• On divise *les peptides* en (3) grands groupes :

- *monopeptides ou acides-α-aminés (a/a) :* exemples : méthionine, cystéine, glycine, …
- *Dipeptides :* formés de (2) acides aminés unis par une liaison peptidique. *Exemples :* Carnosine; ansérine (muscle).
- *polypeptides :* combinaison de quelques dizaines d'acides aminés (moins de 100). *Exemples :* sécrétine ; pénicilline ; …

• On divise *les protéines* aussi en (2) parties :

- *Les holoprotéines ou protéines :* nombreux a/a (plus de 100). *Exemple :* ovalbumine.
- *Les hétéroprotéines :* nombreux a/a plus un groupement non protidique. *Exemples :* hémoglobine, nucléoprotéines (ADN ; ARN).

NB : Quand la chaîne comporte moins de 100 acides aminés, on parle de *polypeptides*, et au-delà de *protéines*.

1/-Tableau récapitulatif des composés organiques

Formules brutes	Noms des composés organiques	Formules générales	Classes
$C_nH_{2n+2}O$	Alcools avec $n \geq 1$	R-OH	R-CH_2OH → alcool 1aire R-CHOH-R' → alcool 2aire R-C(OH)-R,'R'' → alcool 3aire
	Ethers-Oxydes avec $n \geq 2$	R-O-R'	//////////////////////////////
$C_nH_{2n}O$	Aldéhydes avec $n \geq 1$	R-CHO	//////////////////////////////
	Cétones avec $n \geq 3$	R-CO-R'	//////////////////////////////
$C_nH_{2n}O_2$	Acides Carboxyliques avec $n \geq 1$	R-COOH	//////////////////////////////
	Esters avec $n \geq 2$	R-COO-R'	//////////////////////////////
$C_nH_{2n+3}N$	Amines aliphatiques	R-NH_2	R-NH_2 → amine 1aire R-NH-R' → amine 2aire R-N-R'R'' → amine 3aire
$C_{n+6}H_{2n+7}N$	Amines aromatiques	C_6H_5-NH-R	
$C_nH_{2n+1}NO$ avec $n \geq 1$	Amides	R-CO-N(R')(R'')	R-$CONH_2$: amide non substituée R-CONH-R': amide N-substituée R-CON (R')-R'': amide N, N-substituée
$C_nH_{2n-1}OCl$ avec $n \geq 1$	Chlorures d'acyle	R-COCl	//////////////////////////////
$C_nH_{2n-2}O_3$ avec $n \geq 1$	Anhydrides d'acide	R-CO-O-CO-R'	//////////////////////////////
$C_{n+2}H_{2n+5}NO_2$ avec $n \geq 0$	Acides α-aminés	R-CH(NH_2)COOH avec $n \geq 0$	//////////////////////////////

NB : $R = C_nH_{2n+1}$-

Application des connaissances

Exercice (1) : Baccalauréat Unique-Session 2019 (TSM/SE) Barème: 6pts

On hydrolyse un chlorure d'acyle de formule RCOCℓ. Il se forme du chlorure d'hydrogène.

a)- Ecrire l'équation de la réaction.

b)- On dispose 1,5 g du chlorure d'acyle pur. Le chlorure d'hydrogène formé est intégralement recueilli dans un certain volume d'eau pure. On obtient ainsi la solution S dans laquelle on ajoute quelques gouttes de BBT. Il faut verser dans la solution S, 19,1 cm^3 d'une solution de soude à 1 mol/ℓ pour obtenir le virage de l'indicateur coloré.

En déduire la masse molaire du chlorure d'acyle ainsi que sa formule et son nom sachant que la chaine carbonée est saturée.

c)- Comment obtenir les composés de formules : $RCONH_2$ et $RCONHC_2H_5$ à partir du chlorure d'acyle obtenu.

On donne : M(C) = 12 ; M(Cl) = 35,5 ; M(O) = 16 ; M(H) = 1 (g.mol^{-1}).

Exercice (2) : Baccalauréat Unique-Session 2018 (TSM/SE) Barème: 8pts

On traite 10g d'un acide carboxylique A, de masse molaire $M_A = 60$ g.mol^{-1}, par du chlorure de thionyle $SOCl_2$. On obtient un composé liquide B.

1) Ecrire l'équation de la réaction ; nommer les composés A et B ; déterminer la masse de composé B obtenu.

2) Ecrire l'équation de la réaction d'hydrolyse de B.

Donner les caractéristiques de cette réaction et les précautions à prendre.

3) Quel composé C obtient-on par action de B sur le propanol-1 ? Est-il possible de fabriquer C directement à partir de A ? Si oui, comparer les deux procédés d'obtention de C.

Exercice (3) : Baccalauréat Unique-Session 2017 (TSM/SE) Barème: 8pts

Soit S une solution aqueuse d'acide faible AH de pH = 2.

1)-On dose un volume V = 10 ml de S par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C' = 0,2 mol.l^{-1}.

L'équivalence acido-basique est obtenue quand on a versé un volume V' = 5,5 ml de solution d'hydroxyde de sodium.

a)-Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

b)-Calculer la concentration C de S.

2)-Faire l'inventaire des espèces chimiques présentes dans S, calculer leur concentration. En déduire pK_A du couple acide/base.

3)-Cet acide AH est un acide dichloroalcanoïque : deux atomes d'hydrogène de la chaîne carbonée d'un acide carboxylique ont été remplacés par deux atomes de chlore.

a)-Sachant que 700 ml de S contiennent 11 g de cet acide, déterminer la formule brute de AH.

b)-Quels sont les isomères possibles ? Donner, pour chacun, la formule sémi-développée et le nom.

Exercice (4) : Baccalauréat Unique-Session 2016 (TSM/SE) **Barème: 8pts**

L'hydrolyse d'un ester de masse molaire $M = 116\ g.mol^{-1}$ donne l'acide éthanoïque et un alcool saturé A. L'oxydation ménagée de A donne un composé B qui réagit avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine, mais ne réagit pas avec le nitrate d'argent ammoniacal.

a)-Trouver la formule brute de l'ester et la formule semi-développée de A.

b)-Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A.

c)-La molécule de A est-elle chirale ? Si oui, représenter ses énantiomères.

d)-Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'estérification de l'alcool A par le composé B.

e)-Comment peut-on obtenir l'anhydride éthanoïque et le chlorure d'éthanoyle à partir de l'acide éthanoïque ? Ecrire les équations des réactions correspondantes.

Exercice (5) : Baccalauréat Unique-Session 2015 (TSM/SE) **Barème: 8pts**

Une solution aqueuse d'un acide carboxylique à chaîne saturée A est obtenue par dissolution de 0,44 g d'acide pur dans 100 cm^3 d'eau. On prélève 10 cm^3 de cette solution que l'on dose par une solution de soude de concentration $C=10^{-1}\ mol.l^{-1}$.

a)- Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui a lieu au cours du dosage.

b)-Sachant que pour obtenir l'équivalence on verse 5 cm^3 de solution basique, calculer la masse molaire M de l'acide carboxylique.

c)-En déduire la formule brute, la formule semi-développée et le nom de l'acide.

d)-On fait réagir l'acide précédent avec un alcool saturé B. Ecrire l'équation de la réaction entre l'alcool et l'acide. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

e)-Le produit obtenu contient en masse 27,6 % d'oxygène. Calculer sa masse molaire. En déduire les formules semi-développées de l'alcool utilisé et de l'ester formé.

Exercice (6) : Baccalauréat Unique-Session 2014 (TSM/SE) **Barème: 7pts**

A la température ambiante, on fait réagir le chlorure d'acétyle en excès avec 1,85g d'un alcool saturé A ; il se forme un ester et un gaz dont la solution est acide. a)-Ecrire l'équation de la réaction.

b)-La masse molaire de l'alcool A est M = 74 g/mol. Trouver sa formule brute. Donner toutes les formules semi-développées correspondantes à cette formule brute.

c)-Le composé A soumis à une réaction d'oxydation ménagée conduit à un composé qui réagit avec la 2,4-Dinitro-phénylhydrazine, mais est sans action sur la liqueur de Fehling. Ecrire la formule semi-développée et le nom de A.

d)-Ecrire l'équation de la première réaction. Quelle est la masse de l'ester formé ?

Exercice (7) : Baccalauréat Unique-Session 2013 (TSM/SE) **Barème:** 8pts

Un alcène A réagi avec l'eau pour donner un composé oxygéné B.

Le composé B réagit avec l'acide éthanoïque pour donner les corps C et D.

Le corps C est un composé organique de masse molaire M = 116 g/mol.

a-Déterminer la formule brute de B et les formules semi-développées des composés A, B et C.

b-Entre les molécules A et B, laquelle est chirale ? Pourquoi ?

c-Représenter les énantiomères de la molécule chirale ?

d-Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les composés ayant la même formule brute que B.

Exercice (8) : Baccalauréat Unique-Session 2012 (TSM/SE) **Barème:** 8pts

La masse molaire d'un alcool saturé A est M = 74 g/mol. L'oxydation ménagée de A donne un composé B qui ne réagit pas avec le nitrate d'argent ammoniacal, mais réagit avec la 2,4-dinitro phénylhydrazine.

a)-Trouver la formule brute de A. Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A.

b)-Quel est le produit B obtenu par oxydation ménagée de A ? Ecrire sa formule semi-développée et son nom.

c)-Une oxydation énergique de B coupe la molécule. Ecrire la formule semi-développée et le nom de l'acide qui se forme.

d)-Cet acide subit à 200°c en présence du nickel, une décarboxylation conduisant à un alcane D. Ecrire l'équation de la réaction.

e)-L'alcane D donne avec le dichlore une réaction de substitution photochimique. Décrire le mécanisme de cette réaction.

Exercice (9) : Baccalauréat Unique-Session 2011 (TSM/SE) **Barème:** 7pts

Une oxydation ménagée à l'aide du permanganate de potassium en milieu acide du produit A conduit à un produit B dont la solution aqueuse a un pH inférieur à 7 à 25°c. B permet d'obtenir un chlorure d'acyle C de formule CH_3-CH_2-COCl par un procédé à préciser.

b)-La masse molaire de l'alcool A est M = 74 g/mol. Trouver sa formule brute. Donner toutes les formules semi-développées correspondantes à cette formule brute.
c)-Le composé A soumis à une réaction d'oxydation ménagée conduit à un composé qui réagit avec la 2,4-Dinitro-phénylhydrazine, mais est sans action sur la liqueur de Fehling. Ecrire la formule semi-développée et le nom de A.
d)-Ecrire l'équation de la première réaction. Quelle est la masse de l'ester formé ?

Exercice (7) : Baccalauréat Unique-Session 2013 (TSM/SE) Barème: 8pts

Un alcène A réagi avec l'eau pour donner un composé oxygéné B.
Le composé B réagit avec l'acide éthanoïque pour donner les corps C et D.
Le corps C est un composé organique de masse molaire M = 116 g/mol.
a-Déterminer la formule brute de B et les formules semi-développées des composés A, B et C.
b-Entre les molécules A et B, laquelle est chirale ? Pourquoi ?
c-Représenter les énantiomères de la molécule chirale ?
d-Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les composés ayant la même formule brute que B.

Exercice (8) : Baccalauréat Unique-Session 2012 (TSM/SE) Barème: 8pts

La masse molaire d'un alcool saturé A est M = 74 g/mol. L'oxydation ménagée de A donne un composé B qui ne réagit pas avec le nitrate d'argent ammoniacal, mais réagit avec la 2,4-dinitro phénylhydrazine.
a)-Trouver la formule brute de A. Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A.
b)-Quel est le produit B obtenu par oxydation ménagée de A ? Ecrire sa formule semi-développée et son nom.
c)-Une oxydation énergique de B coupe la molécule. Ecrire la formule semi-développée et le nom de l'acide qui se forme.
d)-Cet acide subit à 200°c en présence du nickel, une décarboxylation conduisant à un alcane D. Ecrire l'équation de la réaction.
e)-L'alcane D donne avec le dichlore une réaction de substitution photochimique. Décrire le mécanisme de cette réaction.

Exercice (9) : Baccalauréat Unique-Session 2011 (TSM/SE) Barème: 7pts

Une oxydation ménagée à l'aide du permanganate de potassium en milieu acide du produit A conduit à un produit B dont la solution aqueuse a un pH inférieur à 7 à 25°c. B permet d'obtenir un chlorure d'acyle C de formule CH_3-CH_2-COCl par un procédé à préciser.

C réagit avec l'ammoniac pour donner du chlorure d'hydrogène et un produit D.
C réagit avec A pour donner du chlorure d'hydrogène et un produit E.
1-Ecrire les équations des réactions successives.
2-Ecrire la formule semi-développée et le nom de chacun des composés A, B, D, et E.

Exercice (10) : Baccalauréat Unique-Session 2010 (TSM/SE) Barème: 8pts

Une amine aliphatique à chaîne saturée A contient en masse 19,2% d'azote.
a)-Quelle est sa formule brute ?
b)-Ecrire la formule semi-développée et le nom de chacune des amines correspondantes à cette formule brute.
c)-Sachant que A est chirale, représenter ses stéréo-isomères.
d)-Une solution de A de concentration 8.10^{-2} mol/l a un pH = 11,8.
En déduire la constante d'acidité du couple acido-basique.
Donnée : C = 12 $g.mol^{-1}$; H = 1 $g.mol^{-1}$; N = 14 $g.mol^{-1}$; $10^{-11,8} = 1,58.10^{-12}$.

Exercice (11) : Baccalauréat Unique-Session 2009 (TSM/SE) Barème: 7pts

Un acide carboxylique saturé A réagi avec un alcool saturé B de masse molaire M = 46 mol/l.
1)-Préciser la formule semi-développée, la classe et le nom de B.
2)-Ecrire l'équation de la réaction d'estérification de A par B.
3)-Sachant que la masse molaire de l'ester obtenu est 88 g/mol, trouver sa formule exacte et son nom.
4)-Ecrire les formules développées et les noms de tous les isomères possibles de l'ester formé.
5)-Soit C le chlorure d'acyle correspondant à A. Comparer l'action de A sur B et celle de C sur B.

Exercice (12) : Baccalauréat Unique-Session 2008 (TSM/SE) Barème: 12pts

Un carbure d'hydrogène à liaison multiple est saturé par addition d'un volume égal d'hydrogène mesuré dans les mêmes conditions de température et de pression.
a)-A quelle série homologue appartient ce carbure d'hydrogène ? Quelle est la formule générale des carbures de cette série homologue ?
b)-L'action de 0,85 grammes d'ammoniac sur 2,1 g du carbure d'hydrogène ci-dessus, donne un composé saturé A. Déterminer la formule brute, la masse molaire exacte et le nom de A.
c)-Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A.
d)-Quelle masse de A obtient-on par action de 3,4 g d'ammoniac sur le carbure ci-dessus ?

e)-Dans une solution contenant 1,18 g/l de A on verse 20 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C = 2.10^{-2}$ mol/l pour obtenir l'équivalence. Ecrire l'équation-bilan de la réaction entre A et l'acide.

f)-Quel est le volume de la solution de A qui a réagi ?

C = 12 g/mol ; H = 1 g/mol ; N = 14 g/mol.

Exercice (13) : Baccalauréat Unique-Session 2007 (TSM/SE) Barème: 12pts

Un acide carboxylique A réagi avec un alcool B pour donner un produit C de masse moléculaire M = 88 g/mol et de l'eau.

a)-Ecrire l'équation de la réaction à l'aide des formules générales des acides carboxyliques et des alcools.

b)-Sachant que la masse moléculaire de B est M = 46 g/mol et que l'oxydation de B par le bichromate de potassium en milieu acide donne un produit qui réagit avec la liqueur de Fehling, déterminer les formules semi-développées exactes de C et de B.

c)-On désigne par D l'anhydride d'acide correspondant à A. Expliquer comment on obtient D à partir de A. Ecrire l'équation de la réaction correspondante à l'aide des formules semi-développées.

d)-Quelle différence y a-t-il entre l'action de A sur B et celle de D sur B ?

e)-Calculer la masse de chacun des produits obtenus par action de 15 g de D sur 6g de B si le rendement de la réaction est de 70%.

f)-Y a-t-il un réactif en excès ? Si oui, quel est cet excès ?

C = 12 g/mol ; H = 1 g/mol ; O = 16 g/mol.

Exercice (14) : Baccalauréat Unique-Session 2006 (TSM/SE) Barème: 8pts

Dans une solution contenant 0,59 g d'une monoamine primaire saturée, on verse 20 ml d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,5 mol/l pour obtenir l'équivalence.

a)- Ecrire l'équation bilan de la réaction entre l'amine et l'acide.

b)-Calculer la masse moléculaire de l'amine. En déduire sa formule moléculaire.

c)-Quelles sont les formules semi-développées et les noms des composés compatibles avec cette formule moléculaire ?

Donnée : C = 12 g/mol ; H = 1 g/mol ; O = 16 g/mol ; Cl =35,5 g/mol.

Exercice (15) : Baccalauréat 2eme partie Session 2005 (TSM)

A/-Questions Théoriques :

La masse moléculaire d'une amine est M = 59 g/mol.

a)-Quelle est sa formule brute ?

b)-Ecrire sa formule développée et son nom dans chacun des cas suivants :

1-Si elle est primaire

2-Si elle est secondaire

3-Si elle est tertiaire.

B/-Pratique :

Un ester E provient de l'action d'un acide carboxylique saturé A sur un mono alcool saturé B.

L'hydratation de 8,4 g d'un alcène donne 11,1 g d'un mono alcool saturé B.

a)-Quelle est la formule brute de B ? En déduire les formules développées de tous les isomères possibles de B.

b)-L'oxydation ménagée de B donne une cétone. Quelle est la formule semi-développée de B ?

Sur 50 cm^3 d'une solution aqueuse contenant 0,40 g de A on verse 17,5 cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium de concentration C = 0,500 mol/l pour obtenir l'équivalence.

c)-Quels sont la formule semi-développée et le nom de A ?

d)-Ecrire l'équation de la réaction d'estérification entre A et B. Quel est le nom de l'ester formé E ?

Donnée : C = 12 g/mol ; H = 1 g/mol ; O = 16 g/mol ; Na =23 g/mol.

Exercice (16) : Baccalauréat 2ème partie Session 2004 (TSE)

Un mono alcool A à une masse moléculaire égale à 46.

a)-Quelle est sa formule brute ?

b)-L'oxydation de cet alcool par le permanganate de potassium en milieu acide, donne un acide organique.

Ecrire l'équation bilan de la réaction. Quel est le nom du produit obtenu ?

c)-Une solution aqueuse de cet acide de concentration 0,1 mol/l, a un pH = 2,6. Calculer les concentrations des différentes espèces chimiques présentes en solution.

Exercice (17) : Baccalauréat 2ème partie Session 2003 (TSM)

Comment peut-on reconnaître qu'une substance est dextrogyre ou lévogyre ?

Représenter dans l'espace les deux énantiomorphes de l'acide amino-2 propanoïque.

2-La densité de vapeur d'un alcool secondaire saturé est d = 2,52.

Déterminer la formule et le nom de cet alcool.

Exercice (18) : Baccalauréat 2ème partie Session 2003 (TSE)

On fait réagir l'acide éthanoïque sur un alcool A saturé non cyclique. L'ester B obtenu a une masse molaire

M = 102 g/mol.

1-Déterminer la formule brute de l'ester B ;

2-Déterminer la formule brute de l'alcool A ;

Ecrire les formules semi-développées possibles et préciser les noms correspondants.

3-On réalise par ailleurs l'oxydation ménagée de l'alcool A. Le produit obtenu est sans action sur la liqueur de Fehling. Quelle est la nature exacte de l'alcool A ? **Donnée :** C = 12 g/mol ; H = 1 g/mol ; O = 16 g/mol.

Exercice (19) : Baccalauréat 2ème partie Session 2002 (TSM)

A/-Questions Théoriques : (8points)

-Dinstinguer l'isomérie de conformation de l'isomérie de configuration.

-Definir les alcools et donner deux exemples.

B/-Problème : (12 points)

Soit un corps A de formule $C_nH_{2n}O$.

a-L'oxydation complète de 1 g de A donne 2,45 g de dioxyde de carbone. Déterminer n.

b- Avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine, A donne un précipité jaune. Quelles hypothèses formulez-vous sur la nature de A ?

c- Le corps A donne un dépôt d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal. Quelle conclusion tirez- vous ?

d- En milieu acide A est oxydé par le permanganate de potassium et donne l'acide méthyl-2 propanoïque. En déduire la nature et la formule semi-développée du corps A. Indiquer son nom.

Exercice (20) : Baccalauréat 2ème partie Session 2002 (TSE)

Même sujet que Baccalauréat Unique 2018 (Exercice-1)

Exercice (21) : Baccalauréat 2ème partie Session 2001 (TSM)

A/-Questions Théoriques :

-Expliquez le caractère réducteur des aldéhydes avec exemples à l'appui.

B/-Problème :

On fait réagir avec un excès de sodium 5,4 g d'un alcool primaire aromatique en solution dans du toluène. Le volume de dihydrogène dégagé est 0,56 l à 0°c sous la pression 1,013 bar.

Ecrire l'équation générale de la réaction de l'alcool primaire sur le sodium.

Déterminez la masse molaire puis la formule brute de l'alcool utilisé.

Précisez sa formule développée et son nom.

Exercice (22) : Baccalauréat 2ème partie Session 1998 (TSM)

Une solution contient un acide-α-aminé inconnu, dont la molécule contient un radical monovalent R, ne comportant pas de liaisons multiples. On bloque sa

fonction amine par action du méthanol. On prélève 20 ml de la solution que l'on dose jusqu'à l'équivalence par 5 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 0,05 mol/l. On sait que, par ailleurs 100 ml de solution aminée contiennent 0,111 g de l'acide aminé inconnu.

Déterminer la formule semi-développée et le nom de cet acide animé.

Exercice (23) : Baccalauréat 2ème partie Session 1998 (TSE)

1)-Un ester a été préparé en faisant réagir de l'alcool éthylique sur un acide organique A. L'oxydation totale de 0,66 g de cet ester donne 1,32 g de gaz carbonique et 0,54 g d'eau. La densité de vapeur de cet ester étant à 3, trouver sa formule moléculaire, sa formule développée ainsi que celle de l'acide organique correspondant.

2)-Quelle est la formule moléculaire générale d'un ester obtenu par action d'un acide organique, homologue de l'acide acétique sur un alcool primaire, homologue de l'alcool éthylique ?

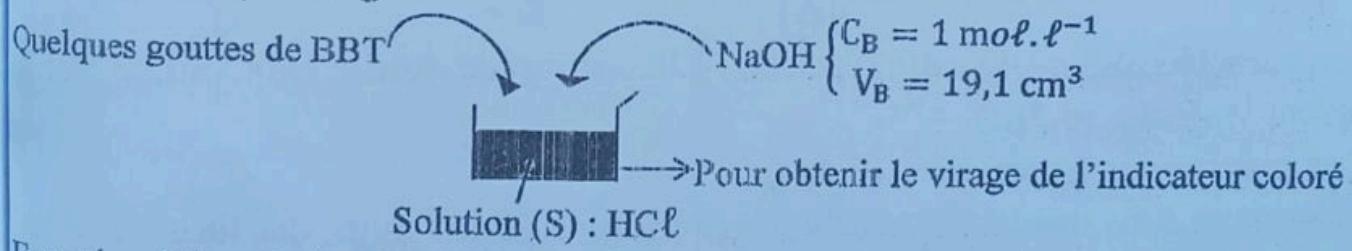
3)-L'un des esters a une densité de vapeur par rapport à l'air égale 4,01 et il réagit sur la soude en donnant un sel dont la masse est les 24/29 de la sienne. Trouver les formules semi-développées de cet ester ainsi que celles de l'acide organique et l'alcool primaire qui lui correspondent.

Correction

Exercice (1) : Baccalauréat Unique-Session 2019 (TSM/SE)

a)- Equation de la réaction : $RCOC\ell + H_2O \longrightarrow HC\ell + RCOOH$ **(1pt)**

b)- $m(RCOC\ell) = 1,5g$



Equation-bilan de la réaction : $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$ **(0,5pt)**

- Déduisons-en la masse molaire du chlorure d'acyle :

A l'équivalence, $n(H_3O^+) = n(OH^-) = C_B.V_B = 19,1.10^{-3}\ mo\ell$

$$n(H_3O^+) = n(HC\ell) = n(RCOC\ell) = 19,1.10^{-3}\ mo\ell$$

$$\frac{m(RCOC\ell)}{M(RCOC\ell)} = 19,1.10^{-3} \Longrightarrow M(RCOC\ell) = \frac{1,5}{19,1.10^{-3}}$$

D'où : $M(RCOC\ell) = 78,5\ g.mo\ell^{-1}$ (1pt)

$M(RCOC\ell) = 78,5\ g.mo\ell^{-1} \Leftrightarrow M(C_nH_{2n+1}\text{-}COC\ell) = 78,5 \Longrightarrow \mathbf{n = 1}$

- D'où la formule du chlorure d'acyle : $\mathbf{CH_3\text{-}COC\ell}$ **(1pt)**
- Son nom : **Chlorure d'éthanoyle (ou Chlorure d'acétate)** **(0,5pt)**

c) • ***Obtention de R-CONH₂ ou CH₃-CONH₂ :*** **(1pt)**

$CH_3\text{-}COC\ell + NH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CONH_2 + HC\ell$

Ou : $CH_3\text{-}COC\ell + 2NH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CONH_2 + NH_4C\ell$

• ***Obtention de R-CONH-C₂H₅ ou CH₃-CONH-C₂H₅ :*** **(1pt)**

$CH_3\text{-}COC\ell + C_2H_5\text{-}NH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CONH\text{-}C_2H_5 + HC\ell$

Ou : $CH_3\text{-}COC\ell + 2C_2H_5\text{-}NH_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CONH\text{-}C_2H_5 + C_2H_5\text{-}NH_3^+ + C\ell^-$.

Exercice (2) : Baccalauréat Unique-Session 2018 (TSM/SE)

1)- Equation de la réaction : $\underset{(A)}{R\text{-}C(=O)OH} + SOCl_2 \rightarrow \underset{(B)}{R\text{-}C(=O)Cl} + HCl + SO_2$ **(1pt)**

- Nommons les composés A et B :

$R = C_nH_{2n+1}$-, ainsi, $M(C_nH_{2n+1}\text{-}COOH) = 60 \Rightarrow n = 1$.

D'où :

- le composé A est : CH_3COOH (acide éthanoïque ou acide acétique) **(0,5pt)**
- ainsi, le composé B est : CH_3COCl (chlorure d'éthanoyle ou chlorure d'acétyle) **(0,5pt)**
- Déterminons la masse de composé B obtenu :

$$n_A = n_B \Leftrightarrow \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_B}{M_B} \Rightarrow m_B = \frac{m_A \times M_B}{M_A}$$

Application numérique: $\mathbf{m_B = 13,08\ g \approx 13,1\ g}$ **(1pt)**

2)-Equation de la réaction d'hydrolyse de B:

$\underset{(B)}{CH_3COCl} + H_2O \rightarrow HCl + \underset{(A)}{CH_3COOH}$ **(1pt)**

• Les caractéristiques de cette réaction : Elle est rapide, totale, exothermique et souvent violente. **(0,5pt)**

• Les précautions à prendre: **(0,5pt)**

- manipuler sous une hotte, avec des matériels secs, des gants, des lunettes ;
- Eviter le contact de la solution avec la peau et les yeux ;
- Ne pas respirer le produit.

3) - $\underset{(B)}{CH_3COCl} + \underset{(propan\text{-}1\text{-}ol)}{CH_3CH_2CH_2OH} \rightarrow HCl + \underset{(C)}{CH_3COOCH_2CH_2CH_3}$

Le compose C est : $CH_3COOCH_2CH_2CH_3$ (Ethanoate de propyle). **(0,5pt)**

Oui, il est possible de fabriquer C à partir de A. **(0,5pt)**

Equation de la réaction:

$CH_3COOH + CH_3CH_2CH_2OH \rightleftarrows H_2O + CH_3COOCH_2CH_2CH_3$ **(1pt)**

(A) (propan-1-ol) (C)

- Comparons les deux (2) procédés d'obtention de C :

• *Action de B sur $CH_3CH_2CH_2OH$ (propan-1-ol):* C'est une réaction d'estérification indirecte.

Elle est : rapide, totale et exothermique. **(0,5pt)**

• *Action de A sur $CH_3CH_2CH_2OH$ (propan-1-ol):* C'est une réaction d'estérification directe.

Elle est : lente, limitée (partielle, réversible) et athermique. **(0,5pt)**

Exercice (3) : Baccalauréat Unique-Session 2017 (TSM/SE)

Voir le corrigé type dans le "Tome-1" page 210.

Exercice (4) : Baccalauréat Unique-Session 2016 (TSM/SE)

a)- La formule brute de l'ester : $M(C_nH_{2n}O_2) = 116 \Rightarrow 14n + 32 = 116 \Rightarrow n = 6$

D'où la formule brute de l'ester : $C_6H_{12}O_2$

- La formule semi-développée de A :

Réaction d'hydrolyse : $CH_3\text{-}COO\text{-}C_nH_{2n+1} + H_2O \rightleftarrows CH_3\text{-}COOH + \underset{A}{C_nH_{2n+1}OH}$

$M(14n + 60) = 116 \Rightarrow n = 4.$

Ainsi la formule semi-développée A est : $CH_3\text{-}CH_3\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}H\text{-}CH_3$ (butan-2-ol).

b)- Les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A :

• $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$ (butan-1-ol);

• $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}H\text{-}CH_3$ (butan-2-ol);

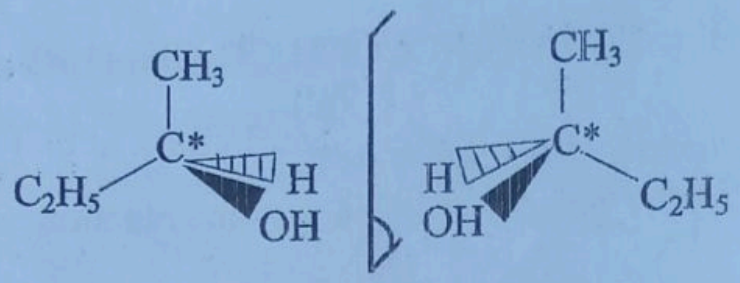
• $CH_3\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}H\text{-}CH_2OH$ (méthyl propan-1-ol);

• $CH_3\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}\text{-}CH_3$ (2-méthyl propan-2-ol);

c)- Oui, la molécule A est chirale, car elle comporte un atome de carbone asymétrique (C^*).

Représentons ces énantiomères : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{C}H\text{-}CH_3$

L'œil de l'observateur



miroir plan

d)- *Equation-bilan de la réaction d'estérification :*

A + B $\not\longrightarrow$ pas de réaction d'estérification.

e)- *Obtention de l'anhydride éthanoïque :*

On obtient l'anhydride éthanoïque par élimination d'une molécule d'eau entre deux acides éthanoïques en présence d'un déshydratant puissant (P_4O_{10}) à une température très élevée.

$$\underset{\text{acide éthanoïque}}{2CH_3\text{-}COOH} \xrightarrow[t°c]{P_4O_{10}} \underset{\text{anhydride éthanoïque}}{CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3} + H_2O$$

- *Obtention du chlorure d'éthanoyle :*

On obtient à partir de l'acide éthanoïque par action d'un agent chlorurant (PCl_5 ou $SOCl_2$)

$$CH_3COOH \xrightarrow[SOCl_2]{PCl_5} CH_3COCl$$

Autrement: $CH_3COOH + PCl_5 \rightarrow HCl\uparrow + CH_3COCl + POCl_3$

ou: $CH_3COOH + SOCl_2 \rightarrow HCl\uparrow + SO_2\uparrow + CH_3COCl$

<u>Exercice (5) :</u> Baccalauréat Unique-Session 2015 (TSM/SE)

a)- Equation-bilan de la réaction qui a lieu au cours du dosage :

$$\mathbf{R\text{-}COOH + OH^- \rightarrow H_2O + R\text{-}COO^-}$$

b)- Calcul de la masse molaire de l'acide carboxylique : $\mathbf{M(A)} = \frac{m_A}{C_A V_A}$

Calcul de C_A : $n_A = n_B \Leftrightarrow C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow C_A = 5.10^{-2}$ mol/l.

D'où : **M(A) = 88 g/mol**

c)- Déduisons-en la formule brute, la formule semi-développée et le nom de l'acide : $M(C_nH_{2n}O_2) = 88 \Rightarrow 14n + 32 = 88 \Rightarrow \mathbf{n = 4}$

D'où : - la formule brute de l'acide est : $\mathbf{C_4H_8O_2}$

- la formule semi-développée et le nom de l'acide est :

$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH$ (acide butanoïque);

d)- Equation de la réaction entre l'acide (A) et l'alcool (B) :

$$\mathbf{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH + C_nH_{2n+1}\text{-}OH \rightleftarrows CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}C_nH_{2n+1} + H_2O}$$

Les caractéristiques de cette réaction :

C'est une réaction d'estérification directe.

Elle est : lente, limitée (partielle, réversible) et athermique.

e)- Calcul de la masse molaire : **M (ester) = 116 g/mol**

- Déduisons-en les formules semi-développées de l'alcool utilisé et de l'ester formé : Alcool utilisé est : **CH_3-CH_2OH** (éthanol)

Ainsi l'ester formé est : **CH_3-CH_2-CH_2-COO-CH_2-CH_3** (butanoate d'éthyle)

Exercice (6) : Baccalauréat Unique-Session 2014 (TSM/SE)

a)- Equation de la réaction:

$CH_3\text{-}COCl + C_nH_{2n+1}\text{-}OH \rightleftarrows CH_3\text{-}COO\text{-}C_nH_{2n+1} + HCl\uparrow$

b)- Trouvons sa formule brute :

$M(A) = C_nH_{2n+2}O \implies M(A) = 74\ g.mo\ell^{-1}$; Ainsi, $n = 4$.

D'où : la formule brute de (A) est : $C_4H_{10}O$.

- Toutes les formules semi-développées correspondantes à cette formule brute :

• CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH (butan-1-ol);

• CH_3-CH_2-$CH(OH)$-CH_3 (butan-2-ol);

• CH_3-$CH(CH_3)$-CH_2OH (méthyl propan-1-ol);

• CH_3-$C(CH_3)_2$-CH_3 (2-méthyl propan-2-ol);

Trois éthers-oxydes correspondent à cette formule brute:

• CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3 Méthoxy-propane (ou Oxyde de méthyle et de propyle)

• CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 Ethoxy-éthane (ou Oxyde de diéthyle)

• CH_3-O-$CH(CH_3)$-CH_3 Oxyde de méthyle et d'isopropyle

c)- A est un alcool secondaire de formule semi-développée :

• CH_3-CH_3-$CH(OH)$-CH_3 (butan-2-ol);

d)- Equation de la première réaction:

$CH_3\text{-}COCl + CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3 \rightleftarrows CH_3\text{-}COO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + HCl\uparrow$

- La masse de l'ester formé :

$n_A = n_B \iff \frac{m_A}{M_A} = \frac{m_E}{M_E}$ Ainsi : $m_E = 2{,}9$ g

---

Exercice (7) : Baccalauréat Unique-Session 2013 (TSM/SE)

a)- Déterminons la formule brute de (B) :

$C_nH_{2n} + H_2O \rightleftarrows C_nH_{2n+1}\text{-}OH$
(A) (B)

$CH_3\text{-}COOH + C_nH_{2n+1}\text{-}OH \rightleftarrows H_2O + CH_3\text{-}COO\text{-}C_nH_{2n+1}$
(D) (C)

$M(C) = 116\ g.mo\ell^{-1}$; $M(CH_3\text{-}COO\text{-}C_nH_{2n+1}) = 116\ g.mo\ell^{-1}$; ainsi: $n = 4$.

D'où : la formule brute de (B) est : $C_4H_{10}O$.

- Les formules semi-développées des composés A, B et C.

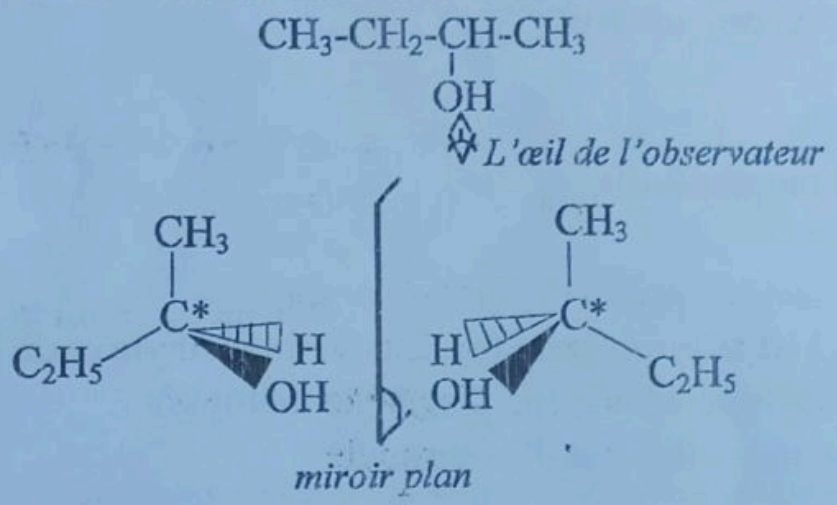
A : $CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_3$ (but-2-ène);

B : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$ (butan-2-ol);

C : $CH_3\text{-}COO\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (éthanoate de 1-méthyl propyle)

b)- C'est la molécule B qui est chirale. Car elle possède un atome de carbone asymétrique (C*).

c)- Représentons les énantiomères de la molécule chirale :



d)-Ecrivons les formules semi-développées et les noms de tous les composés ayant la même formule brute que B :

** Pour les alcools :*

- $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$ (butan-1-ol);
- $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$ (butan-2-ol);
- $CH_3\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH_2OH$ (méthyl propan-1-ol);
- $CH_3\text{-}C(CH_3)(OH)\text{-}CH_3$ (méthyl propan-2-ol);

** Trois éthers-oxydes correspondent à cette formule brute:*

- CH_3-O-CH_2-CH_2-CH_3 Méthoxy-propane (ou Oxyde de méthyle et de propyle)
- CH_3-CH_2-O-CH_2-CH_3 Ethoxy-éthane (ou Oxyde de diéthyle)
- CH_3-O-CH(CH_3)-CH_3 Oxyde de méthyle et d'isopropyle

Exercice (8) : Baccalauréat Unique-Session 2012 (TSM/SE)

a)- Trouvons la formule brute de (A):

$M(A) = C_nH_{2n+2}O \Longrightarrow M(A) = 74\ g.mo\ell^{-1}$; Ainsi, n = 4.

D'où : la formule brute de (A) est : $C_4H_{10}O$.

- Ecrivons les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A :

- CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH (butan-1-ol);
- CH_3-CH_2-CH(OH)-CH_3 (butan-2-ol);
- CH_3-CH(CH_3)-CH_2OH (méthyl propan-1-ol);
- CH_3-C(CH_3)(CH_3)-CH_3 (méthyl propan-2-ol);

b)- Le produit B obtenu par oxydation ménagée de A est une cétone de formule semi-développée, CH_3-CH_2-C(=O)-CH_3. Son nom est la butanone.

c)- L'oxydation énergique d'une cétone coupe la molécule en deux selon la réaction : CH_3-CH_2-C(=O)-CH_3 + $\frac{3}{2}O_2 \rightarrow 2CH_3COOH$ (acide éthanoïque)

⚠ *On pouvait également obtenir l'acide propanoïque et l'acide méthanoïque.*
Avec la décarboxylation conduisant à l'alcane l'acide retenu sera l'acide propanoïque .

d)- Equation de la réaction de décarboxylation de l'acide éthanoïque :

$$CH_3COOH \xrightarrow[200°c]{Ni} CO_2 + \underset{(D)}{CH_4}$$

e)- (D) + Cl_2 → réaction photochimique

Décrivons le mécanisme de cette réaction :

- 1ère phase : *Initiation*

$$Cl_2 \xrightarrow[E = hV]{lumière} Cl^{\bullet} + Cl^{\bullet} \quad Ou: \quad Cl_2 \xrightarrow[E = hV]{lumière} 2Cl^{\bullet} \quad (1)$$

•2ème phase : *Propagation*

$Cl^{\bullet} + CH_4 \rightarrow HCl + CH_3^{\bullet}$ (2)

$CH_3^{\bullet} + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + Cl^{\bullet}$ (3)

•3ème phase : *Rupture ou Arrêt ou terminaison*

$2CH_3^{\bullet} \rightarrow C_2H_6$ (4)

$CH_3^{\bullet} + Cl^{\bullet} \rightarrow CH_3Cl$ (5)

$2Cl^{\bullet} + M \rightarrow Cl_2 + M^*$ (6)

***NB** : A la phase de rupture une seule réaction suffit.*

Exercice (9) : Baccalauréat Unique-Session 2011 (TSM/SE)

1)- Les équations des réactions successives :

• $A \xrightarrow[H_3O^+]{KMnO4} B$

• $B + SOCl_2 \rightarrow \underset{(C)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl} + HCl\uparrow + SO_2\uparrow$

• $\underset{(C)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl} + NH_3 \rightarrow D + HCl\uparrow$

• $\underset{(C)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl} + A \rightarrow E + HCl$

2)- La formule semi-developpee et le nom de chacun des composes A, B, C, D, E

• $\underset{(A)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH} \xrightarrow[H_3O^+]{KMnO4} \underset{(B)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH}$

• $\underset{(B)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH} + SOCl_2 \rightarrow \underset{(C)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl} + HCl\uparrow + SO_2\uparrow$

• $\underset{(C)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl} + NH_3 \rightarrow \underset{(D)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CONH_2} + HCl\uparrow$

• $\underset{(C)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl} + \underset{(A)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH} \rightarrow \underset{(E)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + HCl$

Ainsi:

A: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$ (propan-1-ol)

B: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COOH$ (acide propanoïque)

C: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COCl$ (chlorure de propanoyle)

D: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CONH_2$ (propanamide)

E: $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (propanoate de propyle)

---

c)- Ecrivons les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A:

- $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ (propan-1-amine)
- $CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3$ (propan-2-amine)
- $CH_3-CH_2-NH-CH_3$ (N-méthyl; éthanamine)
- $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-CH_3$ (N, N diméthyl, méthanamine)

d)- Calculons la masse de A : $\frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}} = \frac{m_{C_3H_9N}}{M_{C_3H_9N}}$

D'où la masse de A est $m(A) = m_{C_3H_9N} = 11{,}8$ g

e)- Equation-bilan de la réaction entre A et HCl :

$$C_3H_7-NH_2 + H_3O^+ \rightarrow H_2O + C_3H_7-NH_3^+$$

f)- Calcul du volume de la solution A qui a réagi :

A l'équivalence acido-basique : $n_A = n_{A'} \Leftrightarrow C_AV_A = C_{A'}V_{A'(E)} \Rightarrow V_A = \frac{C_{A'}V_{A'(E)}}{C_A}$

Or $C_A = \frac{C_m}{M} = 2.10^{-2}$ mol.ℓ$^{-1}$ D'où: $V_A = 20$ cm$^3 = 2.10^{-2}$ ℓ.

Exercice (13) : Baccalauréat Unique-Session 2007 (TSM/SE)

a)- Equation de la réaction à l'aide des formules générales :

$$\underset{(A)}{R\text{-}COOH} + \underset{(B)}{R'\text{-}OH} \rightleftarrows H_2O + \underset{(C)}{R\text{-}COO\text{-}R'}$$

Ou: $$\underset{(A)}{C_nH_{2n+1}\text{-}COOH} + \underset{(B)}{C_mH_{2m+1}\text{-}OH} \rightleftarrows H_2O + \underset{(C)}{C_nH_{2n+1}\text{-}COO\text{-}C_mH_{2m+1}}$$

b)- Déterminons les formules semi-développées exactes de C et de B :

$M(B) = M(C_mH_{2m+1}\text{-}OH) = 46$ g.mol^{-1}. Ainsi, n = 2.

- D'où la formule semi-développée de (B) est : $CH_3\text{-}CH_2OH$.

$M(C) = M(C_nH_{2n+1}\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3) = 88$ g.mol^{-1}; Ainsi, n = 1.

- D'où la formule semi-développée de (C) est : $CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$

c)- On obtient (D) par élimination d'une molécule d'eau entre deux (2) acides éthanoïques (A) en présence d'un déshydratant puissant (P_4O_{10}) à une température très élevée.

- Equation de la réaction: $$2\underset{(A)}{CH_3COOH} \xrightarrow[t^{\circ c}\ \text{élevée}]{P_4O_{10}} H_2O + \underset{(D)}{CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3}$$

d)- Comparaison :

– Action de A sur B :

$$\underset{(A)}{CH_3\text{-}COOH} + \underset{(B)}{CH_3\text{-}CH_2OH} \rightleftarrows \underset{(C)}{CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + H_2O$$

Exercice (11) : Baccalauréat Unique-Session 2009 (TSM/SE)

1)- Précisions la formule semi-développée, la classe et le nom de l'alcool B :

$M(B) = C_nH_{2n+1}OH \Longrightarrow M(B) = 46\ g.mol^{-1}$; Ainsi, n = 2.

– D'où la formule semi-développée de (B) est : $CH_3\text{-}CH_2OH$.

– B est un alcool primaire. – Son nom : éthanol.

2)- Equation de la réaction d'estérification de A par B :

$C_nH_{2n+1}\text{-}COOH + CH_3\text{-}CH_2OH \rightleftarrows C_nH_{2n+1}\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$

3)- Trouvons la formule exacte de l'ester et son nom :

$M(ester) = C_nH_{2n+1}\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \Longrightarrow M(ester) = 88\ g.mol^{-1}$; Ainsi, n = 1.

–D'où la formule exacte de l'ester est : $CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (éthanoate d'éthyle).

4)- Ecrivons les formules semi-développées et les noms de tous les isomères possibles :
- $H\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (méthanoate de propyle)
- $CH_3\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_3$ (propanoate de méthyle)
- $CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ (éthanoate d'éthyle)

5)- Comparaison :

– Action de A sur B :

$$\underset{(A)}{CH_3\text{-}COOH} + \underset{(B)}{CH_3\text{-}CH_2OH} \rightleftarrows CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O$$

C'est une réaction d'estérification directe. Elle est : lente, limitée (partielle, réversible) et athermique.

– Action de C sur B :

$$\underset{(C)}{CH_3\text{-}COCl} + \underset{(B)}{CH_3\text{-}CH_2OH} \rightarrow CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + HCl$$

C'est une réaction d'estérification indirecte. Elle est : rapide, totale et exothermique.

Exercice (12) : Baccalauréat Unique-Session 2008 (TSM/SE)

a)- Ce carbure d'hydrogène appartient à la série homologue des alcènes.

- De formule générale : C_nH_{2n} avec $n \geq 2$.

b) Déterminons la formule brute, la masse molaire exacte et le nom de A :

Equation-bilan de la réaction : $C_nH_{2n} + NH_3 \rightarrow \underset{(A)}{C_nH_{2n+3}N}$

- la formule brute de (A) : $\frac{m_{C_nH_{2n}}}{M_{C_nH_{2n}}} = \frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}}$

De la relation précédente, on a : $M_{C_nH_{2n}} = 42$; ainsi, n = 3.

D'où la formule brute de (A) : $\mathbf{C_3H_9N}$

- la masse molaire exacte de A : $M(C_3H_9N) = 59\ g.mol^{-1}$
- le nom de A : la propanamine.

Exercice (10) : Baccalauréat Unique-Session 2010 (TSM/SE)

a)- La formule brute de l'amine A : $\frac{\%N}{M(N)} = \frac{100\%}{M(A)} \Rightarrow M(A) = 73\ g.mol^{-1}$.

$M(A) = M(C_nH_{2n+3}N) = 73 \Rightarrow n = 4$.

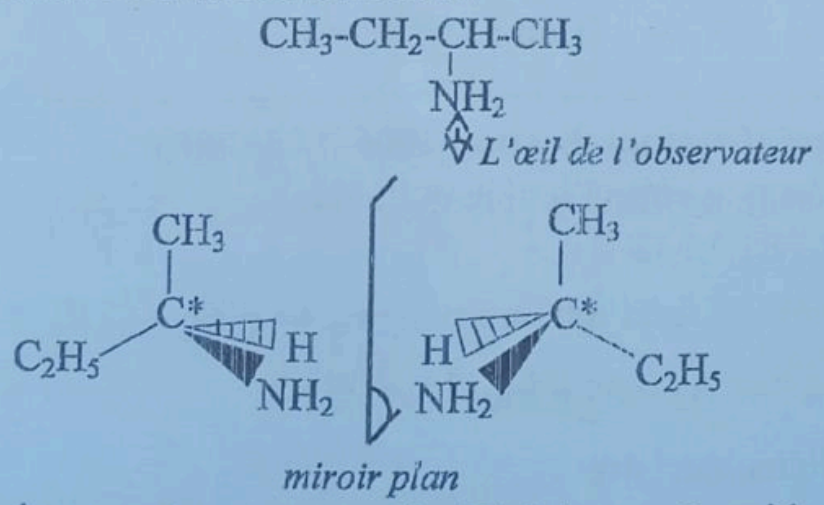
D'où la formule brute de l'amine A est : $C_4H_{11}N$

b)- Ecrivons la formule semi-développée et le nom de chacune des amines correspondantes à cette formule brute :

- $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$ (butan-1-amine)
- $CH_3-CH(CH_3)-CH_2-NH_2$ (méthyl propan-1-amine)
- $CH_3-CH_2-CH(NH_2)-CH_3$ (butan-2-amine)
- $CH_3-C(CH_3)(NH_2)-CH_3$ (methyl propan-2-amine)
- $CH_3-CH_2-CH_2-NH-CH_3$ (N-méthyl, propan-1-amine)
- $CH_3-CH(NH-CH_3)-CH_3$ (N-méthyl, propan-2-amine)
- $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$ (N-éthyl, éthanamine)
- $CH_3-N(CH_3)-CH_2-CH_3$ (N, N dimethyl, éthanamine)

c)- A est chirale. Donc, c'est la butan-2-amine ; car elle est la seule molécule qui possède un atome de carbone asymétrique (C*).

Représentons ces stéréoisomères :



d)- Déduisons-en la constante d'acidité du couple acido-basique :

En partant des notions acquises en solution aqueuse on a :

$K_{(CH_3CH_2CH(NH_3^+)CH_3/\ CH_3CH_2CH(NH_2)CH_3)} = 1,8.10^{-11}$

C'est une réaction d'estérification directe. Elle est : lente, limitée (partielle, réversible) et athermique.

– *Action de C sur B :*

$$\underset{(C)}{CH_3\text{-}CO\text{-}O\text{-}CO\text{-}CH_3} + \underset{(B)}{CH_3\text{-}CH_2OH} \rightarrow \underset{(C)}{CH_3\text{-}COO\text{-}CH_2\text{-}CH_3} + \underset{(A)}{CH_3\text{-}COOH}$$

C'est une réaction d'estérification indirecte. Elle est : rapide, totale et exothermique.

e)- Calculons la masse m_A et m_C :

$n_D = \frac{m_D}{M_D} = \frac{15}{102} = 0{,}14$ mol ; $n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{6}{46} = 0{,}13$ mol

$\frac{n_D}{1} > \frac{n_B}{1}$: alors est le réactif en excès.

• Calcul de m_A : $\frac{n_B}{1} = \frac{n_A}{1} \Leftrightarrow n_A = n_B \Rightarrow \mathbf{m_A = n_B \times M(A)}$; $m_A = 7{,}8$ g

Ainsi : 7,8 g (A) → 100 %
m(A) → 70 % $\Rightarrow m(A) = \frac{7{,}8 \times 70}{100}$ **D'où : m(A) = 5,46 g**

Autrement : $R = \frac{n_A}{n_B} \Rightarrow n_A = n_B \times R \Rightarrow \mathbf{m(A) = n_B \times R \times M(A) = 5{,}46\ g.}$

• Calcul de m_C : $R = \frac{n_C}{n_B} \Rightarrow n_C = n_B \times R \Rightarrow \mathbf{m(C) = n_B \times R \times M(C) = 8\ g.}$

f)- Oui il y a un réactif en excès. C'est le réactif D ; car $\frac{n_D}{1} > \frac{n_B}{1}$.

Calculons cet excès : $m_D^o = m_D^d + m_D^{excès} \Rightarrow \mathbf{m_D^{excès} = m_D^o - m_D^d}$

$\frac{n_B}{1} = \frac{n_D^d}{1} \Rightarrow n_B = \frac{m_D^d}{M(D)} \Rightarrow m_D^d = n_B \times M(D) = 13{,}26$ g.

Ainsi : 13,26 g (D) → 100 %
m_D^d → 70 % $\Rightarrow m_D^d = \frac{13{,}26 \times 70}{100}$ **D'où : $m_D^d = 9{,}28 \approx 9{,}3$ g**

AN: $m_D^{excès} = 15 - 9{,}3$ **D'où : $m_D^{excès} = 5{,}7$ g**

<u>Exercice (14) :</u> Baccalauréat Unique-Session 2006 (TSM/SE)

a)- Equation-bilan de la réaction entre l'amine et l'acide :

$$R\text{-}NH_2 + H_3O^+ \rightarrow R\text{-}NH_3^+ + OH^-$$

b)- Calculons la masse moléculaire l'amine : $n_A = n_a \Leftrightarrow \frac{m_A}{M(A)} = C_aV_a \Rightarrow$

$\mathbf{M(A) = \frac{m_A}{C_aV_a}}$ D'où : **M(A) = 59 g.mol^{-1}**

- Déduisons-en sa formule moléculaire:

$M(C_nH_{2n+1}\text{-}NH_2) = 59 \Rightarrow n = 3.$

D'où, la formule moléculaire de l'amine : C_3H_9N

c)- Les formules semi-développées et les noms des composés compatibles avec cette formule moléculaire :

- $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ (propan-1-amine)
- $CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3$ (propan-2-amine)
- $CH_3-CH_2-NH-CH_3$ (N-méthyl; éthanamine)
- $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-CH_3$ (N, N diméthyl, méthanamine)

Exercice (15) : Baccalauréat Unique-Session 2005 (TSM)

A/-Questions Théoriques :

a)- Déterminons la formule brute l'amine : $M(C_nH_{2n+3}N) = 59 \Rightarrow n = 3$.

D'où, la formule brute de l'amine : C_3H_9N

b)-Ecrivons sa formule développée et son nom dans chacun des cas suivants :

1-Amine primaire :
- $CH_3-CH_2-CH_2-NH_2$ (propan-1-amine)
- $CH_3-\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}-CH_3$ (propan-2-amine)

2- Amine secondaire :
- $CH_3-CH_2-NH-CH_3$ (N-méthyl; éthanamine)

3- Amine tertiaire :
- $CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{N}-CH_3$ (N, N diméthyl, méthanamine)

B/-Pratique :

a)- Déterminons la formule brute de B :

Equation-bilan de la réaction : $C_nH_{2n} + H_2O \rightarrow C_nH_{2n+1}\text{-}OH$ (B)

- la formule brute de (A) : $\frac{m_{C_nH_{2n}}}{M_{C_nH_{2n}}} = \frac{m_B}{M_B}$;

De la relation précédente, on a : n = 3. D'où la formule brute de (B) : $\mathbf{C_4H_{10}O}$

- Déduisons-en les formules développées de tous les isomères possibles de B :

- $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH$ (butan-1-ol);
- $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH_3$ (butan-2-ol);
- $CH_3\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\text{-}CH_2OH$ (méthyl propan-1-ol);
- $CH_3\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}\text{-}CH_3$ (2-méthyl propan-2-ol);

b)- La semi-développée de B est : $CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH_3$ (butan-2-ol)

c)- La formule semi-développée de A : $C_A = \frac{m_A}{M_A V_A} \Leftrightarrow M(A) = \frac{m_A}{C_A V_A}$

A l'équivalence acido-basique : $C_A V_A = C_B V_{B(E)} \Longrightarrow C_A = 0{,}175\ mo\ell.\ell^{-1}$.

Ainsi, $M(A) \approx 46\ g.mo\ell^{-1}$. *En outre :* $M(A) = \frac{m_A}{C_B V_B}$

$M(A) = M(C_nH_{2n+1}\text{-}COOH) = 46 \Longrightarrow 14n + 46 = 46 \Longrightarrow n = 0$

D'où, la formule semi-développée et le nom de A sont :

n = 0 ; HCOOH (acide méthanoïque).

d)- Equation de la réaction d'estérification entre A et B :

$$\underset{(A)}{HCOOH} + \underset{(B)}{CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH_3} \rightleftarrows H_2O + \underset{(E)}{HCOO\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}\text{-}CH_2\text{-}CH_3}$$

méthanoate de 1-methyl propyle

<u>Exercice (16) :</u> Baccalauréat Unique-Session 2004 (TSE)

a) $n = 2$; C_2H_6O

b) $CH_3\text{-}CH_2OH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + 4H^+ + 4e^-$ /(x5)

$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ /(x4)

$5CH_3\text{-}CH_2OH + 4MnO_4^- + 12H^+ \rightarrow 5CH_3COOH + 4Mn^{2+} + 11H_2O$

Le produit obtenu est: CH_3COOH : acide éthanoïque

c) voir cours pH.

Exercice (17) : Baccalauréat 2ème partie Session 2003 (TSM)

Exercice (18) : Baccalauréat 2ème partie Session 2003 (TSE)

Exercice (19) : Baccalauréat 2ème partie Session 2002 (TSM)

Voir cours et se servir des précédents corrigés

Exercice (20) : Baccalauréat 2ème partie Session 2002 (TSE)

Voir bac-2018 Tsm/se

Exercice (21) : Baccalauréat 2ème partie Session 2001 (TSM)

Réponse partielle : n = 6 Formule brute : C_7H_8O

Exercice (22) : Baccalauréat 2ème partie Session 1998 (TSM)

Exercice (23) : Baccalauréat 2ème partie Session 1998 (TSE)

Voir cours et se servir des précédents corrigés

Exercices d'amélioration

Exercice (1) : L'hydratation d'un alcène s'écrit : $C_nH_{2n} + H_2O \longrightarrow C_nH_{2n+2}O$.
Le composé obtenu P contient 13,51% en masse d'hydrogène.
1)-Quelle est la formule brute de P ?
2)-Le composé P est un alcool, écrire toutes les formules possibles pour P.
3)-Sachant que P possède un carbone asymétrique. Identifier P. Comment qualifier P ? Représenter ses différentes configurations en projection de Cram's.
4)-Ecrire les formules des alcènes qui peuvent conduire au composé P.

Exercice (2) : 1)- L'alcène $R\text{-}CH{=}CH_2$ est hydraté en présence d'acide sulfurique. Quels 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 dans une solution de dichromate de potassium et d'acide sulfurique. Le composé B obtenu, de masse molaire M=58g/mol, donne un précipité avec la D.N.P.H. mais ne réduit pas la liqueur, de fehling.
En déduire la nature de B et de A. Ecrire leur formule développée et donner leur nom.
3)-Ecrire l'équation de la réaction entre A et l'ion dichromate.
4)-Quel volume minimal de solution de dichromate de concentration C = 1 mol/l faut-il utiliser pour que la totalité du composé A soit oxydée ?

Exercice (3) : ***Extrait Bac$_1$-2000 (SM)***
L'hydratation d'un alcène conduit à un produit oxygéné A, renfermant en masse 26,7 % d'oxygène.
1-Quelle est la fonction chimique du produit A ?
2-Déterminer sa formule brute et indiquer les différentes formules développées possibles.
3-Le produit A est oxydé, en milieu sulfurique par du bichromate de potassium. Le composé B obtenu réagit avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine mais est sans action sur le réactif de schiff.
a)-En déduire, en la justifiant, la formule développée de B et le nom du composé.
b)-Ecrire la réaction d'oxydo-réduction observée en milieu acide.
c)-Donner la formule développée et le nom de l'alcène de départ.

Exercice (4) : ***Extrait Bac-blanc 2014 $T_{SM/SE}$ (commune de Dixinn)***
On fait réagir l'acide éthanoïque sur un alcool A saturé non cyclique.
L'ester B obtenu, a une masse molaire M = 102 g/mol.

1)- Déterminer la formule brute de l'ester B ;

2)- Déterminer la formule brute de l'alcool A ;

Ecrire les formules semi-développées possibles de A et B. Nommez-les.

3)- On réalise par ailleurs l'oxydation ménagée de l'alcool A.

Le produit obtenu est sans action sur la liqueur de Fehling.

Quelle est la nature exacte de l'alcool A ?

Exercice (5) : ***Extrait Bac-blanc 2013 $T_{SM/SE}$ (commune de matoto)***

Quel est le plus simple des alcools dont les molécules sont douées d'activité optique ? Représenter les deux énantiomères de cet alcool dans l'espace.

Exercice (6) : ***Extrait Bac-blanc 2013 $T_{SM/SE}$ (commune de Kaloum)***

La masse molaire d'un alcool saturé A est M=70 g/mol. L'oxydation ménagée de A donne un composé B qui ne réagit pas avec le nitrate d'argent ammoniacal ; mais réagit avec le 2,4-dinitrophényl hydrazine.

1-Trouver la formule brute de A.

Ecrire les formules semi-développées et les noms de tous les isomères de A.

2-Quel est le produit de B obtenu, par oxydation ménagée de A ? Ecrire sa formule semi-développée et son nom.

3-Il existe un composé A' isomère qui par oxydation donne un corps C. Le composé A' est oxydé par le dichromate de potassium en milieu acide en excès. Ecrire l'équation d'oxydoréduction qui s'est produite. Quel composé obtient-on ?

Exercice (7) : L'analyse d'un acide carboxylique à chaine saturée donne les pourcentages suivants : $\%C \approx 55$; $\%O \approx 36$. Déterminer sa formule brute. Existe-il plusieurs formules semi-développées possibles ?

Si oui, préciser le nom des composés.

Exercice (8) : 1/-Donner la formule semi-développée, le nom et la classe des différents alcools de formule brute $C_4H_{10}O$.

2/-On considère 4 alcools A, B, C, D de formule brute $C_4H_{10}O$. On cherche à déterminer leurs noms. Pour cela, on effectue les expériences suivantes :

a)-On réalise l'oxydation ménagée de ces (4) alcools : A donne A_1, B donne B_1, C donne C_1, D ne réagit pas.

En déduire D.

b)-A_1, B_1, C_1 donnent un précipité jaune avec la D.N.P.H, par contre seuls A_1 et B_1 rosissent le réactif de schiff.

En déduire C et C_1 ainsi que la famille de A_1 et B_1 et la classe des alcools A et B.

c)-On réalise la déshydratation catalytique de A et B : on obtient A_2 et B_2. On effectue ensuite l'hydratation catalytique de A_2 et B_2 : les 2 produits majoritaires obtenus sont A_3 et B_3.

A_3 et B_3 subissent ensuite une oxydation ménagée : B_3 ne réagit pas par contre A_3 donne A_4 qui donne un précipité jaune avec la D.N.P.H mais qui ne rosit pas le réactif de schiff.

En déduire A, A_1, A_2, A_3, A_4 et B, B_1, B_2, B_3.

Exercice (9) : L'analyse d'un composé A a donné les résultats suivants :
%C = 54,4 ; %H = 9,1 ; %O = 36,4.

Le composé ne comporte qu'un atome d'oxygène par molécule.

Il donne une coloration violacée en présence du réactif de schiff.

1)-Donner la formule de A ;

2)-Quel produit obtient-on par oxydation ménagée de A ?

Exercice (10) : Quel est le plus simple des alcanes dont la molécule est chirale ? la solution est-elle unique ?

Exercice (11) : ***Extrait Bac-blanc 2009 $T_{SM/SE}$ (Lycée Donka)***

1-Un alcool a une masse molaire égale à 60 g/mol. Quelle est sa formule brute ? Donner les différents isomères.

2-Un des isomères noté A par oxydation ménagée donne un produit B qui réagi avec la liqueur de fehling. Donner la formule semi-développée et le nom de B.

3-Par oxydation ménagée de B, on obtient un corps C qui en solution aqueuse donne une solution acide. Donner la formule semi-développée et le nom de C.

4-Par action de C sur le chlorure de thionyle, on obtient un composé D. Donner sa formule semi-développée et son nom ?

5-On fait réagir le produit C sur le propanol-2. Ecrire l'équation de la réaction et donner le nom du composé obtenu ?

6-Une amine a une masse molaire égale à 59 g/mol. Donner sa formule brute et les différents isomères ?

7-Par action de la propanamine-1 sur le chlorure d'éthanoyle, on obtient le N-propyl éthanamide. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

Exercice (12) : 1-Quelles sont les deux voies principales d'obtention de l'éthanol ?

2-Definir les termes : oxydation ménagée, carbone tétragonal, carbone trigonal, isomérie, isomérie de constitution, stéréo-isomérie, isomérie de squelette, isomérie de position, isomérie de fonction, pouvoir rotatoire, dextrogyre, lévogyre et mélange racémique.

3-Qu'appelle-t-on : alkylation des amines ? acylation des amines ? carbone asymétrique ? -Qu'est-ce qu'une molécule chirale ?

4-Indiquer les conventions de représentation des liaisons issues d'un atome placé dans le plan de la feuille.

Exercice (13) : ***Extrait Bac-blanc 2ème partie 2006 $T_{SM/SE}$ (Lycée Donka)***

a)-L'hydrogénation complète d'un hydrocarbure nécessite un volume d'hydrogène égal au sien. A quelle famille appartient cet hydrocarbure A. Sachant que sa masse molaire est égale à 28 g/mol, déterminer sa formule brute.

b)-On réalise les opérations suivantes à partir de A.

$A + H_2O \longrightarrow B$

$B \xrightarrow[400°c]{Al2O3} C + \ldots$

$B \xrightarrow[300°c]{Cu} D + \ldots$

D + liqueur de Fehling $\longrightarrow Cu_2O\downarrow + E + \ldots$

$E + PCl_5 \longrightarrow F + \ldots + \ldots$

$F + CH_3\text{-}CH_2NH_2 \longrightarrow G + HCl\uparrow$

$E + B \longrightarrow H + H_2O$

Déterminer la nature et le nom des composés A, B, C, D, E, F, G et H.

Exercice (14) : 1)-Soient les corps de formule C_3H_6O et dont les atomes de carbone sont liés entre eux uniquement par des liaisons simples. Donner pour chacun d'eux la formule semi-développée, le nom et indiquer sa famille.

2)-A l'aide de quels tests peut-on les identifier ?

Exercice (15) : Soit un corps A de formule brute $C_nH_{2n}O$.

1)-L'oxydation complète de 1g de A donne 2,45 g de dioxyde de carbone. Déterminer n.

2)-Avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine, A donne un précipité jaune. Quelles sont les hypothèses sur la nature de A ?

3)-Le composé A donne un depôt d'argent avec le nitrate d'argent ammoniacal. Conclusion ?

4)-En milieu acide, A est oxydé par le permanganate et donne l'acide méthyl-2 propanoïque. En déduire la nature et la formule développée du corps A ; quel est son nom ?

Exercice (16) : 1)- Écrire les formules développées, et nommer toutes les amides isomères correspondant à la formule brute C_4H_9ON.

2)-Quelles sont celles qui sont chirales ?

Exercice (17) : ***Extrait Bac-blanc (2012) commune de Matam***

1)- Une quantité d'alcool primaire saturé à chaîne linéaire, dont la masse m = 1200 mg est oxydé par une solution de $K_2Cr_2O_7$ acidifiée et à chaud. Le produit de l'oxydation donne uniquement de l'acide (A) qui, après avoir été isolé et, purifié et dissous dans l'eau de façon à obtenir 1 ℓ de solution.

On prélève 100 cm^3 de cette solution qu'on dose par une solution de soude à

0,5 mol/l ; l'équivalence a lieu pour un volume de 32 cm^3. On admet que l'oxydation de l'alcool, la purification de (A) et sa mise en solution se sont effectuées avec un rendement global de 80%. Montrer que l'oxydation de l'alcool en acide (A) est redox.

Quelle est la quantité de matière de (A) qui est obtenue par l'oxydation de l'alcool ? En déduire les formules et les noms de l'acide (A) et de l'alcool de départ.

2)-On dissout 3,7 g de (A) dans l'eau pure de façon à obtenir 1ℓ de la solution (S). Quelle est la concentration de la solution (S) ?

On mesure son pH, on trouve 3,1. Montrer que (A) est un acide faible.

On introduit dans 20 cm^3 de (S), 25 cm^3 d'une solution de soude (NaOH) à 0,02 mol/l. Le pH du mélange vaut 4,9. En déduire le pK_A du couple HA/A^- et conclure. Donner les caractéristiques du mélange final.

Exercice (18) : 1)-Donner la formule moléculaire (ou brute) d'une monoamine aliphatique primaire contenant n atomes de carbone.

Exprimer en fonction de n le pourcentage en masse d'azote qu'elle contient.

2)-Une masse de 15 g d'une telle amine contient 2,9 g d'azote.

Quelle est sa formule moléculaire ?

Ecrire les formules développées des isomères possibles des monoamines aliphatiques primaires qui sont compatibles avec la formule brute trouvée.

3)-On considère une solution aqueuse de la monoamine aliphatique primaire à chaîne linéaire.

Son pH est-il inférieur ou égal à celui d'une solution d'hydroxyde de sodium de même concentration molaire ?

Exercice (19) : 1)-Ecrire les formules développées de toutes les amines de formule brute C_3H_9N en précisant la classe de chacune d'elles.

2)-Une solution aqueuse de l'amine tertiaire A, de formule brute C_3H_9N et de concentration molaire $C = 10^{-1}$ mol/l, a un P^H valant 11,4 à 25°c.

a)-Ecrire l'équation-bilan de la réaction de cette amine A avec l'eau.

b)-Calculer la constante d'acidité du couple acide/base mis en jeu lors de cette réaction.

c)-Le pK_A du couple ion ammonium/ammoniac vaut 9,2. Comparer la force de la base NH_3 à celle de l'amine tertiaire A étudiée.

3)-Par action de l'iodométhane (ou iodure de méthyle) sur cette amine tertiaire A, on obtient un précipité. Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique.

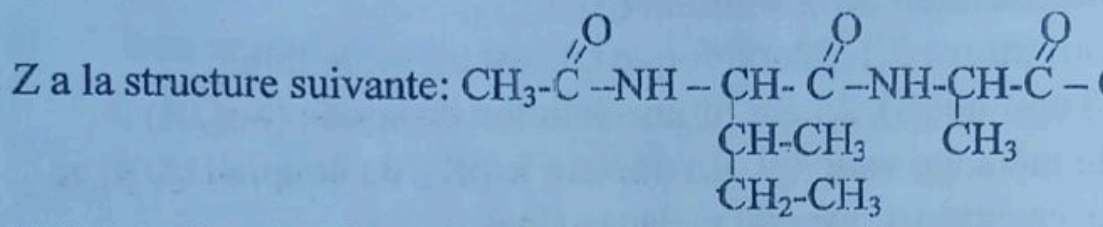
Indiquer la propriété des amines mises en jeu dans cette réaction.

4)-On fait réagir le chlorure d'éthanoyle sur l'une des amines primaires de formule brute C_3H_9N. Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
Quelle est la fonction chimique du composé organique obtenu ?

Exercice (20) : Soient deux acides α-aminés X et Y.
On effectue les réactions suivantes :

a) $X + CH_3OH \rightleftharpoons X' + H_2O$;
b) $Y + CH_3COCl \longrightarrow Y' + HCl$;
c) $Y' + SOCl_2 \longrightarrow Y'' + SO_2 + HCl$
d) $X' + Y'' \longrightarrow Z$

Z a la structure suivante:



1) Déterminer les formules de X, X', Y , Y' et Y''.
Justifier la démarche suivie.
2) Quel est le nom du dipeptide que l'on cherche ainsi à préparer ? Combien de centres de chiralité possède- t-il ?

Exercice (21) : Compléter, lorsqu'une réaction est possible entre les corps mis en présence, l'équation bilan correspondante :

a) $C_6H_5COCl + HN(CH_3)_2 \longrightarrow$ .....
b) $CH_3COCl + N(C_2H_5)_3 \longrightarrow$ .....
c) $ICH_3 + N(CH_3)_3 \longrightarrow$ .....
d) $IC_2H_5 + CH_2\text{-}CH_2$ (cycle pyrrolidine, N-méthyl) $\longrightarrow$ .....

Préciser, le cas échéant, si les produits formés sont chiraux.

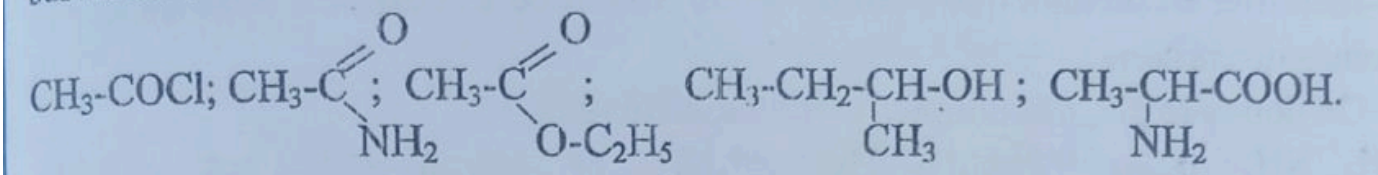
Exercice (22) : 1) Quelles sont les amines répondant à la formule brute $C_4H_{11}N$? Écrire leur formule semi-developpée et donner leur nom systématique ; préciser leur classe.
2) Quelles sont les amines chirales ?
3) On traite les amines secondaires correspondant à la formule $C_4H_{11}N$ par un excès d'iodoéthane en présence d'une autre base. Quels sont les différents corps susceptibles de se former dans ces conditions ? Certains d'entre eux sont-ils chiraux ?

Exercice (23) : Écrire les formules semi-developpées et préciser la classe des amines suivantes : a) butanamine-1 ;

b) N-éthyl éthanamine ; d) méthyl-3 hexanamine-3;

c) heptanediamine-2,5 ; e) N-méthyl hexanamine-3.

Exercice (24) : On propose les corps ayant les formules Semi- développées suivantes :



1) Indiquez le nom systématique de chacun de ces corps.

2) a) Donner la définition d'un atome de carbone asymétrique.

b) Qu'est-ce qu'une molécule chirale ?

c) Parmi les exemples précédentes, quelles sont les molécules chirales ?

3) Pour l'acide α-aminé proposé ci-dessus, donner les représentations de Fisher des deux configurations D et L, en précisant la règle utilisée pour les définir.

Exercice (25) : **A** est un acide carboxylique à chaîne carbonée saturée et ramifiée.

1)-Si on désigne par n le nombre d'atomes de carbone que possède **A**, en déduire sa formule brute.

2)-**B** est un alcool de formule brute CH_4O.Quels sont sa formule développée, son nom, sa classe ?

3)-**A** réagit avec **B** (réaction **I**) : On obtient de l'eau et un corps **C**.

a) Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

b) Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

c) Sachant que la masse molaire M de **C** vaut 102 g/mol, en déduire les formules semi-développées et les noms de **A** et de **C**.

4) Soit **D** le chlorure d'acyle correspondant à **A**.

a) Donner sa formule semi-développée et son nom.

b) Comment peut-on obtenir **D** ?

c) On fait réagir **D** avec **B** (réaction **II**). Qu'obtient-on ?

d) Comparer les caractéristiques des réactions **I** et **II**.

e) Quel autre corps **E**, qui réagissant avec **B**, donne une réaction (réaction **III**) semblable (mêmes caractéristiques, même produit principal) à l'action de **D** sur **B** ?

Donner son nom, sa formule semi-développée et écrire l'équation-bilan de la réaction **III**.

Exercice (26) : On considère une monoamine primaire saturée B contenant 23,7% en masse d'azote. On notera HB^+ son acide conjugué.

1) a)-Écrire la formule générale d'une amine primaire saturée comportant X atomes de carbone ; puis la mettre sous la forme C_XH_YN.

Exprimer Y en fonction de X.

b)-Déterminer X pour l''amine B à partir du pourcentage d'azote et de la formule générale obtenue en a).

c)-Donner les formules semi-développées possibles de B, et donner leur nom.

d)-Identifier B, sachant que l'atome de carbone relié à N est lié à deux autres atomes de carbone.

2)-On donne le pK_a des couples acide/base suivants :

NH_4^+/NH_3 : $pK_{a(1)}= 9,2$; $C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$: $pK_{a(2)}= 4,6$; HB^+/B : $pK_{a(3)}= 10,7$.

Classer les amines par force basique croissante.

Classer les acides conjugués par force acide croissante.

Exercice (27) : On dispose de quatre flacons contenant respectivement un alcool, un aldéhyde, une cétone, un acide carboxylique.

1) Pour déterminer leur contenu, on réalise les tests suivants :

Corps / réactifs	A	B	C	D
$Cr_2O_7^{2-}$ en milieu acide	Solution Orange	Solution Verte	Solution Verte	Solution Orange
D.N.P.H	Solution Jaune	Solution Jaune	Précipité Jaune	Précipité Jaune
Réactif de Schiff	Solution incolore	Solution Incolore	Solution Violette	Solution incolore
Liqueur de Féhling	Solution Bleu	Solution bleue	Précipité Rouge-brique	Solution bleue

Donner les fonctions des corps A, B, C, D et Justifier son choix.

2) L'action du dichromate de potassium en milieu acide sur B conduit à la formation de C et de A.

B est un corps saturé contenant trois atomes de carbone .Donner les formules développées et les noms des corps A, B, C.

3) On fait agir A sur B. Ecrire l'équation de la réaction et donner le nom des produits obtenus. Quelles sont les caractéristiques de cette réaction ?

4) Par action du pentachlorure de phosphore PCl_5 ou du chlorure de thionyle $SOCl_2$ sur A, on obtient un corps E.

a)Donner la formule développée et le nom de E.

b) Ecrire l'équation de la réaction de E sur B. Comparer cette dernière à celle de A sur B.

Exercice (28) : 1)- Quelle est la formule générale C_XH_YN d'une amine aromatique ne comportant qu'un seul cycle ?

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%.

a)-Déterminer n.

b)-Écrire les formules développées des différents isomères et donner leurs noms.

3)-L'un de ces isomères est une amine secondaire. Quels produits obtient-on lorsqu'on le traite par du chlorure d'éthanoyle ?

Quelle quantité minimale d'amine faut-il utiliser pour qu'elle réagisse totalement sur 0,1 mol de chlorure d'éthanoyle ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

Exercice (29) : Un alcool saturé A a pour formule brute $C_4H_{10}O$.

1)-Quels sont les différents isomères possibles ? Donner pour chacun la formule semi-developpée, le nom et la classe de l'alcool.

2)-On oxyde totalement une masse m = 0,40 g de cet alcool A par une solution acidifiée de dichromate de potassium de concentration c = 0,30 mol/ℓ.

On obtient un composé organique B qui donne un précipité avec la D.N.P.H, mais ne réagit pas avec la liqueur de Féhling.

a) En déduire la fonction chimique de B, et sa formule semi-developpée. Préciser la nature de A.

b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction d'oxydoréduction observée en milieu acide.

3) Quel volume V de solution oxydant doit-on utiliser ?

Quelle doit être la concentration minimale en ions H_3O^+ de cette solution ?

Exercice (30) : Soit une solution (S) d'acide éthanoïque dont le pH vaut 3,00, la température de la solution étant de 25 °c.

1°) Calculer la molarité C_A de cette solution d'acide éthanoïque.

2°) On fait barboter dans cette solution (S) de l'ammoniac jusqu'à ce que l'équivalence soit atteinte. On élimine l'eau du mélange en chauffant modérément et on obtient une masse m_B=1,80g d'un composé ionique B.

En chauffant fortement à 210°c e composé B on obtient un composé c.

a)Ecrire es équations-bilans correspondantes aux réactions décrites ci-dessous. Identifier les composés B et C.

b) Quel est le volume V_A de solution (S) d'acide éthanoïque utilisé?

c) Quelle mase m_C du composé C peut on obtenir ?

Donnée : pK_A de l'acide éthanoïque est égal à 4,76.

Exercice (31): Donner la formule sémie développée et indiquer la famille des composés organiques suivants :

1) Acide trimethyl 2,3 ,4 éthyl 2 pentanoïque,
2) Chlorure e methyl 3 Butanoyle,
3) anhydride propanoïque,
4) méthyl propanoate de methyle,
5) N N diméthyl éthyl butanamide
6) acide amino -2 méthyl 3 pentanoïque ou isoleucine.

Exercice (32) : Donner la formule semi-développée des composés suivants :
1) A: N-méthyl-méthyl propanamine -1
2) B: N-éthyl, N-méthyl, méthyl 2 pentanamine-3
3) C: ion éthyl diméthyl propyl ammonium.

Exercice (33) : 1) Quel produit obtient-on par chauffage de l'acide éthanoïque avec de l'oxyde de phosphore P_4O_{10} ? Ecrire sa formule développée. Ecrire l'équation-bilan de sa réaction avec le méthanol.

2) Le chauffage d'un mélange d 'acide éthanoïque et d'acide propanoïque, en présence d'oxyde de phosphore P_4O_{10} , conduit a un mélange de trois composés A, B, et C. On fait réagir succéssivement A, B, et C mole à mole, avec du méthanol. IL se forme des esters dont les noms sont indiqués ci-dessous :

Réactifs	Esters formés
A+CH_3OH	Ethanoate de méthyle
B+CH_3OH	Propanoate de méthyle
C+CH_3OH	Ethanoate et propanoate de méthyle

Quelles sont les formules développées des corps A, B et C ? Donner les équations –bilans des réactions entre C et le méthanol.

3) En fait ; la meilleur méthode pour préparer C consiste à chauffer un mélange d'éthanoate de sodium solide et de chlorure de propanoyle.
Sachant qu'il se forme du chlorure de sodium au cours de la réaction, écrire son équation –bilan.
Pourrait- on obtenir C en partant d'un autre sel de sodium et d'un autre chlorure d'acyle ? Justifier la réponse à l'aide d'une équation-bilan.

Exercice (34) : L'éthanoate de méthyle-3 butyle, que l'on désignera par E, est utilisée en solution alcoolique, comme arome de poire, dans certains sirops.
Ce liquide a pour masse volumique $870 kg.m^{-3}$.

1) Ecrire la formule du méthyle-3 buanol-1, puis celle de E. Quel groupe fonctionnel E possède-t-il ?

2) Pour préparer E au laboratoire, on fait réagir, à ébullition pendant une heure, 53 g d'acide éthanoïque avec 33 g de methyl-3 butanol-1, en présence d'acide

sulfurique.

a)Pourquoi cette préparation a-t-elle lieu à chaud ?

b) Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

C) Après purification on recueille 36 cm^3 de E.

Quelle est la masse de E obtenue ? La comparer à celle qu'aurait donnée la transformation totale de l'alcool utilisé.

Exercice (35) : Chaque année en France, on fabrique environ 150 000 tonnes de bouteilles à base de P.V.C., contenant environ 90% de ce polymère.

1° Ecrire le motif du P.V.C.

2° La combustion du P.V.C. donne principalement CO_2, de l'eau et HCl. Quelle masse de chlorure d'hydrogène la combustion du P.V.C. contenu dans 1 kg de bouteilles libère-t-elle ?

3° Quelle serait la masse totale de chlorure d'hydrogène libérée annuellement dans l'atmosphère si toutes les bouteilles à base de P.V.C. étaient incinérée, sachant que la moitié du chlorure d'hydrogène formé par combustion reste fixée dans les cendres ?

4° La pollution acide de l'atmosphère, due aux activités humaines, se répartit annuellement en 2 200 000 t de SO_2, 1500 000t d'oxydes d'azote et 1 000 000 t de P.V.C. de HCl. Sachant que le tiers des bouteilles à base P.V.C sont incinérées, quelle est la contribution de ces bouteilles à la pollution atmosphérique acide totale ?

Exercice (36) : 1) Un acide α-aminé A a pour formule moléculaire brute $C_3H_7O_2N$.

a) Donner sa formule développée plane et son nom.

b) Pourquoi la molécule de A est-elle chirale ? En utilisant la projection de Fisher, représenter : -La configuration D de A ; -la configuration L de A.

c) Quelle est la composition centésimale en masse de l'acide α-aminé A ?

2) On élimine une molécule de dioxyde de de carbone sur une molécule de A, On obtient alors une amine B.

a) Ecrire l'équation de la réaction.

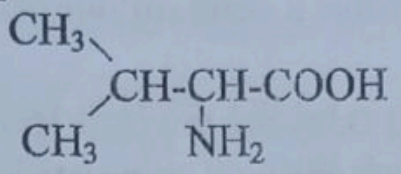
b) Préciser la formule développée plane de l'amine B obtenue, sa classe et son nom.

Existe-t-il d'autres amines ayant la même formule moléculaire brute que B ? Si oui, donner pour chacune d'elles sa formule développée plane, sa classe et son nom.

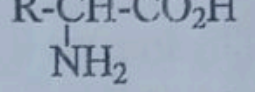
c) On fait réagir le chlorure d'éthanoyle sur l'amine B. Ecrire l'équation –bilan de la réaction.

Quelle est la fonction du corps organique obtenu ? Préciser son nom.
Cette réaction met en jeu un caractère nucléophile.
Quel atome présente ce caractère ? Justifier la réponse.

Exercice (37) : La valine est un acide α-aminé de formule :



1) Montrer que la valine possède un atome de carbone asymétrique.
Quels sont les groupes fonctionnels fixés sur le carbone ? Les nommer.
Donner les représentations de Fisher des configurations D et L de la valine.
2) On forme un dipeptide A en faisant agir la valine sur un autre acide α-aminé de formule :



Où R est un groupe alkyle C_nH_{2n+1}.
a) Comment faire pour obtenir qu'un seul dipeptide ?
b) Déterminer R sachant que la masse molaire du dipeptide A est $M = 174\ g.mo\ell^{-1}$.
c) Combien y a-t-il d'atomes de carbone asymétriques dans le dipeptide ?

Exercice (38) : Ecrire la formule développée des composés suivants : diméthyl-2,4 pentanol-1 ; diméthyl-4,4 hexanol-3 ; phényl-2 propanol-2 ; méthyl-4 phényl méthanol ; diméthyl-2,3 butanediol-2,3 ; cyclohexanediol-1,4.

Exercice (39) : Parmi les propositions suivantes, quelles sont celles qui sont vraies ? La formule brute $C_6H_{14}O$ peut représenter :

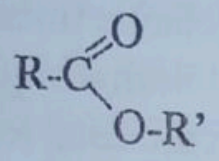
a) le méthyl-2 hexanol-1 ;
b) l'hexanol-3 ;
c) le méthyl-3 pentanol-2 ;
d) le cyclohexanol ;
e) un étheroxyde ;
f) le diméthyl-3,3 butanol-1.

Exercice (40) : Combien d'alcools répondent à la formule brute $C_5H_{11}OH$? Ecrire leurs formules développées, les nommer et préciser leur classe.

Exercice (41) : On effectue une addition d'eau, en présence d'acide sulfurique, sur les alcènes suivants : butène-1 ; butène-2 ; méthyl-3 pentène-2 ; styrène.
1° Quels sont les alcools pouvant se former ?
2° Quel est le produit obtenu majoritairement dans chaque cas ?

Exercice (42) : Quelle est la formule du composé le plus simple ne contenant que les éléments azote et hydrogène ?
Quelle est la structure électronique de la molécule correspondante ?
Quelle est sa structure géométrique?

Exercice (43) : Un ester A a pour formule :



R et R' étant des radicaux alkyles $-C_nH_{2n+1}$.
La masse molaire de cet ester A est $M = 116\ g.mol^{-1}$.
Par hydrolyse de cet ester A, on obtient deux composés B et C.
1° Ecrire l'équation chimique traduisant la réaction d'hydrolyse.
2° Le composé B obtenu est un acide carboxylique. On en prélève une masse $m = 1,5g$ que l'on dilue dans de l'eau pure. La solution obtenue est dosée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C = 2\ mol.\ell^{-1}$.
L'équivalence a lieu lorsque l'on a versé $V = 12,5\ cm^3$ de la solution d'hydroxyde de sodium.
a) Quelle est la masse molaire du composé B ?
b) Donner sa formule semi-développée et son nom.
3° a) Le composé C a pour formule brute $C_4H_{10}O$. Donner ses différents isomères.
b) En déduire les différentes formules semi-développées possibles pour l'ester A. Donner dans chaque cas envisagé le nom de l'ester.
4° L'oxydation de C conduit à un composé D qui donne avec la D.N.P.H un précipité jaune mais est sans action sur le réactif de Schiff.
a) Quels sont la formule semi-développée et le nom de D ?
b) Quel est le composé C ?
c) Donner maintenant la formule semi-développée de l'ester.

Exercice (44) : On considère les amines possédant trois atomes de carbone.
1° Ecrire les formules développées des amines isomères en précisant la classe de chacune d'elles
2° Parmi ces isomères, on considère l'amine tertiaire.
a) On dissout cette amine dans l'eau. Ecrire l'équation-bilan de la réaction observée. Préciser le caractère de l'amine.
b) On fait réagir cette amine sur l'iodométhane. Ecrire l'équation-bilan de la réaction observée. Quel caractère des amines cette réaction met-elle en évidence ? Expliquer.
3° On fait réagir chacune des amines sur le chlorure d'éthanoyle.
Ecrire l'équation-bilan de chaque réaction, lorsqu'elle est possible.
Donner le produit obtenu en indiquant sa formule développée.
Quelle fonction organique obtient-on ?

4° On utilise une solution de l'amine primaire à chaîne linéaire.
D'autre part, on dispose d'une solution d'acide chlorhydrique obtenue par dissolution 1,12 ℓ de chlorure d'hydrogène (mesuré dans les conditions normales) dans 0,5 ℓ d'eau.
Il faut ajouter 18 cm^3 de cette solution acide à 20 cm^3 de la solution amine pour obtenir l'équivalence acido-basique.
a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.
b) Quelle masse d'amine a-t-il fallu dissoudre dans 1 l d'eau pour obtenir la solution précédente ? On donne : C = 12 ; H = 1 ; N = 14.

Exercice (45) : 1° Un alcène A subit une hydratation en milieu acide. On obtient deux alcools B et B' (B en quantité prépondérante).
Ces deux alcools sont isolés et on cherche à les identifier.
B et B' sont mis en présence d'un oxydant : B n'est pas oxydé alors que B' s'oxyde en un composé D qui réagit avec le réactif de Schiff. Préciser la classe des deux alcools B et B' ; en déduire la formule de l'alcène A sachant que celui-ci contient cinq carbones.
Le rendement global des opérations de passage de A à D est 8%.
Calculer la masse d'alcène nécessaire à la préparation de 10 g de D.
2° À côté de D, on note la présence d'un composé organique à fonction acide E. Préciser la formule et le nom de E. 2,04 g de E et 0,80 g d'hydroxyde de sodium réagissent mole à mole. Cette expérience permet-elle de vérifier la formule brute de E ?

Exercice (46) : 1° Quelle est la formule générale d'un alcool saturé à n atomes de carbone ? d'un cycloalcool à n atomes de carbone ?
2° Quelles sont les formules générales d'un aldéhyde et d'une cétone à n atomes de carbone et ne contenant pas de cycle ?
3° Ecrire les formules développées des onze alcools, aldéhydes ou cétones répondant à la formule brute C_4H_8O.
4° On dispose d'un corps pur X, liquide dans les conditions habituelles de température et de pression, répondant à la formule C_4H_8O. Afin de l'identifier, on lui fait subir les tests suivants :
a) Une solution de dichromate de potassium acidifiée réagit sur X : on observe l'apparition d'une coloration verdâtre.
Quelles sont les formules que l'on peut éliminer ?
b) Si l'on opère avec un excès de dichromate, le test à la D.N.P.H est négatif. Il est positif, si l'on opère avec un défaut de dichromate.
c) X donne un test négatif avec la D.N.P.H.

Etablir la formule et le nom de X sachant que sa molécule ne comporte pas de cycle à trois atomes de carbone et qu'il présente deux stéréoisomères.

Exercice (47) : Un alcène gazeux nom ramifié A, de densité par rapport à l'air d = 1,93, conduit, par hydratation, à un mélange de deux composés B et C. Afin de déterminer la composition de ce mélange, on procède à sa déshydrogénation catalytique, en l'absence d'air, sur du platine maintenu à 300° C. Les composés B' et C' alors obtenus sont condensés. Le mélange liquide recueilli est partagé en deux fractions égales.

Le dixième de la première fraction est traité par un large excès de solution de dinitro-2,4 phénylhydrazine ; l'ensemble des précipités jaunes de même formule brute $C_{10}H_{12}N_4O_4$ est filtré, séché et pesé : sa masse m est 126 g.

L'autre fraction est intégralement traitée par un large excès de liqueur de Fehling ; le précipité orange brique formé est filtré, séché et pesé : sa masse m' est 7,15 g.

1° Déterminer la masse molaire puis la formule et le nom de l'alcène A.

2° Déterminer la formule et le nom de B et C ; lequel d'entre eux est obtenu de façon majoritaire ?

3° Ecrire les équations des réactions de passage de B à B' et de C à C'. Pourquoi a-t-on opéré en l'absence d'air ?

4° Déterminer la quantité de composés carbonylés ayant réagi lors du test à la D.N.P.H.

5° Ecrire l'équation de la réaction observée avec la liqueur de Fehling. Déterminer la quantité de composé carbonylé qu'elle a consommée.

6° Déterminer les quantités des composés B et C dans le mélange issu de l'hydratation de A. Ces résultats confirment-ils la réponse au 2° ?

Exercice (48) : 1° Le méthyl-3 pentanol-3 peut être préparé à partir de trois alcènes isomères, que l'on hydrate. Ecrire la formule développée de chacun de ces isomères et les nommer. Quel autre alcool obtient-on simultanément en faible proportion dans chaque cas ?

2° Le méthyl-3 pentanol-2 ne peut être obtenu de façon majoritaire, par hydratation, qu'à partir d'un seul alcène ; lequel ?

3° Le méthyl-3 pentanol-1 ne peut être obtenu avec un bon rendement par hydratation d'un alcène. Pourquoi ?

Exercice (49) : Un alcène présentant deux stéréoisomères A et A' conduit, par hydratation, à un seul composé oxygéné B renfermant 21,6% (en masse) d'oxygène.

1° Déterminer la formule brute B. Ecrire toutes les formules développées

correspondant à celle formule brute.
2° Une seule de ces formules répond aux diverses données de l'énoncé ; laquelle ? Justifier.
3° Nommer les stéréoisomères A et A'.
4° Quel autre alcène conduit, par hydratation, principalement au même composé B ?

Exercice (50) : La synthèse du propanol-2 par hydratation du propène selon le procédé Veba est très comparable à celle de l'éthanol à partir de l'éthylène.
Un mélange gazeux de propène et de vapeur d'eau à 180° C, sous une pression de 40 bars, est envoyé sur un catalyseur à base d'acide phosphorique. Malgré un faible taux de conversion du propène, le rendement global de la synthèse est finalement de 97%, grâce à un recyclage du réactif non transformé.
Ecrire l'équation-bilan de la réaction de cette synthèse et calculer la masse de propène nécessaire à la préparation d'une tonne de propanal-2.

Exercice (51) : La déshydratation, à 200°C, en présence d'acide sulfurique concentré, de 1 mol d'éthanol a produit 0,8 mol d'un mélange gazeux anhydre ne contenant plus d'alcool.
Déterminer la nature des constituants de mélange et la composition molaire du mélange. Calculer la quantité d'eau qui a été éliminée.

Exercice (52) : Quelle est la nature du gaz qui se dégage lorsque l'on ouvre une bouteille de champagne ou de mousseux ? D'où provient ce gaz ? Pourquoi n'observe-t-on pas le même dégagement lorsque l'on débouche une bouteille de vin ordinaire ?

Exercice (53) : La fermentation alcoolique d'un sirop de glucose, à 300 $g.\ell^{-1}$ de glucose $C_6H_{12}O_6$, s'arrête lorsque le degré alcoolique du mélange atteint 16°.
Ecrire l'équation de la réaction de transformation du glucose en éthanol et en dioxyde de carbone.
Calculer, par litre de sirop, la quantité d'alcool formé et la quantité de glucose non transformé lorsque la fermentation cesse. On négligera la variation de volume du mélange pendant la fermentation.
Donnée :
Masse volumique de l'éthanol : 790 $kg.m^{-3}$.
Définition : On appelle *degré alcoolique* d'une solution, le volume (exprimé en cm^3) d'éthanol pur présent dans 100 cm^3 de la solution.

Exercice (54) : **1°** Quel est le produit obtenu en faisant réagir l'oxygène de l'air, à 170°C, sur de l'éthylène en présence d'argent divisé ? Quelle précaution doit-on prendre pour éviter la destruction de l'éthylène par simple combustion ?

2° L'oxyde d'éthylène, traité par de la vapeur d'eau dans un autoclave, conduit au glycol. Ecrire l'équation de la réaction et la formule développée du glycol.

3° Quel est le produit A obtenu par action d'un excès d'acide nitrique sur du glycol ? Ecrire l'équation de la réaction.

4° Le composé A est un explosif. C'est un liquide (dans les conditions ordinaires), de densité 1,49 par rapport à l'eau. Ecrire l'équation de sa décomposition.

Quelle est l'augmentation de volume du système, pour 1 mol de A, dans les conditions normales de température et de pression :

$t = 0°C$, $P_0 = 101,3$ kpa , $V_{mol} = 22,4$ ℓ .

Quelle serait la pression finale exercée par le système, enfermé dans une cavité de volume égal à celui de l'ester liquide, en supposant la température finale de l'ordre de 1000 °C ?

Exercice (55) : Afin de récupérer l'argent contenu dans de vieilles pellicules photographiques, on peut procéder comme suit.

Les pellicules sont brûlées, puis leurs cendres, qui contiennent de l'oxyde d'argent Ag_2O et un peu de bromure d'argent AgBr, sont traitées par une solution concentrée d'ammoniac. Le mélange est filtré, et le filtrat limpide ainsi obtenu est traité à chaud par une solution aqueuse de glucose. On rappelle que le glucose $C_6H_{12}O_6$ ne comporte qu'un seul groupe caractéristique aldéhyde.

1° Qu'observe-t-on lors de la dernière étape ?

2° Quelle est l'opération finale qui permettra de récupérer l'argent solide seul ?

3° Quels sont les divers types de réactions mis en jeu dans cette suite d'opérations ?

4° Equilibrer l'équation de la réaction mettant en jeu le glucose de l'ion diammine argent (I).

5° Quelle masse minimale de glucose faut-il utiliser pour récupérer 100 g d'argent ?

Exercice (56) : Par distillation d'un mélange de 10 mℓ de vin et 200 mℓ de solution aqueuse diluée de soude, on a recueilli 100 cm^3 d'un distillat qui contient tout l'éthanol de l'échantillon de vin étudié.

Dans un erlenmeyer, on mélange 20 cm^3 d'une solution à 0,2 $mol.\ell^{-1}$ de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$, 10 cm^3 d'acide sulfurique concentré et 10 cm^3 du distillat précédent. Après une demi-heure, la réaction d'oxydation totale de l'éthanol en acide éthanoïque par les ions dichromate, qui sont ici en excès, est terminée. Le mélange est alors dilué dans 100 cm^3 d'eau distillée et les ions dichromate restant sont dosés, à l'aide d'une solution à 1 $mol.\ell^{-1}$ de sulfate

de fer (II), en présence d'un indicateur coloré de fin de réaction. Le virage est observé pour 15,8 cm^3 de solution de fer (II) .Sachant que les deux réactions mettent en jeu les couples CH_3COOH/CH_3CH_2OH, $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ et Fe^{3+}/Fe^{2+}, répondre aux questions suivantes.

1° Ecrire les équations des réactions redox ; déterminer la quantité d'ions dichromate dosés par les ions Fe(II) ; calculer la quantité d'ions dichromate introduits initialement.

2° Déterminer la quantité d'éthanol présente dans l'échantillon de distillat utilisé. Calculer la concentration en éthanol dans le vin étudié.

3° Calculer le degré alcoolique du vin.

Donnée : Masse volumique de l'éthanol : 790 $kg.m^{-3}$.

Exercice (57) : Un conducteur absorbe 0,6 ℓ d'une boisson alcoolisée contenant de l'éthanol à 2 mo$\ell.\ell^{-1}$. Il devrait attendre environ trois heures avant de reprendre la route, afin que l'alcool, qui est passé dans son sang pendant la digestion, ait été suffisamment éliminé par oxydation dans le foie et que son alcoolémie soit ainsi inférieure au taux maximal de 0,8 g $.\ell^{-1}$ toléré par la loi.

1° Calculer le degré alcoolique.

2° Sachant que le volume moyen de sang d'un adulte est 5 ℓ et que 10% de l'alcool absorbé passe dans le sang, calculer l'alcoolémie du conducteur, environ une heure après qu'il ait bu (période d'alcoolémie maximale).

3° Le conducteur reprend la route. Lors d'un contrôle de gendarmerie, il doit « souffler dans le ballon ». Dans l'alcootest, un tube de verre gradué de 8 cm de long contient un mélange sulfochromique imprégnant un gel de silice.

L'alcoolémie limite de 0,8 g $.\ell^{-1}$ correspond à un virage de l'alcootest sur une longueur de 4 cm.

Qu'appelle-t-on mélange sulfochromique ?

Qu'observe-t-on lorsque l'air expiré, chargé de vapeurs d'alcool, traverse le tube ? Equilibrer l'équation de la réaction correspondante.

Quelle est l'alcoolémie du conducteur, sachant qu'il a fait virer l'alcootest sur 5 cm ? Un dosage plus précis doit alors être effectué sur une prise de sang.

Donnée : Masse volumique de l'éthanol : 0,79 $g.cm^{-3}$.

Exercice (58) : Déterminer le volume d'air (à 20°C, sous 101,3 kPa) nécessaire à la combustion d'une bougie de 2 g (bougie de gâteau d'anniversaire) constituée d'acide stéarique (acide octadécanoïque).

Données : A 20° C, sous 101,3 kPa : $V_{molaire} = 24$ ℓ ; composition molaire de l'air : 20% O_2, 80 % N_2.

Exercice (59) : On désigne par A un acide carboxylique à chaîne saturée.

1° On désigne par n le nombre d'atomes de carbone contenus dans le radical R fixé au groupe carboxyle. Exprimer, en fonction de n, la formule générale de cet acide.

2° On désigne par B un alcool de formule brute CH_4O.

Préciser la seule formule développée possible, la classe et le nom de cet alcool.

3° L'acide A est estérifié par l'alcool B. A partir de la formule de l'acide A (déterminer à la question 1°), écrire l'équation de cette réaction.

Sachant que la masse molaire de l'ester obtenu est 88 $g.mol^{-1}$. Déterminer la formule exacte et le nom de A.

4° On désigne par C le chlorure d'acyle correspondant à A. Quelle est sa formule développée ? Expliquer comment on obtient cette formule à partir de celle de l'acide.

Préciser les différences importantes qui existent entre l'action de A sur B et celle de C sur B.

Exercice (60) : On souhaite préparer la propanamide : CH_3-CH_2-$CONH_2$ en utilisant comme produit organique de départ le propanol-1.

1° Proposer une méthode de synthèse en plusieurs étapes. Préciser, pour chacune d'elles, les réactifs minéraux à employer, ainsi que les conditions opératoires. Ecrire dans la mesure du possible, les équations-bilan correspondantes.

2° La dernière étape peut être, soit une réaction totale, soit une réaction conduisant à un état d'équilibre. Dans le second cas, on chauffe fortement un composé A. Déterminer le rendement de la réaction sachant que 30 g de A ne libèrent que 4 g d'eau.

Exercice (61) : On veut déterminer la formule d'un acide carboxylique A, à chaîne carbonée saturée. On dissout une masse m = 3,11 g de cet acide dans de l'eau pure ; la solution obtenue a un volume V =1 ℓ. On en prélève un volume V_A=10 cm^3 que l'on dose à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium (ou soude) de concentration $C_B = 5{,}0.10^{-2}$ $mol.\ell^{-1}$. L'équivalence est atteinte quand on a versé un volume V_B = 8,4 cm^3 de solution d'hydroxyde de sodium.

1° Calculer la concentration C_A de la solution acide.

2° En déduire la formule brute de l'acide A, sa formule semi-développée et son nom.

3° a) On fait agir sur l'acide A un agent chlorurant puissant, le pentachlorure de phosphore PCl_5, par exemple. Donner la formule semi-développée et le nom du composé obtenu à partir de l'acide A.

b) On fait agir sur l'acide A un agent déshydratant puissant, le décaoxyde de

tétraphosphore P_4O_{10}, par exemple. Donner la formule semi-développée et le nom du composé obtenu à partir de l'acide A.
c) On fait agir sur l'acide A un alcool, le butanol-1. Donner la formule semi-développée et le nom du composé obtenu à partir de l'acide A.
d) On fait agir sur l'acide A l'ammoniac NH_3. Le composé obtenu est ensuite déshydraté par un chauffage prolongé. Donner la formule semi-développée et la substance que l'on obtient alors.

Exercice (62) : On se propose de comparer plusieurs méthodes de préparation d'un ester : l'acétate d'amyle.
On dispose des réactifs suivants :
-acide éthanoïque (acide acétique) ;
-pentanol-1 (alcool amylique primaire) ;
-un déshydratant (P_4O_{10}) ;
-un dérivé chloré ($SOCl_2$ ou PCl_5).
1° On peut d'abord faire réagir l'acide et l'alcool.
a) Donner les formules semi-développées de l'alcool et de l'acide utilisés. Ecrire l'équation de la réaction. Comment l'acétate d'amyle s'appelle-t-il dans la nomenclature systématique ?
b) On laisse réagir, dans une étuve, un mélange de 0,50 mol d'alcool et 0,50 mol d'acide.
Au bout d'une journée, la composition du mélange n'évolue plus ; on constate qu'il contient encore 0,17 mol d'acide.
Calculer le nombre n_1 de mole d'alcool estérifié.
En déduire les pourcentages d'alcool et d'acide estérifiés.
Pourquoi la composition du mélange reste-t-elle constante ?
c) On laisse réagir dans les mêmes conditions 0,50 mol d'alcool et 2,0 mol d'acide.
Au bout d'une journée, la composition du mélange n'évolue plus ; celui-ci contient alors 1,54 mol d'acide. Calculer le nombre n_2 de moles d'alcool estérifié.
En déduire les pourcentages d'alcool et d'acide estérifiés.
d) A l'aide des résultats précédents (question 1° b) et c), préciser comment varient les pourcentages d'alcool et d'acide estérifiés lorsque l'on change les concentrations initiales d'alcool et d'acide.
2° a) A partir des réactifs fournies (voir début de l'exercice), quels dérivés de l'acide peut-on préparer ? On donnera leurs noms et leurs formules semi-développées (les équations des réactions de préparation ne sont pas demandées).
b) Ecrire l'équation d'une réaction de préparation de l'acétate d'amyle utilisant

l'un des dérivés ci-dessus.

c) Quel pourcentage d'alcool peut-on alors estérifier par ce procédé ?

Exercice (63) : On considère un acide carboxylique à chaîne carbonée saturée A de formule semi-développée R-COOH. Afin de l'identifier, on provoque quelques réactions chimiques ayant A comme point de départ. Tout d'abord, on transforme entièrement une m_A de l'acide carboxylique A en son chlorure d'acyle B. On isole le composé B, dont on fait deux parts de masses égales.

1° Première série d'expériences.

a) On hydrolyse complètement la première part de B. La réaction est rapide, totale, exothermique. Ecrire son équation-bilan.

b) Le chlorure d'hydrogène formé est intégralement recueilli puis dissous dans de l'eau distillée. On ajoute quelques gouttes de bleu de bromothymol dans la solution aqueuse obtenue et on verse un volume $V=19,9\ cm^3$ d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C = 1,00\ mol.l^{-1}$. On obtient alors précisément le virage du bleu de bromothymol. Cette série d'expériences quantitatives permet d'avoir accès à la masse molaire M_A de A. Sachant que $m_A = 2,96$ g, calculer M_A.

2° Seconde série d'expériences.

On fait réagir sur la seconde part du composé B une solution concentrée d'ammoniac. La réaction est rapide et totale. On obtient un solide cristallisé blanc C insoluble dans l'eau, que l'on isole.

a) Ecrire l'équation-bilan de la réaction.

b) Quelle est la fonction chimique de C ?

c) La détermination expérimentale de la masse molaire de C donne $M_C = 73,0\ g.\ mol^{-1}$. Déterminer M_A. Vérifier qu'il y a accord avec la question 1°.

3° En déduire la formule semi-développée de A ainsi que son nom.

Exercice (64) : 1° On fait réagir un acide organique X sur un alcool primaire ; on obtient un produit de formule brute $C_4H_8O_2$.

Quelles sont les formules développées possibles de ce produit ?

Donner les noms correspondants.

2° En faisant réagir l'ammoniac sur l'acide organique X, utilisé à la question 1°, on obtient un carboxylate d'ammonium y. Celui-ci, par chauffage, se déshydrate ; on obtient un composé Z de formule brute C_3H_7ON.

a) Ecrire les formules développées et donner les noms de X, y et Z.

b) Ecrire l'équation-bilan de la transformation de l'acide organique en carboxylate d'ammonium, puis celle correspondant à la formation de Z.

3° On a obtenu 14,6 g du composé Z de formule C_3H_7ON. Sachant que le

rendement de la réaction de déshydratation est de 85%, déterminer la masse de carboxylate d'ammonium utilisée.

Exercice (65) : On réalise l'analyse d'un polymère obtenu par polyaddition. On constate qu'il contient en masse, 73,2% de chlore, 24,8% de carbone et 2% d'hydrogène.

1° Quelle est la composition en masse du monomère M ?

2° Le polymère a une masse molaire moyenne de 121 000 $g.mol^{-1}$ et un degré de polymérisation moyen de 1250. Donner la formule brute de M.

3° Indiquer toutes les formules développées possibles pour M.

4° Donner son motif, son nom et son abréviation normalisée.

Exercice (66) : Pierre et Anne savent qu'en partant d'un mélange de 1 mol d'acide carboxylique et de 1 mol d'alcool primaire, on obtient 0,67 mol d'ester et 0,67 d'eau, selon une réaction d'équilibre chimique. Ils décident de préparer du propanoate d'éthyle.

1° Ils émettent quelques propositions. Parmi celles-ci indiquer celles qui sont exactes et celles qui sont erronées. Justifier.

a) Anne pense qu'il faut utiliser de l'acide propanoïque et de l'éthanol.

b) Pierre pense, lui, qu'il faut utiliser de l'acide éthanoïque et du propanol-1.

c) Anne propose de mélanger, au départ, 0,5 mol d'alcool et 0,5 mol d'acide. Elle espère ainsi obtenir 0,33 mol d'ester et 0,33 mol d'eau.

d) Pierre propose, lui, un mélange contenant 0,5 mol d'alcool et 2 mol d'acide. Anne, qui se range à son avis, affirme : « Nous obtiendrons ainsi 1,33 mol d'ester. »

e) Tous deux pensent accélérer la réaction en chauffant le mélange et en utilisant un catalyseur convenable.

f) Pierre fait remarquer qu'en partant de 0,5 mol d'alcool et 0,5 mol de chlorure d'acyle, ils obtiendront l'ester avec un très bon rendement.

2° Si l'on mélange 0,5 mol d'alcool et 0,5 mol de chlorure d'acyle, comme le souhaite Pierre, quel alcool et quel chlorure d'acyle faut-il mettre en présence pour obtenir du propanoate d'éthyle ?

Quelle masse de cet ester peut-on alors théoriquement obtenir ?

Exercice (67) : **1°** On dispose d'un corps A, de formule brute C_4H_8O, dont la chaîne carbonée est linéaire. Il donne un précipité avec la D.N.P.H. (dinitro-2,4 phényl hydrazine) et réagit avec le nitrate d'argent ammoniacal. Quelle est la formule semi-développée de A ? Quel est son nom ?

2° L'oxydation catalytique de A par le dioxygène ou par une solution acidifiée de dichromate de potassium produit un corps B. Quelle est sa formule semi-

développée ? Quel est son nom ?

3° B réagit avec un alcool C pour donner un corps odorant D de masse molaire $M = 116\ g.mol^{-1}$ et de l'eau. Ecrire l'équation –bilan de cette réaction.

Quels sont les noms et les formules semi-développées de C et D ?

Exercice (68) : 1° Écrire les formules développées et nommer tous les esters isomères de formule brute $C_5H_{10}O_2$.

2° L'hydrolyse de l'un d'entre eux, A, conduit entre autres, à un alcool non oxydable par oxydation ménagée.

Identifier cet ester A.

3° L'hydrolyse d'un autre ester B, donne de l'acide éthanoïque et un autre composé C.

On réalise l'oxydation ménagée de C, et l'on obtient un corps D qui agit sur la dinitro-2,4 phénylhydrazine (D.N.P.H) et n'agit pas sur la liqueur de Fehling.

Quelle est la formule développée de C ? Existe-t-il un alcool C' isomère de C ?

Quelle est la formule développée et la classe de C' ? Quelle est la formule développée de l'ester B ?

Exercice (69) : Lorsque l'on polymérise deux monomères A et B, on obtient un copolymère. Selon les conditions de copolymérisation, le copolymère obtenu peut être quelconque AABABBBAAABA, séquencé AAABBAAABBAAA, ou alterné ABABABAB.

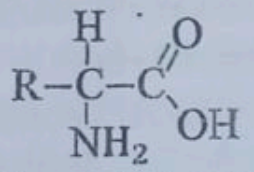
On réalise la copolymérisation alternée de deux monomères A et B. L'analyse du produit obtenu donne la composition massique suivante : 64,8% de carbone, 9,5% d'hydrogène et 25,7% de fluor.

1° Soit $C_XF_YH_Z$ la formule brute du motif élémentaire. Déterminer les valeurs les plus simples pouvant être prises par X, Y et Z.

2° En déduire les différents motifs possibles pour le copolymère.

3° Quels sont les formules et les noms de A et B ?

Exercice (70) : Soit un α-aminoacide A dont la formule générale est :



Où R est un radical alkyle ramifié saturé.

1° On réalise une décarboxylation qui se solde par l'élimination d'une molécule de dioxyde de carbone et par la formation d'une amine B.

Ecrire l'équation-bilan de la réaction et indiquer la classe de B.

2° On dissout une masse m = 131 mg de B dans un peu d'eau.

Ecrire l'équation de la réaction entre B et l'eau.

3° Sur la solution obtenue, on fait réagir une solution d'acide chlorhydrique (dont la concentration C_A est $1,5.10^{-1}$ mol.l^{-1}) jusqu'à l'équivalence, atteinte pour un volume V_A=12,0 cm^3.

Déterminer le nombre de moles de B ayant réagi. En déduire la masse molaire de B, sa formule brute et sa formule développée plane.

4° Donner une formule développée plane ainsi que le nom de l'α-aminoacide A.

5° Montrer que la molécule de A est chirale; dessiner ses configurations D et L selon la représentation de Fischer.

6° Indiquer les trois espèces chimiques dérivées de A qui coexistent en solution dans l'eau.

Exercice (71) : Une méthode de contrôle d'une réaction d'hydrolyse consiste à mesurer le pH du milieu, à intervalles de temps réguliers.

On rappelle que la réaction d'hydrolyse s'écrit : ester + eau ⇄ acide + alcool.

1)- Dire comment va évoluer le pH en fonction du temps.

2)- A un certain instant, on trouve pH = 2,2. Par ailleurs, une mesure de la concentration molaire volumique C_A de l'acide formé a donné :

$C_A = 3.10^{-2}$ mol/l.

L'acide formé est faible et sera noté AH, sa base conjuguée sera notée A^-.

Calculer la constante d'acidité et le pK_A de cet acide.

3)- L'acide AH est dérivé d'un acide carboxylique R-COOH dans lequel on a remplacé un atome d'hydrogène par un atome de chlore.

La masse molaire de l'acide AH est 108,5 g.mol^{-1}.

a)- Donner la formule brute de AH. AH possède un carbone asymétrique. Donner la formule développée des deux énantiomères.

b)-Donner les configurations des deux énantiomères dans un système de représentation que l'on précisera.

c)- Donner le nom de AH.

Exercice (72) : La concentration d'une molécule d'alanine et d'une molécule de glycine, de formules semi-développées respectives :

$H_2N-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}H-COOH$ et H_2N-CH_2-COOH , conduit à un dipeptide.

Deux réactions sont possibles.

1° Ecrire les équations de ces deux réactions possibles en dominant les formules semi-développées des deux dipeptides que l'on peut obtenir.

2° Soit A l'un des deux dipeptides. Des deux formules trouvées au 1° on cherche celle qui correspond au composé A. Pour cela, on réalise les expériences suivantes :

a) On traite A par l'acide nitreux HNO_2, sachant que l'acide nitreux réagit avec sur un groupe amine primaire suivant la réaction :

$RNH_2 + HNO_2 \rightarrow ROH + N_2 + H_2O$, tout se passant donc comme si le groupe NH_2 était remplacé par le groupe OH.

Ecrire les formules possibles pour le composé organique C obtenu par cette réaction.

b) Si on hydrolyse ce composé C, on obtient, entre autres, de l'acide glycolique $HO\text{-}CH_2\text{-}COOH$. Donner l'équation de la réaction d'hydrolyse et en déduire parmi les deux formules trouvées au 2° a) celle qui correspond au composé C. (On rappelle que l'hydrolyse permet la « coupure » de la liaison peptidique entre les atomes de carbone et d'azote).

c) Quelle est la formule semi-développée du dipeptide A ?

Exercice (73) : Soient X et Y deux acides α-aminés naturels isomères, mais non énantiomères. Leurs résidus sont des groupes alkyles et leur masse molaire vaut 131 $g.mol^{-1}$.

1° Quelles sont les différents résidus envisageables ?

2° Sachant que X possède deux atomes de carbone asymétriques, identifier X et donner son nom biochimique.

3° Sachant que la chaîne carbonée de Y ne possède qu'une seule ramification, identifier Y et le nommer.

Exercice (74) : Combien existe-t-il de dipeptides ayant une masse molaire égale à 146 $g.mol^{-1}$?

Combien de configurations différentes ces dipeptides présentent-ils ?

Exercice (75) : Un flacon contient un corps pur A, liquide, de nature inconnue. On se propose de déterminer la nature de A. Pour cela, on réalise quelques expériences dont on note les résultats :

- une solution aqueuse de A peut être considérée comme un isolant ;
- le sodium réagit sur A en produisant un dégagement de dihydrogène ;
- par oxydation ménagée de A, en présence de dichromate de potassium, on obtient un corps qui rosit le réactif de Schiff.

On admettra que les molécules de A ne comportent ni liaison multiple, ni ramification de chaîne, ni cycle.

1° Quelle est la nature de A ?

2° Pour identifier le corps A, il reste à connaître le nombre n d'atomes de carbone contenus dans une molécule de A. A cette fin, on oxyde une masse m = 10 g de A par un excès d'oxydant. On obtient alors un corps B qui réagit avec la soude. On atteint l'équivalence acido-basique après avoir versé 0,135 ℓ de solution de

soude à 1 mol.l^{-1} dans une solution aqueuse contenant la masse de B obtenue, par oxydation, à partir de 10 g de A. En déduire la masse molaire de A, puis sa formule développée. Quel est son nom ?

Exercice (76) : 1° On possède cinq flacons contenant les produits notés A, B, C, D et E, tous différents. On ne connaît pas le nom des cinq produits, mais on sait que :

- chaque produit est un corps pur et sa molécule ne contient que trois atomes de carbone, des atomes d'hydrogène, des atomes d'oxygène ;
- la chaîne carbonée ne comporte pas de liaison multiple ;
- parmi les cinq produits, il y a deux alcools.

On réalise une oxydation ménagée des produits A et B par le dichromate de potassium en milieu acide et on obtient les résultats suivants : A conduit à C ou D, alors que B conduit uniquement à E.

Cette expérience est-elle suffisante pour reconnaître les cinq produits A, B, C, D et E ? Justifier la réponse (un seul argument suffit).

2° Pour préciser les résultats précédents, on utilise le réactif e Tollens (nitrate d'argent ammoniacal). On constate que C est oxydé. Décrire l'expérience.

3° Identifier les cinq produits, donner leur nom et leur formule semi-développée, Ecrire, en justifiant les coefficients, l'équation de la réaction d'oxydo-réduction, par le dichromate de potassium en milieu acide, qui fait passer du produit A au produit D. Le couple oxydant réducteur mis en jeu dans le dichromate de potassium est $Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+}.

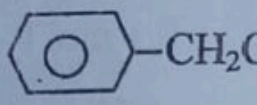
4° On fait réagir ensuite le produit A avec le produit D.

Ecrire l'équation de la réaction en utilisant les formules semi-développées. Donner le nom du produit organique obtenu. Donner rapidement les principales caractéristiques de cette réaction.

Exercice (77) : Le dichromate de potassium en milieu acide oxyde le propanol-2 en propanone. Ecrire les couples rédox, puis l'équation de la réaction rédox correspondante. Quel volume V d'une solution acidifiée de dichromate de potassium à 0,1 mol.l^{-1} faut-il utiliser pour oxyder complètement 1 g de propanol-2 ?

Exercice (78) : Ecrire les formules développées des composés suivants : acide heptanoïque ; acide butanedioïque ; chlorure de propanoyle ; anhydride pentanoïque ; propanoate de propyle ; acide méthyl-2 hexanoïque ; chlorure de phényl-3 butanoyle ; anhydride benzoïque ; benzoate de méthyl-2 propyle ; N-méthyl éthanamide ; diméthyl-2,2 butanamide.

Exercice (79) : Donner le nom des corps dont la formule est :

a) 

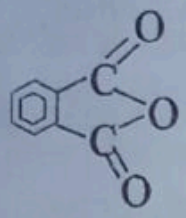
b) $(CH_3)_2CHCH_2CO_2H$

c) $CH_3(CH_2)_4COCl$;

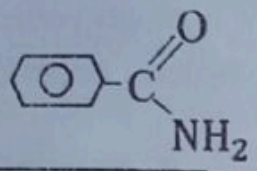
d) C_6H_5COCl;

e) $CH_3(CH_2)_6CO_2(CH_2)_9CH_3$;

f) $CH_3(CH_2)_2CO\text{-}O\text{-}CO(CH_2)_2CH_3$

g)  ;

i) $CH_3CH_2CONHC_6H_5$.

h)  ;

Exercice (80) : 1° On envisage six composés non cycliques de formule brute $C_3H_XO_Y$ ($X, Y \in \mathbb{N}$) appartenant à six fonctions chimiques différentes.
Chacun de ces composés ne comporte qu'un seul groupe fonctionnel et les atomes de carbone sont reliés entre eux par des liaisons simples.
Donner pour chacun de ces composés : sa formule brute ; sa formule développée plane ; sa fonction chimique ; son nom.
Pour deux d'entre eux, au choix, on indiquera une réaction caractéristique de leur fonction.
2° Donner les formules développées des quatre composés de formule brute C_3H_7ON ne comportant qu'un seul groupe fonctionnel.
Donner, pour l'un de ces composés, son nom et une réaction caractéristique de sa fonction.

Exercice (81) : Ecrire la formule développée des composés suivants : propanal ; méthyl-3 butanal ; phényl-2 hexanol-2 ; phényl-1 butanone-2 ; diméthyl-2,4 pentanone-3 ; cyclohexanone ; benzaldéhyde.

Exercice (82) : 1- Quelle est l'amine aromatique secondaire la plus simple ?
2- Quelle est l'amine secondaire saturée la plus simple renfermant un cycle à six atomes de carbone ?
3- Quelle différence faites-vous entre la définition de la classe d'un alcool et celle de la classe d'une amine ?

Exercice (83) : Une amine A primaire est telle que son chlorhydrate renferme 28,75% de chlore, en masses. Donner la ou les formules possibles pour A sachant que sa chaîne carbonée est droite. Cl = 35,5 ; C = 12 ; H = 1 ; N = 14.

Exercice (84) : Une substance organique A saturée présente, à l'exclusion de toute autre fonction une fonction amine.

Pour neutraliser m = 0,1 g de la substance A, il faut V = 13,6 cm^3 d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration molaire volumique C = 0,1 $mol.l^{-1}$.

1- En déduire la formule brute de l'amine.

2- Donner toutes les formules développées possibles sachant que l'amine est secondaire. *Données :* C = 12, H = 1, N = 14.

Le doublet libre de l'atome d'azote des amines est un site nucléophile recherchant les centres positifs :

- atome de carbone du groupement C = O des chlorures d'acides (obtention des amides).

- atome de carbone fonctionnel des dérivés monohalogénés d'alcanes (obtention d'amines de classe plus élevée et de sels d'ammonium quaternaire : réaction d'Hofmann).

Exercice (85) : Une amine a pour formule brute C_2H_7N.

1- Quelles sont les formules développées possibles ?

2- Chauffée avec un excès d'iodure de méthyle, l'amine conduit à un mélange d'iodures renfermant un sel d'ammonium quaternaire de formule brute $C_4H_{12}NI$; quelle est la formule développée de l'amine ?

3- Quel serait l'amide obtenu par réaction de cette amine sur :

a- le chlorure d'acétyle $CH_3-C(=O)-Cl$;

b- le chlorure de propanoyle $CH_3-CH_2-C(=O)-Cl$?

Exercice (86) : **1-** Indiquer la formule et le nom des composés suivants dérivés de l'acide butanoïque : chlorure, anhydride, amide, ester obtenu avec l'éthanol.

2- Attribuer les propriétés suivantes à ceux des corps précédents auxquels elles reviennent : odeur d'ananas, préparé par action de l'anhydride phosphorique, préparé par action du pentachlorure de phosphore, fume à l'air, donne un ester par réaction totale avec un alcool.

Exercice (87) : On veut préparer le benzamide $C_6H_5-C(=O)-NH_2$ par action du chlorure de benzoyle sur une solution concentrée d'ammoniac.

1- Ecrire la réaction, pourquoi prend-on soin de refroidir la solution d'ammoniac au fur et à mesure qu'on y verse le chlorure d'acide ?

2- Quelle masse de cristaux de benzamide peut-on espérer obtenir si on a utilisé 10 g de chlorure de benzoyle et si l'ammoniac est en excès ?

3- Citer une raison pour laquelle la masse réellement obtenue est inférieure à la masse calculée ci-dessus. *Données :* C = 12 : O = 16 ; Cl = 35,5 ; H = 1.

Exercice (88) : On hydrate, en présence d'acide sulfurique, le méthyl-2 propène.

1- Montrer que l'on peut prévoir théoriquement la formation de deux alcools. Préciser le nom et la classe de chacun d'eux.

2- En réalité, un seul alcool est essentiellement obtenu. Nous allons déterminer lequel.

On introduit dans un tube 3,7 g de cet alcool et 3,0 g d'acide éthanoïque. Le tube est scellé et chauffé.

a- Quelles sont les caractéristiques de la réaction qui se produit ?

b- Après plusieurs jours, l'acide restant est isolé puis dosé par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration molaire $C = 2\ mol.l^{-1}$. Il faut utiliser un volume $V = 23,8\ cm^3$ de cette solution pour atteindre le point d'équivalence. Quel est le pourcentage d'alcool estérifié ? Quel est cet alcool ?

On donne : C = 12 ; O = 16, H = 1.

On rappelle que la limite d'estérification pour un mélange équimolaire acide éthanoïque-alcool est d'environ 66% si l'alcool est primaire, 60% si l'alcool est secondaire, 2 à 10 % si l'alcool est tertiaire.

Exercice (89) : 1) On réalise un mélange équimolaire de deux acides α-aminés, la glycine (Gly) et la sérine (Ser).

a) Quels sont les noms de tous les dipeptides qui peuvent se former par condensation de ces deux acides α-aminés ?

b) Quels sont les noms de tous les tripeptides qui peuvent se former par condensation de ces deux acides α-aminés ?

2) On réalise un mélange équimolaire de trois acides α-aminés, l'alanine (Ala), la glycine (Gly) et la sérine (Ser).

Quels sont les noms de tous les dipeptides qui peuvent se fomer par condensation de deux de ces deux acides α-aminés ?

Exercice (90) : Une amine aliphatique A ; à chaîne carbonée saturée , contient en masse 19,2 % d'azote.

1° Quelle est sa formule brute ?

2° Ecrire la formule développée et indiquer le nom des amines correspondant à cette formule brute.

Sachant que A est chirale, identifier A : représenter ses stéréoisomères.

3° On dissout 1,46g de A dans de l'eau distillée pour préparer 250 ml de solution. Le pH de la solution alors obtenue est 11,8. En déduire la constante d'acidité du couple AH^+/A.

4° Parmi les isomères de A, l'un d'eux ,B, est sans réaction avec le chlorure de benzoyle ; identifier B.

5° On dissout 1,46g de B dans de l'eau distillée pour préparer 50 ml de solution. Le pH de la solution ainsi obtenue est 11,8. En déduire la constante d'acidité du couple BH^+/B. Conclure.

Exercice (91) : Soit une solution diluée de valine , acide α-aminé de formule CH_3-$CH(CH_3)$-$CH(NH_2)$-COOH, que l'on notera AH par la suite.

1° Quel est le nom de cet acide α-aminé en nomenclature systématique ? Dessiner les énantiomères L et D de AH dans la représentation de Fischer.

2° Les pK_A de AH sont 2,3 et 9,7. Déterminer les domaines de prédominance des diverses espèces.

3° On prépare une solution A de valine contenant 0,585 g de valine pour 100 ml de solution ; quelle est la concentration de la solution A ?

4° Par addition d'une solution d'acide chlorhydrique, on amène, sans variation notable du volume, le pH de A à 2,3 ; quelle est la concentration des deux formes de la valine qui prédominent à ce pH ?

5° On ajoute, à la solution précédente (V =100 ml) de pH = 2,3, 0,5 ml d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1 $mol.l^{-1}$.

Quelle réaction se produit-il ? En déduire le nouveau pH de la solution. Conclure.

Exercice (92) : 1° Un composé organique A ne contient que du carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène ; sa masse molaire est 108 $g.mol^{-1}$. L'étude de ses propriétés indique la présence d'un noyau aromatique et d'une fonction alcool. Représenter la formule développée de l'alcool A.

Donner sa classe et son nom.

2° On fait réagir A sur du permanganate de potassium en milieu acide ; on obtient alors un produit B qui rosit le réactif de Schiff et qui présente des propriétés réductrices. Ecrire la formule développée de B. À quelle famille organique B appartient-il ? Quel est son nom ?

3° Le produit B, laissé à l'air libre, s'oxyde en présence de la lumière et donne lentement naissance à un produit blanc cristallisé C. À quelle famille organique C appartient-il ? Quel est son nom ?

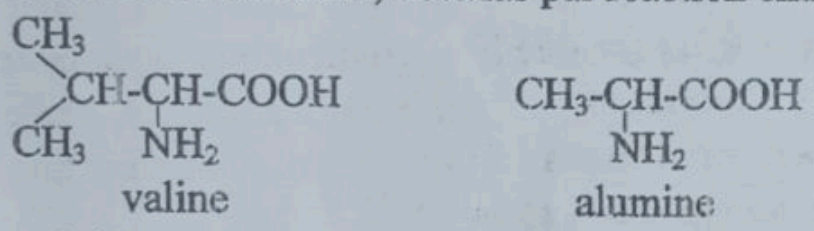
Comment appelle-t-on une réaction qui nécessite de la lumière pour s'effectuer ? Donner un exemple.

Exercice (93) : Parmi les composés suivants, quels sont ceux qui peuvent participer aux réactions indiquées ?

Compléter le tableau par des croix.

	réactions						
	estérifications	Une seule oxydation ménagée	Deux oxydations ménagées successives	Réduction du $AgNO_3$ ammoniacal	Réaction avec la D.N.P.H.	Déshydrogénation catalytique	Expérience de la lampe sans flamme.
Butanol-1							
Butanol-2							
butanal							
butanone							
Acide butanoïque							

Exercice (94) : **1.** Ecrire la formule semi-développée des deux dipeptides P_1 et P_2, isomères de constitution, obtenus par réaction entre la valine et l'alanine :



Mettre en évidence, sur chaque formule, la liaison peptidique.

2. On désire préparer seulement le dipeptide P_1 dans lequel la liaison s'établit entre le groupe carboxyle de la valine et le groupement aminé de l'alanine.

a) Quel est le principe du procédé ?

b) Combien y a-t-il d'atomes de carbone asymétriques dans ce dipeptide ?

3. Si la valine et l'alanine ont été synthétisées in vitro, on a obtenu pour chacun de ces acides α-aminés, le mélange racémique. Définir ce dernier.

Montrer que le dipeptide P_1 précédent existe sous quatre configurations différentes.

Friedrich Wöhler (1800 – 1882)

Chimiste allemand

Il est principalement connu pour avoir synthétiser l'urée en 1828 et ainsi demontré que les composés organiques obéissaient aux mêmes lois que les compsés inorganiques.

Classification periodique des elements

colonnes

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 1 H Hydrogène 1,0																	1 4 He Hélium 4,0
2	3 7 Li Lithium 6,9	4 9 Be Béryllium 9,0											5 11 B Bore 10,8	6 12 C Carbone 12,0	7 14 N Azote 14,0	8 16 O Oxygène 16,0	9 19 F Fluor 19,0	10 20 Ne Néon 20,2
3	11 23 Na Sodium 23,0	12 24 Mg Magnésium 24,3											13 27 Al Aluminium 27,0	14 28 Si Silicium 28,1	15 31 P Phosphore 31,0	16 32 S Soufre 32,1	17 35 Cl Chlore 35,5	18 40 Ar Argon 39,9
4	19 39 K Potassium 39,1	20 40 Ca Calcium 40,1	21 45 Sc Scandium 45,0	22 48 Ti Titane 47,9	23 51 V Vanadium 50,9	24 52 Cr Chrome 52,0	25 55 Mn Manganèse 54,9	26 56 Fe Fer 55,8	27 59 Co Cobalt 58,9	28 58 Ni Nickel 58,7	29 63 Cu Cuivre 63,5	30 64 Zn Zinc 65,4	31 69 Ga Gallium 69,7	32 74 Ge Germanium 72,6	33 75 As Arsenic 74,9	34 80 Se Sélénium 79,0	35 79 Br Brome 79,9	36 84 Kr Krypton 83,8
5	37 85 Rb Rubidium 85,5	38 88 Sr Strontium 87,6	39 89 Y Yttrium 88,9	40 90 Zr Zirconium 91,2	41 93 Nb Niobium 92,9	42 98 Mo Molybdène 95,9	43 98 Tc Technétium 98,9	44 102 Ru Ruthénium 101,1	45 103 Rh Rhodium 102,9	46 106 Pd Palladium 106,4	47 107 Ag Argent 107,9	48 114 Cd Cadmium 112,4	49 115 In Indium 114,8	50 120 Sn Étain 118,7	51 121 Sb Antimoine 121,7	52 130 Te Tellure 127,6	53 127 I Iode 126,9	54 129 Xe Xénon 131,3
6	55 133 Cs Césium 132,9	56 138 Ba Baryum 137,3	L	72 180 Hf Hafnium 178,5	73 181 Ta Tantale 180,9	74 184 W Tungstène 183,9	75 187 Re Rhénium 186,2	76 192 Os Osmium 190,2	77 193 Ir Iridium 192,2	78 195 Pt Platine 195,1	79 197 Au Or 197,0	80 202 Hg Mercure 200,6	81 205 Tl Thallium 204,4	82 208 Pb Plomb 207,2	83 209 Bi Bismuth 209,0	84 210 Po Polonium ≈ 209	85 210 At Astate ≈ 210	86 222 Rn Radon ≈ 222
7	87 223 Fr Francium ≈ 223	88 226 Ra Radium ≈ 226	A	104 261 Rf Rutherfordium ≈ 267	105 262 Db Dubnium ≈ 268	106 266 Sg Seaborgium ≈ 269	107 264 Bh Bohrium ≈ 270	108 277 Hs Hassium ≈ 277	109 268 Mt Meitnérium ≈ 278	110 271 Ds Darmstadtium ≈ 281	111 272 Rg Roentgenium ≈ 282	112 285 Cn Copernicium ≈ 285	113 284 Nh Nihonium ≈ 286	114 289 Fl Flévorium ≈ 289	115 288 Mc Moscovium ≈ 289	116 292 Lv Livermorium ≈ 293	117 23 Ts Tennessine ≈ 294	118 294 Og Oganesson ≈ 294

57 139 La Lanthane 138,9	58 140 Ce Cérium 140,1	59 141 Pr Praséodyme 140,9	60 142 Nd Néodyme 144,2	61 146 Pm Prométhium ≈ 145	62 152 Sm Samarium 150,4	63 153 Eu Europium 152,0	64 158 Gd Gadolinium 157,2	65 159 Tb Terbium 158,9	66 164 Dy Dysprosium 162,5	67 165 Ho Holmium 164,9	68 166 Er Erbium 167,3	69 169 Tm Thulium 168,9	70 174 Yb Ytterbium 173,0	71 175 Lu Lutétium 175,0

89 227 Ac Actinium	90 232 Th Thorium	91 231 Pa Protactinium	92 238 U Uranium	93 237 Np Neptunium	94 244 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 257 Fm Fermium	101 258 Md Mendélévium	102 259 No Nobélium	103 260 Lr Lawrencium

périodes

Tome-2 : Cinétique Chimique & Chimie Organique

Édition 2020

Collection M.Mouna C (+224) 628 17 92 98 §I.Kandja T. & Ismael S.(Izmo)§

Edition M. Mouna C Vp 2020
Toute reproduction est interdite même partielle

TOUTE LA COLLECTION M. MOUNA C

CHIMIE Terminales SM & SE
Tome 1 : Acides et bases en solution aqueuse - pH

CHIMIE Terminales SM & SE
Tome 2 : Cinétique chimique et Chimie Organique

CHIMIE 12ieme Année SM & SE
Tome 1 ; Chimie Organique et Chaleur des réactions et de changement d'etat

CHIMIE 12ieme Année SM & SE
Tome 2 : Oxydoreduction et Engrais

CHIMIE Terminales
Series Scientifiques
BAC INTERNATIONAL

Edition M. Mouna C
Tel: (+224) 628 179 291 / 656 823 434 / 666 328 150
Email: mmounac@gmail.com

Collection M. Mouna C.

L. Disig

adidas
DEUTSCHER
FUSSBALL-BUND